

И.А.ТЮЛЬКОВ, О.В. АРХАНГЕЛЬСКАЯ
М.В. ПАВЛОВА

**Система подготовки
к олимпиадам по химии**

Лекции 5–8

Москва
**Педагогический университет
«Первое сентября»**
2009

*Игорь Александрович Тюльков,
Ольга Валентиновна Архангельская,
Мария Вячеславовна Павлова*

Материалы курса «Система подготовки к олимпиадам по химии» : лекции 5–8. – М. : Педагогический университет «Первое сентября», 2009. – 96 с.

Учебно-методическое пособие

Редактор *О.Г. Блохина*
Компьютерная верстка *Д.В. Кардановская*

Подписано в печать 17.06.2009.
Формат 60×90/16. Гарнитура «Times New Roman».
Печать офсетная. Печ. л. 6,0
Тираж 200 экз. Заказ №
Педагогический университет «Первое сентября»,
ул. Киевская, д. 24, Москва, 121165
<http://edu.1september.ru>

© И.А. Тюльков, 2008
© О.В. Архангельская, 2008
© М.В. Павлова, 2008

© Педагогический университет «Первое сентября», 2008

Учебный план

№ бр.	Название лекции
1	Лекция № 1. Основные цели и задачи олимпиадного движения в контексте современного образования в России. <i>История химического олимпиадного движения в России. Система химических олимпиад и творческих конкурсов в России. Роль химических олимпиад в образовании и науке.</i> (Тюльков И.А., Архангельская О.В.)
1	Лекция № 2. Методика подготовки и проведения олимпиад различного уровня. <i>Организация химических олимпиад: от простого к сложному. Подготовительная, основная и заключительная стадии организации олимпиад. Система действующих лиц олимпиады, их роль.</i> (Тюльков И.А., Архангельская О.В.)
1	Лекция № 3. Концептуальная основа содержания олимпиадных задач. <i>Примерная программа содержания различных этапов химических олимпиад: жесткие границы или ориентиры для подготовки? Классификация олимпиадных задач. Задачи химических олимпиад: от этапа к этапу, от тура к туру.</i> (Тюльков И.А., Архангельская О.В.) Контрольная работа № 1
1	Лекция № 4. Методика решения задач, включающих «цепочку» превращений. <i>Классификация задач со схемами превращений. Тактика и стратегия решения олимпиадных задач с «цепочками».</i> (Тюльков И.А., Архангельская О.В., Павлова М.В.)
2	Лекция № 5. Методика решения задач по физической химии (1). <i>Задачи по термодинамике. Задачи с использованием понятий «энтропия» и «энергия Гиббса».</i> (Тюльков И.А., Архангельская О.В., Павлова М.В.)
2	Лекция № 6. Методика решения задач по физической химии (2). <i>Задачи на химическое равновесие. Задачи по кинетике.</i> (Тюльков И.А., Архангельская О.В., Павлова М.В.) Контрольная работа № 2
2	Лекция № 7. Методические подходы к выполнению экспериментальных задач. <i>Классификация задач экспериментального тура. Практические навыки, необходимые для успешного выполнения экспериментальных задач.</i> (Тюльков И.А., Архангельская О.В., Павлова М.В.)
2	Лекция № 8. Методические принципы подготовки школьников к олимпиадам. <i>Использование современных педагогических технологий при подготовке к олимпиадам различного уровня. Тактика и стратегия подготовки и участия в олимпиадах. Организационно-методическая работа учителя-наставника. Методические подходы к составлению олимпиадных задач. Олимпиады как средство повышения квалификации педагогов-наставников. Роль интернет-общения и средств массовой информации в обмене педагогическим опытом.</i> (Тюльков И.А., Архангельская О.В., Павлова М.В.) Итоговая работа

Лекция № 5

Методика решения задач по физической химии (1)

Задачи по термохимии

Любая химическая реакция сопровождается поглощением или выделением энергии (ΔE), эту энергию принято называть «тепловой эффект реакции». В упрощенном виде можно представить, что изменение энергии происходит вследствие того, что в ходе химической реакции рвутся химические связи в исходных веществах (при этом энергия поглощается) и образуются новые химические связи в продуктах реакции (при этом энергия выделяется во внешнюю среду). В случае, если энергия, затраченная на разрыв химических связей, больше энергии, выделяемой при образовании новых химических связей, реакция протекает с поглощением энергии. В обратном случае – с выделением энергии.

Энергия, сопровождающая химические реакции, может принимать различные формы. В таблице (табл. 1) приведены некоторые примеры реакций, идущих с выделением энергии.

Таблица 1

Виды выделяемой энергии*

Уравнение химической реакции	Вид энергии
$\text{NaOH (р-р)} + \text{HCl (р-р)} = \text{NaCl (р-р)} + \text{H}_2\text{O (ж.)}$	Тепловая
$\text{Mg (тв.)} + 1/2\text{O}_2 (\text{г.}) = \text{MgO (тв.)}$	Тепловая и световая
$\text{NH}_3 (\text{г.}) + \text{HCl (г.)} = \text{NH}_4\text{Cl (тв.)}$	Тепловая и механическая (происходит уменьшение объема реакционной системы: из двух газообразных веществ получается твердое вещество), окружающая среда совершает работу над системой

* Здесь и далее приняты следующие обозначения: тв. – твердое состояние, ж. – жидкость, г. – газ, р-р – раствор, ат. – атомарное состояние, гр. – графит, алм. – алмаз, ромб. – ромбическая модификация.

Уравнение химической реакции	Вид энергии
$\text{Zn (тв.)} + 2\text{HCl (р-р)} =$ $= \text{ZnCl}_2 \text{ (р-р)} + \text{H}_2 \text{ (г.)}$	Тепловая и механическая (происходит увеличение объема системы, т.к. выделяется газообразное вещество), система совершает работу над окружающей средой
$\overset{0}{\text{Zn}} \text{ (тв.)} + \overset{+2}{\text{Cu}} \text{ (р-р)} =$ $= \overset{+2}{\text{Zn}} \text{ (р-р)} + \overset{0}{\text{Cu}} \text{ (тв.)}$	Электрическая и тепловая

Реакция, сопровождающаяся выделением теплоты в окружающую среду, называется **экзотермической** реакцией. Реакция, сопровождающаяся поглощением теплоты из окружающей среды, называется **эндотермической** реакцией.

В качестве основной единицы измерения теплоты в международной системе единиц (СИ) установлен джоуль (Дж). В старых работах в качестве единицы измерения встречается также калория, равная 4,184 Дж. В настоящее время она сохраняется как внесистемная единица для сравнения результатов современных работ с экспериментальными и справочными данными, накопленными за сотни лет.

Уравнение химической реакции, в котором указан энергетический (обычно тепловой) эффект реакции на определенное количество какого-либо вещества (а также другие факторы, от которых зависит этот эффект), называется **термохимическим уравнением реакции**.

Наука, изучающая тепловые эффекты химических реакций, называется **термохимией**. Тепловой эффект химической реакции – выделившаяся или поглотившаяся в ходе химической реакции энергия в виде теплоты (или механической работы, также превращающейся в конечном счете в тепловую энергию).

Тепловой эффект реакции, измеренный при постоянном давлении, обозначается как Q_p , (*термохимическое* обозначение) или $\Delta H_{p\text{-ции}}$ (*энтальпия реакции – термодинамическое* обозначение).

$$Q_p = -\Delta H_{p\text{-ции}}$$

Теплота реакции равна энтальпии этой реакции, взятой с обратным знаком.

В дальнейшем мы будем пользоваться обозначением Q вместо Q_p , т.к. рассматриваться будут только реакции, идущие при постоянном давлении.

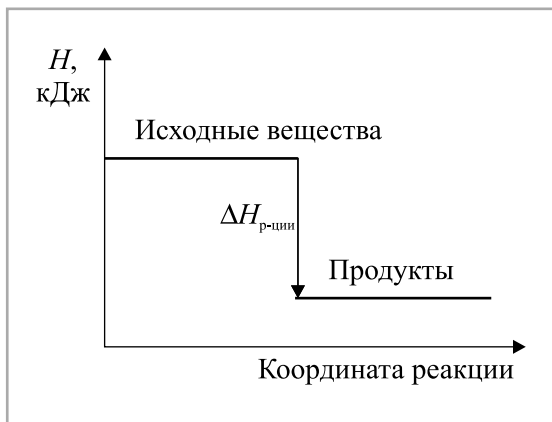


Рис. 1. Энтальпия системы уменьшается, энергия уходит из системы во внешнюю среду, $\Delta H_{\text{р-ции}} < 0$

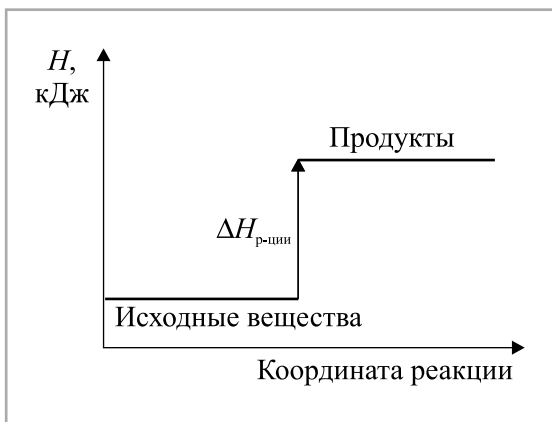
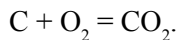


Рис. 2. Энтальпия системы увеличивается, система забирает энергию из внешней среды, $\Delta H_{\text{р-ции}} > 0$

В экзотермической реакции происходит выделение теплоты из системы в окружающую среду (рис. 1):

$$Q > 0, \Delta H_{\text{р-ции}} < 0.$$

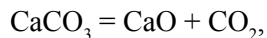
Например, горение угля:



В эндотермической реакции происходит поглощение теплоты системой из окружающей среды (рис. 2):

$$Q < 0, \Delta H_{\text{р-ции}} > 0.$$

К эндотермическим реакциям относятся некоторые реакции разложения, например:



все реакции взаимодействия азота с кислородом и т.п.

Факторы, влияющие на тепловой эффект химической реакции:

- 1) природа реагирующих веществ;
- 2) количество реагирующих веществ;
- 3) агрегатные состояния веществ;
- 4) аллотропные или полиморфные модификации веществ.

Первые два фактора, на наш взгляд, очевидны. Влияние агрегатного состояния и аллотропных модификаций проиллюстрируем следующими примерами.

1) Получение из простых веществ соединения с формулой H_2O в разных агрегатных состояниях (рис. 3).

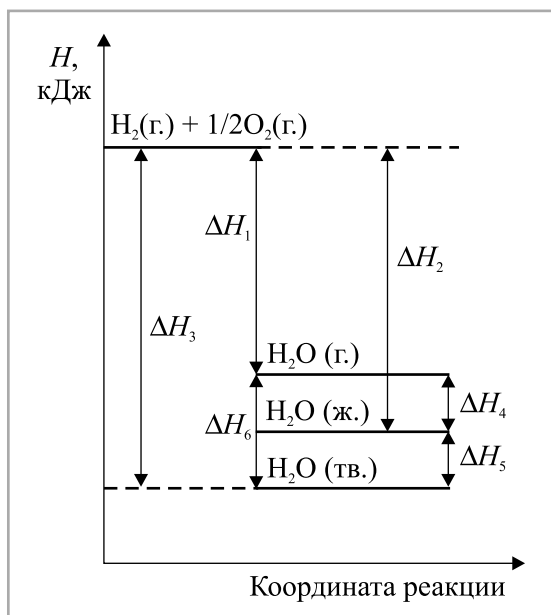
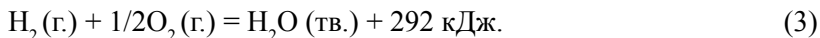
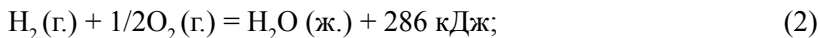
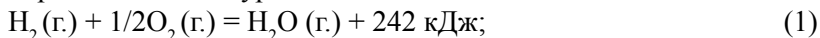


Рис. 3. Энергетическая диаграмма получения воды из простых веществ:

ΔH_1 – энтальпия реакции образования воды в газообразном состоянии; ΔH_2 – энтальпия реакции образования жидкой воды; ΔH_3 – энтальпия реакции образования воды в кристаллическом состоянии; ΔH_4 – энтальпия испарения (конденсации) воды; ΔH_5 – энтальпия плавления (кристаллизации) воды; ΔH_6 – энтальпия сублимации льда

Термохимические уравнения:



Приведенные данные наглядно показывают влияние агрегатного состояния на тепловой эффект реакции:

$$Q_1 < Q_2 < Q_3.$$

2) Горение графита и алмаза, в результате которых получается одно и то же вещество – углекислый газ (рис. 4).

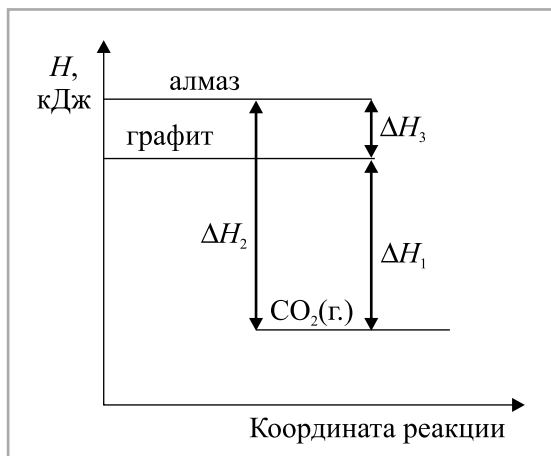
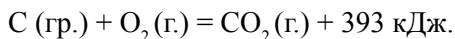
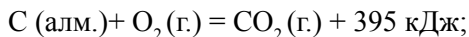


Рис. 4. Энергетическая диаграмма горения графита и алмаза:

ΔH_1 – энтальпия образования $\text{CO}_2(\text{г.})$, численно равная энтальпии сгорания графита; ΔH_2 – энтальпия сгорания алмаза (не равная энтальпии образования $\text{CO}_2(\text{г.})$, т.к. стандартным состоянием углерода является не алмаз, а графит); ΔH_3 – энтальпия фазового перехода графит–алмаз

Термохимические уравнения:



Далее мы будем пользоваться только термином «энтальпия». Напомним еще раз, что $-\Delta H_{\text{р-ции}} = Q$.

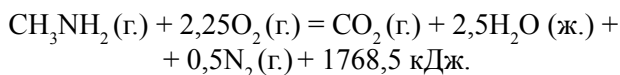
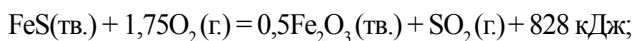
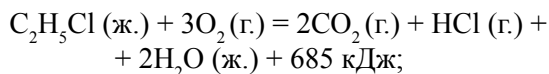
Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$) – энтальпия реакции образования 1 моль вещества из простых веществ в стандартном состоянии при стандартных условиях (давление 101 325 Па, температура 298 К). Все вещества находятся в наиболее устойчивом при стандартных условиях состоянии. Например, для кислорода, водорода, азота таким устойчивым состоянием является газообразное, для углерода – графит, для серы – ромбическая модификация, для воды – жидкое состояние, для большинства солей – твердое кристаллическое состояние и т.д.

Энтальпия образования простого вещества в стандартном состоянии при стандартных условиях равна нулю.

Если $\Delta H_{\text{обр}}$ вещества меньше нуля, это означает, что при образовании этого вещества энергия выделялась. Следовательно, для разрушения данного соединения энергию необходимо затратить. Чем больше энергии выделилось при образовании вещества, тем оно, как правило, более термодинамически устойчиво.

Энтальпии образования многих веществ даны в специальных справочниках.

Стандартная энтальпия сгорания вещества – энтальпия реакции сгорания ($\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}$) 1 моль вещества в газообразном кислороде при $p(\text{O}_2) = 1$ бар. Теплота сгорания углеводорода, если не оговорено особо, отвечает окислению углерода до CO_2 (г.), водорода до H_2O (ж.). Для остальных веществ в каждом случае принято указывать образующиеся продукты. Например, можно записать следующие термохимические уравнения:



Еще раз подчеркнем, что энтальпии сгорания метанола, хлорэтана, сульфида железа(II) и метиламина равны -726 , -685 , -828 , $-1768,5$ кДж соответственно.

Обычно школьники и даже студенты с большим трудом усваивают определения энтальпий образования и сгорания веществ. Для снятия этого барьера полезно обратиться к алгоритму построения определения. Например, при определении *стандартной энтальпии образования вещества* следует ответить на следующие наводящие вопросы.

1) Энтальпия какой реакции?

(Химической реакции образования.)

2) Какое количество вещества должно образоваться в ходе этой реакции?

(1 моль.)

3) Из чего образуется это вещество?

(Из простых веществ.)

4) В каком состоянии должны быть взяты исходные вещества?

(В стандартных состояниях.)

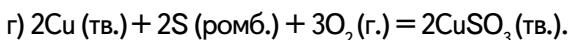
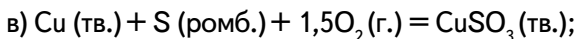
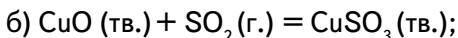
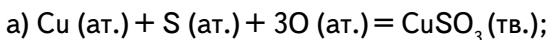
5) В каких условиях должна протекать реакция?

(В стандартных условиях.)

Последовательные ответы на поставленные вопросы складываются в определение. Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta H_{\text{обр}}$) – энтальпия химической реакции образования 1 моль вещества из простых веществ, взятых в стандартных состояниях при стандартных условиях. Аналогично «строятся» определения энтальпии реакций сгорания вещества, фазового или аллотропного перехода, образования химической связи и др.

Задача 1.

Выберите уравнение реакции, энтальпия которой будет равна стандартной энтальпии образования сульфата меди(II) (CuSO_3):



Ответ обоснуйте.

Р е ш е н и е

Стандартной энтальпией образования сульфита меди(II) (CuSO_3) по определению является энтальпия реакции в). Уравнение реакции а) не подходит, т.к. атомарное состояние не является наиболее устойчивым при стандартных условиях. Уравнение реакции б) не подходит, т.к. оксиды не являются простыми веществами. Уравнение реакции г) не подходит, т.к. образуются 2 моль сульфита меди.

Ответ. Вариант в).

Задача 2.

Используя алгоритм построения определения, напишите уравнение химической реакции, энтальпия которой равна энтальпии образования гидроксида алюминия.

Р е ш е н и е

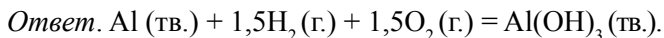
Оформим решение этой задачи в виде таблицы (табл. 2).

Таблица 2

Ступени написания уравнения реакции, согласно алгоритму

Шаги алгоритма	Конкретизация	Ступени написания уравнения реакции
Энтальпия какой реакции? Какое количество вещества образовалось?	Реакция образования 1 моль гидроксида алюминия	$\rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$
Из чего образуется это вещество?	Из алюминия, водорода и кислорода	$\text{Al} + \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$
В каком состоянии исходные вещества? В каких условиях протекает реакция?	Взятых в стандартном состоянии при стандартных условиях, т.е. алюминий в твердом, кислород и водород – в газообразном	$\text{Al} (\text{тв.}) + \text{H}_2 (\text{г.}) + \text{O}_2 (\text{г.}) \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 (\text{тв.})$

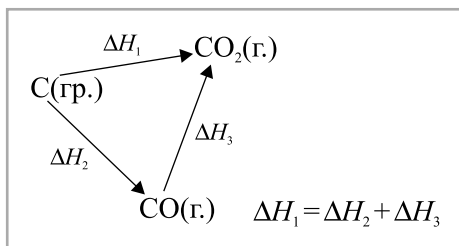
Для завершения написания уравнения необходимо расставить коэффициенты.



Ниже приведены (табл. 3) другие примеры уравнений химических реакций, энтальпии которых соответствуют $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ различных веществ.

Энтальпию химической реакции можно определить экспериментально или рассчитать исходя из закона Гесса (и следствий из него).

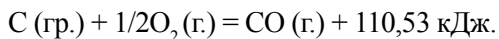
Закон Гесса: энтальпия химической реакции зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от ее промежуточных состояний (т.е. от пути, по которому протекает реакция):



Для вычисления энтальпий реакций, в том числе практически неосуществимых, составляют систему термохимических уравнений. Систему термохимических уравнений можно решать, оперируя формулами веществ, находящихся в идентичных состояниях, как обычными членами математических уравнений. Так, расчет стандартной теплоты образования CO при 298 К сводится к решению следующей системы:

$$\begin{cases} \text{C(гp.)} + \text{O}_2(\text{г.}) = \text{CO}_2(\text{г.}) + 393,51 \text{ кДж;} \\ \text{CO(г.)} + 1/2\text{O}_2(\text{г.}) = \text{CO}_2(\text{г.}) + 282,98 \text{ кДж.} \end{cases}$$

Вычитая второе уравнение из первого, получаем:



$$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{CO (г.)}) = -110,53 \text{ кДж/моль.}$$

Теплоту образования оксида углерода(II) практически невозможно измерить точно, т.к. при горении графита в продуктах реакции будет смесь CO и CO₂. Закон Гесса очень важен, потому что позволяет рассчитать тепловой эффект реакции, который невозможно или очень сложно измерить экспериментально.

Таблица 3

Энтальпии образования некоторых веществ

Вещество	Химическая реакция	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$, кДж/моль
H ₂ SO ₄ (ж.)	H ₂ (г.) + S (ромб.) + 2O ₂ (г.) = H ₂ SO ₄ (ж.)	-814,2
ZnCO ₃ (тв.)	Zn (тв.) + C (гр.) + 1,5O ₂ (г.) = ZnCO ₃ (тв.)	-818
Br ₂ (ж.)	Br ₂ (ж.) = Br ₂ (ж.)	0
Br ₂ (г.)	Br ₂ (ж.) = Br ₂ (г.)	30,9
Br (ат.)	0,5Br ₂ (ж.) = Br (ат.)	111,8

Закон Гесса – основной закон термохимии; с его помощью можно вычислить энтальпию реакции без непосредственного измерения калориметрическими методами. Закон установлен опытным путем Г.И.Гессом в 1840 г.

Следствия из закона Гесса.

1) Энтальпия химической реакции равна разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ с учетом соответствующих коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum \Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (\text{прод.}) - \sum \Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (\text{исх. в-в}).$$

Например, для реакции:



энтальпия равна:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (\text{D}) + 4 \Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (\text{E}) - 2 \Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (\text{A}) - \\ - \Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (\text{B}) - 3 \Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (\text{C}).$$

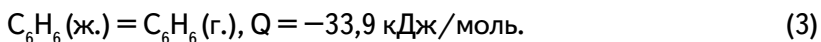
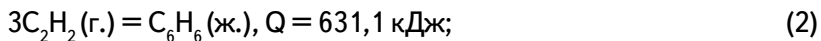
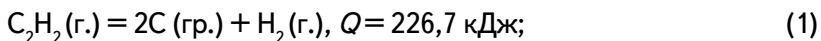
2) Энтальпия химической реакции равна разности между суммой энтальпий сгорания исходных веществ и суммой энтальпий сгорания продуктов реакции с учетом соответствующих коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum \Delta H_{\text{сгор}} (\text{исх. в-в}) - \sum \Delta H_{\text{сгор}} (\text{прод.}).$$

3) Энтальпия прямой реакции равна энтальпии обратной реакции, взятой с противоположным знаком.

Задача 3. (МГУ, факультет почвоведения, Олимпиада «Абитуриент-2002».)

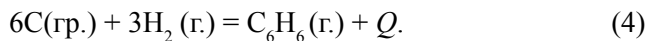
Известны тепловые эффекты следующих реакций:



Рассчитайте теплоту образования газообразного бензола из графита и водорода.

Р е ш е н и е

Теплота образования вещества равна тепловому эффекту реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ в стандартных состояниях. Следовательно, необходимо найти тепловой эффект реакции:



Согласно закону Гесса тепловой эффект реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов и не зависит

от пути перехода, что позволяет оперировать термодимическими уравнениями как алгебраическими выражениями, т.е. путем комбинации уравнений реакций с известными тепловыми эффектами можно вычислить неизвестный тепловой эффект.

Уравнение (4) можно получить путем алгебраического сложения уравнений, представленных в условии, почленно умножив их на определенные числа.

Поскольку алгебраические операции с термодимическими уравнениями вызывают, как правило, затруднения у учащихся, остановимся на этом более подробно.

Для того чтобы подобрать множители к термодимическим уравнениям (1)–(3) с известными тепловыми эффектами, следует сопоставить их с уравнением (4). Необходимо добиться того, чтобы в левой части уравнения (4) было 6 моль графита. Для этого уравнение (1) почленно умножим на коэффициент -3 . Множители для уравнений (2) и (3) равны 1, т.к. в каждом из них, как и в уравнении (4), фигурирует 1 моль бензола (и газообразного, и жидкого). Коэффициенты перед C_6H_6 (ж.) в уравнениях (2) и (3) равны, что позволит сократить это слагаемое в суммарном уравнении.

Таким образом, получаем:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_2H_2 (г.) = 2C (гр.) + H_2 (г.) + 226,7 \text{ кДж}, \\ 3C_2H_2 (г.) = C_6H_6 (ж.) + 631,1 \text{ кДж}, \\ C_6H_6 (ж.) = C_6H_6 (г.) - 33,9 \text{ кДж}, \end{array} \right. \begin{array}{l} -3 \\ 1 \\ 1 \end{array}$$

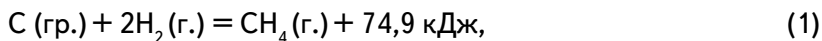
$$6C (гр.) + 3H_2 (г.) = C_6H_6 (г.) + Q;$$

$$Q = 226,7 \cdot (-3) + 631,1 - 33,9 = -82,9 \text{ кДж/моль.}$$

$$\text{Ответ. } Q_{\text{обр}}(C_6H_6) = -82,9 \text{ кДж/моль.}$$

Задача 4.

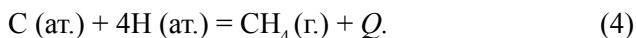
Рассчитайте энергию связи C–H в CH_4 , используя следующие термодимические уравнения:



Р е ш е н и е

Энергия связи – энергия (теплота), которая выделяется при образовании данной связи или требуется для ее разрыва. В многоатомной молекуле (CH_4 , NH_3 , H_2O и т.д.) энергия связи может быть определена формально как частное от деления теплоты реакции образования 1 моль вещества (из атомов) на число связей.

В соответствии с приведенными выше рассуждениями составим термохимическое уравнение образования CH_4 из атомов:

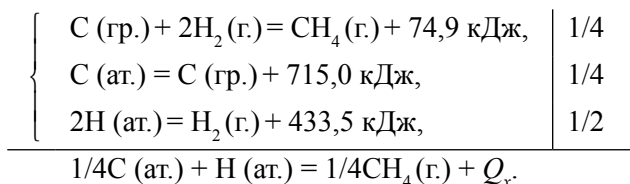


Поскольку в одной молекуле CH_4 содержится четыре связи С–Н, то уравнение (4) необходимо разделить почленно на четыре:



Величина Q_x в уравнении (5) – это и есть энергия связи С–Н.

Для нахождения теплового эффекта Q_x воспользуемся законом Гесса.



Сократив подобные члены и произведя арифметические расчеты, получим:



Ответ. Энергия связи С–Н в метане составляет 414,325 кДж/моль.

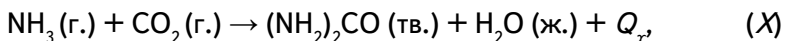
Задача 5. (Региональный (III) этап 2002 г., 10-й класс.)

Теплота образования химического соединения – это тепловой эффект химической реакции образования 1 моль этого вещества

из простых веществ, взятых в наиболее устойчивом состоянии при давлении $1,01 \cdot 10^5$ Па и температуре 25°C .

1. Исходя из этого определения, напишите термохимические уравнения реакций, тепловой эффект которых будет равен теплоте образования газообразного аммиака [$Q_{\text{обр}}(\text{NH}_3(\text{г.}))$], углекислого газа [$Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2(\text{г.}))$], жидкой воды [$Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}))$] и мочевины [$Q_{\text{обр}}(\text{NH}_2\text{—CO—NH}_2(\text{тв.}))$].

2. На основании этих уравнений выведите формулу расчета Q_x реакции (X):



через теплоты образования участвующих в реакции веществ.

3. Следствием из какого закона является выведенная вами формула?

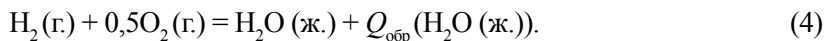
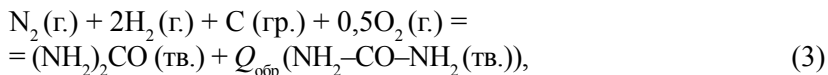
4. Рассчитайте тепловой эффект реакции (X), исходя из данных таблицы:

Вещество	$\text{NH}_3(\text{г.})$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{тв.})$	$\text{CO}_2(\text{г.})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$
$Q_{\text{обр}}$ кДж/моль	46,2	333,2	393,5	285,8

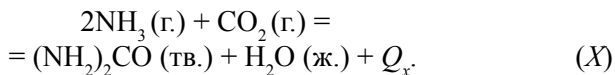
5. Какое количество теплоты выделится при образовании мочевины (уравнение X), если исходные объемы аммиака и углекислого газа (н. у.) равны соответственно 8,96 и 17,38 л? Выход в реакции считать за 100%.

Р е ш е н и е

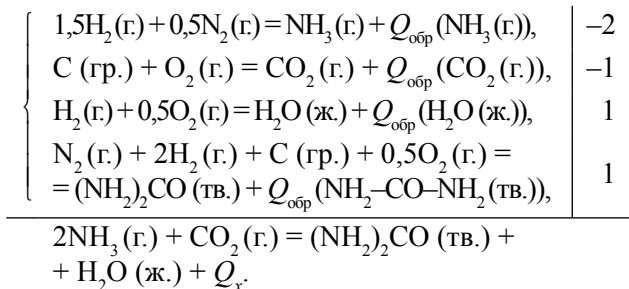
1. Запишем термохимические уравнения, тепловые эффекты которых равны соответствующим теплотам образования:



2. Термохимическое уравнение, тепловой эффект которого надо определить:



Уравнение (X) получим, сложив уравнения (3) и (4) и вычтя из этой суммы уравнение (2) и удвоенное уравнение (1):



Отсюда

$$Q_x = Q_{\text{обр}}(\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2(\text{тв.})) + Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})) - Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2(\text{г.})) - 2Q_{\text{обр}}(\text{NH}_3(\text{г.})).$$

3. Это следствие из закона Гесса (определение теплового эффекта реакции через теплоты образования участвующих в реакции веществ).

$$4. Q_x = 333,2 + 285,8 - 393,5 - 2 \cdot 46,2 = 133,1 \text{ кДж.}$$

$$5. \nu(\text{NH}_3) = 8,96/22,4 = 0,4 \text{ моль;} \\ \nu(\text{CO}_2) = 17,38/22,4 = 0,77 \text{ моль.}$$

Очевидно, что CO_2 дан в избытке, следовательно, расчет надо проводить исходя из количества аммиака.

При взаимодействии веществ, данных в условии задачи, выделится

$$\frac{133,1 \cdot 8,96}{44,8} = 26,62 \text{ кДж.}$$

Задача 6. (Региональный (III) этап 2004 г., 10-й класс.)

Для устойчивого горения пиротехнической смеси ($\text{KClO}_3 + \text{C}$) без доступа воздуха необходимо, чтобы на 1 г этой смеси исходных веществ выделялось не менее 1,5 кДж теплоты.

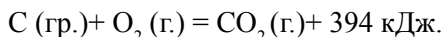
Энтальпия сгорания угля равна -394 кДж/моль.

Энтальпия реакции: $\text{KClO}_3 = \text{KCl} + 1,5\text{O}_2$ равна -48 кДж/моль KClO_3 .

Вычислите минимальную массу (г) угля (допустимо считать его чистым углеродом), которую нужно добавить к 100 г хлората калия для устойчивого горения смеси.

Решение

Термохимическое уравнение реакции горения угля:



При сгорании 1 моль (соответственно 12 г) углерода выделяется 394 кДж теплоты.

Пусть надо взять x г угля, тогда масса пиротехнической смеси будет составлять:

$$m = 100 + x.$$

При горении x г углерода выделяется $(394 \cdot x/12)$ кДж.

При разложении 100 г KClO_3 выделяется $(48 \cdot 100/122,5)$ кДж.

Отсюда следует, что при горении смеси массой $m = (100 + x)$ выделяется:

$$((394 \cdot x/12) + (48 \cdot 100/122,5)) \text{ кДж.}$$

По условию для устойчивого горения необходимо, чтобы на 1 г смеси выделялось не менее 1,5 кДж. Из получившегося уравнения:

$$[(394 \cdot x/12) + (48 \cdot 100/122,5)]/(100 + x) = 1,5$$

находим, что $x = 3,54$ г.

Ответ. К 100 г хлората калия необходимо добавить 3,54 г угля.

Задача 7. (Региональный (III) этап 2002 г., 11-й класс.)

Теплотой сгорания вещества, в состав которого входят С, Н, N и О, называется тепловой эффект реакции сгорания 1 моль этого вещества в избытке кислорода до CO_2 (г.), H_2O (ж.) и N_2 (г.),

приведенных к начальным (в данном случае к стандартным) условиям эксперимента. Даны стандартные теплоты сгорания мочевины и аммиака: 631,9 кДж/моль и 382,5 кДж/моль соответственно.

1. Запишите термохимические уравнения, тепловые эффекты которых равны соответственно теплотам сгорания мочевины и аммиака.

2. Исходя из уравнений, полученных в п. 1, определите тепловой эффект реакции образования мочевины из аммиака и углекислого газа в расчете на 1 моль аммиака.

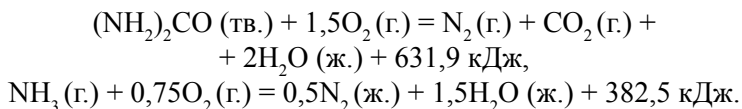
3. Вычислите значение стандартной теплоты образования мочевины, если теплоты сгорания водорода и графита равны соответственно 285,8 и 393,5 кДж/моль.

4. Вычислите тепловой эффект полного гидролиза мочевины.

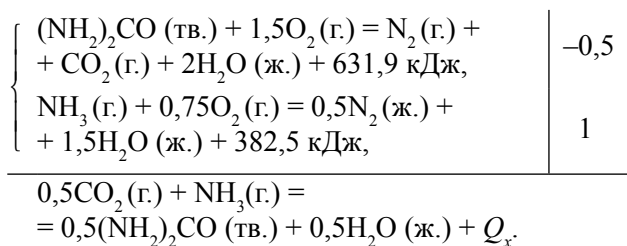
5. Напишите систематическое и еще одно тривиальное название мочевины. К какому классу соединений относится мочевина?

Р е ш е н и е

1. Исходя из определения теплоты сгорания, можно записать следующие термохимические уравнения реакций:



2. Термохимическое уравнение реакции образования мочевины из аммиака и углекислого газа в расчете на 1 моль аммиака получается комбинацией предыдущих уравнений с учетом коэффициентов:



Следовательно,

$$Q_x = (-0,5)631,9 + 382,5 = 66,55 \text{ кДж.}$$

Тепловой эффект реакции образования мочевины из 1 моль аммиака составляет 66,55 кДж.

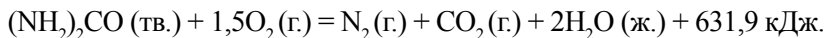
3. Термохимические уравнения реакций горения графита и водорода:



И в той, и в другой реакции из 1 моль исходного вещества образуется 1 моль продукта реакции. Следовательно, теплота сгорания графита численно равна теплоте образования оксида углерода(IV), а теплота сгорания водорода численно равна теплоте образования воды:

$$\begin{aligned} Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2 \text{ (г.)}) &= 393,5 \text{ кДж/моль,} \\ Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O (ж.)}) &= 285,8 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Воспользуемся уравнением сгорания мочевины:



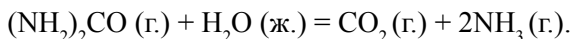
Следовательно,

$$Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2 \text{ (г.)}) + 2Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O (ж.)}) - Q_{\text{обр}}((\text{NH}_2)_2\text{CO (тв.)}) = 631,9 \text{ кДж.}$$

Откуда

$$Q_{\text{обр}}((\text{NH}_2)_2\text{CO (тв.)}) = 393,5 + 2 \cdot 285,8 - 631,9 = 333,2 \text{ кДж/моль.}$$

4. Уравнение реакции гидролиза мочевины:



Этот процесс является обратным процессу синтеза мочевины, поэтому для вычисления его теплового эффекта можно воспользоваться данными, полученными при ответе на вопрос 2. Поскольку в процессе гидролиза получается 2 моль аммиака, то вычисленный в ответе на вопрос 2 тепловой эффект надо умножить на два и взять с обратным знаком: $-133,1$ кДж.

5. Карбамид, диамид угольной кислоты. Класс соединения: амид.

Задача 8. (Региональный (III) этап 2003 г., 11-й класс.)

Ниже приведены данные о процессах.

Процесс	Энергетический эффект
Образование 36 г H_2O (г.) из простых веществ	Выделяется 484 кДж
Полное сгорание 18 г CH_3COOH (ж.) до CO_2 (г.) и H_2O (ж.)	Выделяется 268,2 кДж
Полное сгорание 18,4 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ж.) до CO_2 (г.) и H_2O (ж.)	Выделяется 558,8 кДж
Образование 52,8 г $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (ж.) в ходе реакции этерификации	Выделяется 3 кДж
Испарение 9 г H_2O (ж.)	Поглощается 22 кДж

1. На основании приведенных данных напишите термохимические уравнения, тепловые эффекты которых соответствуют:

- стандартной теплоте образования H_2O (г.);
- стандартной теплоте сгорания CH_3COOH (ж.);
- стандартной теплоте сгорания $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ж.);
- тепловому эффекту реакции этерификации (в расчете на 1 моль эфира).

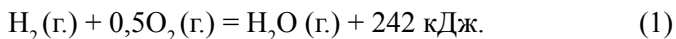
2. Рассчитайте тепловой эффект реакции этилового эфира уксусной кислоты с водородом на палладиевом катализаторе (в расчете на 1 моль эфира).

Р е ш е н и е

1. Стандартные теплоты образования относятся к количеству образуемого вещества, равному одному молю.

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{36}{18} = 2 \text{ моль},$$

следовательно, для написания требуемого термохимического уравнения количество выделившейся в реакции теплоты надо разделить на два:

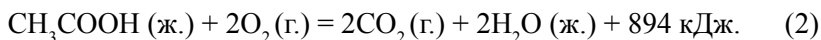


Стандартная теплота сгорания – тепловой эффект сгорания в кислороде 1 моль вещества до $\text{CO}_2(\text{г.})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ (а также $\text{N}_2(\text{г.})$, $\text{SO}_2(\text{г.})$ и т.д.).

$$\nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{18}{60} = 0,3 \text{ моль},$$

следовательно,

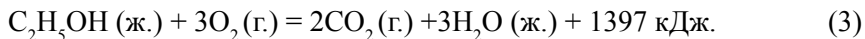
$$Q_{\text{сгор}}(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{ж.}) = \frac{268,2}{0,3} = 894 \text{ кДж/моль};$$



$$\nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{18,4}{46} = 0,4 \text{ моль},$$

следовательно,

$$Q_{\text{сгор}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{ж.}) = \frac{558,8}{0,4} = 1397 \text{ кДж/моль};$$



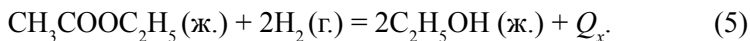
$$\nu(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = \frac{52,8}{88} = 0,6 \text{ моль},$$

следовательно,

$$Q = \frac{3}{0,6} = 5 \text{ кДж/моль};$$



2. Взаимодействие эфира с водородом на палладиевом катализаторе:

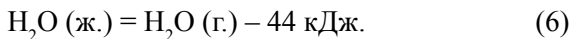


Для вычисления неизвестного теплового эффекта воспользуемся законом Гесса. Пользуясь термохимическими уравнениями как алгебраическими выражениями, необходимо так скомбинировать уравнения (1)–(4), чтобы получить уравнение (5). При этом после данной комбинации должны остаться только слагаемые уравнения (5). Из анализа термохимических уравнений (1)–(4) следует, что для вычисления теплового эффекта Q_x необходимо учесть тепловой эффект испарения воды, потому что оперировать формулами веществ как обычными членами математических уравнений можно только если эти вещества находятся в одинаковых состояниях.

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{9}{18} = 0,5 \text{ моль,}$$

следовательно,

$$Q_{\text{исп}} = \frac{22}{0,5} = 44 \text{ кДж/моль.}$$



Почленно складывая термохимические уравнения (1)–(4) и (6) с соответствующими коэффициентами, получим требуемый тепловой эффект Q_x :

$\text{H}_2 (\text{г.}) + 0,5\text{O}_2 (\text{г.}) = \text{H}_2\text{O} (\text{г.}) + 242 \text{ кДж,}$	2
$\text{CH}_3\text{COOH} (\text{ж.}) + 2\text{O}_2 (\text{г.}) = 2\text{CO}_2 (\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) + 894 \text{ кДж,}$	1
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{ж.}) + 3\text{O}_2 (\text{г.}) = 2\text{CO}_2 (\text{г.}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) + 1397 \text{ кДж,}$	-1
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{ж.}) + \text{CH}_3\text{COOH} (\text{ж.}) =$ $= \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 (\text{ж.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) + 5 \text{ кДж,}$	-1
$\text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) = \text{H}_2\text{O} (\text{г.}) - 44 \text{ кДж,}$	-2
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 (\text{ж.}) + 2\text{H}_2 (\text{г.}) = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{ж.}) + 64 \text{ кДж.}$	

Задачи с использованием понятий «энтропия» и «энергия Гиббса»

Термохимия является частью химической термодинамики, которая, в свою очередь, является разделом физической химии. К разделам физической химии относятся также химическое равновесие и химическая кинетика, о которых речь пойдет на следующей лекции.

С помощью химической термодинамики можно не только рассчитывать тепловые эффекты химических реакций, но и определять возможность самопроизвольного (т.е. идущего без внешнего воздействия) протекания химических процессов.

Уменьшение энтальпии изолированной системы способствует самопроизвольному протеканию процесса ($\Delta H_{\text{р-ции}} < 0$). Но если бы это было единственным фактором, самопроизвольно могли бы протекать только экзотермические реакции. На самом деле это не так. Значит, существует другой фактор, который способствует самопроизвольному протеканию реакции. Таким фактором является самопроизвольное стремление изолированной системы к увеличению «беспорядка». Мерой неупорядоченности системы является другая термодинамическая функция состояния системы, называемая **энтропией** (S). Энтропия имеет размерность Дж/(моль · К).

Самопроизвольному протеканию реакции способствует увеличение неупорядоченности системы, т.е. увеличение энтропии ($\Delta S_{\text{р-ции}} > 0$).

Энтропия системы увеличивается при:

1) плавлении и испарении, т.е.

$$S(\text{тв.}) < S(\text{ж.}) < S(\text{г.});$$

2) увеличении сложности кристаллической решетки, например $S(\text{C(гр.)}) > S(\text{C(алм.)})$;

3) повышении температуры;

4) понижении давления;

5) усложнении молекулы вещества, например $S(\text{O}_3) > S(\text{O}_2)$.

О возможности самопроизвольного протекания процесса в изолированной системе можно судить по знаку изменения в ходе процесса **энергии Гиббса** (G) – обобщенной функции, учитывающей энергетику и неупорядоченность системы:

$$\Delta G_{\text{р-ции}} = \Delta H_{\text{р-ции}} - T\Delta S_{\text{р-ции}},$$

где $\Delta S_{\text{р-ции}} = \sum S(\text{прод.}) - \sum S(\text{исх. в-в})$;

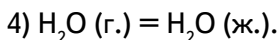
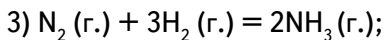
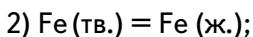
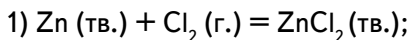
$$\Delta G_{\text{р-ции}} = \sum G_{\text{обр}}(\text{прод.}) - \sum G_{\text{обр}}(\text{исх. в-в});$$

$\Delta H_{\text{р-ции}}$ – энтальпия реакции, о которой мы говорили ранее;
 T – абсолютная температура (К).

Таким образом, условием возможности самопроизвольного протекания реакции является выполнение неравенства: $\Delta G_{\text{р-ции}} < 0$. При $\Delta G_{\text{р-ции}} > 0$ самопроизвольное протекание реакции невозможно ни при каких условиях. При $\Delta G_{\text{р-ции}} = 0$ система находится в термодинамическом равновесии.

Задача 9.

Не производя расчетов, попытайтесь предсказать знак изменения энтропии в процессах:



Р е ш е н и е

Представим решение этой задачи в виде таблицы (табл. 4).

Таблица 4

№ п/п	Уравнение реакции процесса	Знак $\Delta S_{\text{р-ции}}$	Обоснование
1	$\text{Zn (тв.)} + \text{Cl}_2 (\text{г.}) = \text{ZnCl}_2 (\text{тв.})$	< 0	Энтропия газообразных веществ выше, чем твердых. В результате реакции уменьшается количество газообразного вещества

Окончание табл. 4

№ п/п	Уравнение реакции процесса	Знак $\Delta S_{\text{р-ции}}$	Обоснование
2	$\text{Fe (тв.)} = \text{Fe (ж.)}$	> 0	В жидком состоянии степень неупорядоченности выше, чем в твердом
3	$\text{N}_2 (\text{г.}) + 3\text{H}_2 (\text{г.}) = 2\text{NH}_3 (\text{г.})$	< 0	Все реагенты являются газами, и их количество вещества уменьшается в ходе реакции
4	$\text{H}_2\text{O (г.)} = \text{H}_2\text{O (ж.)}$	< 0	В жидком состоянии степень неупорядоченности ниже, чем в газообразном

Задача 10.

Химический процесс может характеризоваться знаками $\Delta H_{\text{р-ции}}^{\circ}$ и $\Delta S_{\text{р-ции}}^{\circ}$, как это показано ниже.

Процесс	$\Delta H_{\text{р-ции}}^{\circ}$	$\Delta S_{\text{р-ции}}^{\circ}$
а	—	+
б	+	—
в	—	—
г	+	+

Какой из четырех процессов (а, б, в, г) может быть самопроизвольным:

- при любой температуре;
- в ограниченном интервале температур;
- не может быть самопроизвольным ни при каких температурах?

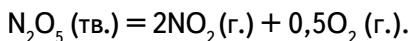
Р е ш е н и е

Самопроизвольному протеканию реакции способствует отрицательное значение изменения энтальпии и положительное изменение энтропии реакции. Следовательно, самопроизвольно будут протекать процессы:

- при любой температуре – в случае а;
- в ограниченном интервале температур – в случаях в и г.
- не может быть самопроизвольным ни при каких температурах – в случае б.

Задача 11.

Вычислите изменение свободной энергии при стандартных условиях в реакции разложения:



При каких температурах процесс протекает самопроизвольно? Изменением $\Delta H_{\text{р-ции}}^\circ$ и $\Delta S_{\text{р-ции}}^\circ$ в зависимости от температуры пренебречь.

Справочные данные:

Формула вещества	$\Delta H_{\text{обр}}^\circ$, кДж/моль	S, Дж/(моль·К)
$\text{NO}_2 (\text{г.})$	33,8	240,2
$\text{N}_2\text{O}_5 (\text{тв.})$	-42,68	178,24
$\text{O}_2 (\text{г.})$	0	205

Решение

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^\circ = 2 \cdot 33,8 - (-42,68) = 110,28 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_{\text{р-ции}}^\circ = 2 \cdot 240,2 + 0,5 \cdot 205 - 178,24 = 404,66 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К).}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{р-ции}}^\circ &= 110,28 \text{ (кДж/моль)} - 298(\text{К}) \cdot 0,40466 \text{ (кДж/(моль} \cdot \text{К))} = \\ &= -10,309 \text{ кДж/моль.}^* \end{aligned}$$

$\Delta G_{\text{р-ции}}^\circ < 0$, поэтому при стандартных условиях самопроизвольное протекание реакции возможно.

Для оценки интервала температур, в котором процесс будет протекать самопроизвольно, необходимо решить неравенство:

$$\Delta G_{\text{р-ции}} = \Delta H_{\text{р-ции}} - T\Delta S_{\text{р-ции}} < 0.$$

* При расчетах значения $\Delta G_{\text{р-ции}}^\circ$ необходимо учитывать, что размерность $\Delta H_{\text{р-ции}}^\circ$ – кДж/моль, а $\Delta S_{\text{р-ции}}^\circ$ – Дж/(моль · К).

Отсюда:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} < T\Delta S_{\text{р-ции}} \quad \text{и} \quad \frac{\Delta H_{\text{р-ции}}}{\Delta S_{\text{р-ции}}} < T.$$

$$T > (110,28 \text{ (кДж/моль)}) / 0,40466 \text{ (кДж/(моль} \cdot \text{К))} = 272 \text{ К.} \quad T > 272 \text{ К.}$$

Ответ. Реакция будет протекать самопроизвольно при температуре выше 272 К или выше -1 °С.

Лекция № 6

Методика решения задач по физической химии (2)

Задачи по кинетике

Химическая кинетика – раздел физической химии, изучающий химическую реакцию как процесс, протекающий во времени, механизм этого процесса, зависимость скорости реакции от условий ее осуществления.

Скорость химической реакции, протекающей в газовой фазе или в растворе, – изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. Как правило, берется молярная концентрации и время в секундах. Тогда размерность скорости химической реакции – моль/(л · с).

Различают среднюю и истинную скорости химической реакции. В реакции $2A + B = 3C$ **средняя скорость** реакции для интервала времени $\tau_2 - \tau_1$ будет равна:

$$v_{\text{ср}} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta c_A}{\Delta \tau} \right) = - \left(\frac{\Delta c_B}{\Delta \tau} \right) = \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta c_C}{\Delta \tau} \right). \quad (1)$$

Поскольку вещества А и В расходуются в результате взаимодействия, изменение их концентрации во времени будет отрицательным, поэтому в уравнении для средней скорости реакции, выраженной через концентрации веществ А и В, будет стоять знак минус.

В уравнении (1) принято ставить знак минус, если скорость реакции рассчитывается по изменению концентраций исходных веществ, при расчетах по изменению концентраций продуктов реакции – знак плюс.

Истинная скорость реакции – предел выражения $\frac{\Delta c}{\Delta \tau}$ при $\Delta \tau$, стремящемся к 0:

$$v_{\text{ист}} = \pm \frac{1}{n} \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta \tau} = \pm \frac{1}{n} \cdot \frac{dc}{dt}, \quad (2)$$

где n – это стехиометрический коэффициент перед соответствующим веществом, Δc – изменение концентрации соответствующего вещества (моль/л), $\Delta \tau$ – изменение времени (с, мин., ч и т.д.). Знак « \leftrightarrow » ставится

в том случае, когда изменение Δc отрицательно, т.е. расчет скорости реакции ведется по изменению концентрации исходного вещества.

Истинная скорость химической реакции в определенный момент времени (τ) есть первая производная от концентрации по времени.

Скорость химической реакции зависит от природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, давления (если среди реагентов имеются газы). Присутствие катализатора также влияет на скорость протекания реакции.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации

Зависимость скорости химической реакции от концентрации выражается **основным законом химической кинетики – законом действующих масс**: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (c_i) в некоторых степенях (n_i), определяемых экспериментально.

$$v = k \prod_i c_i^{n_i} . \quad (3)$$

Уравнение (3) называют также *кинетическим уравнением химической реакции*.

Коэффициент пропорциональности k в уравнении (3) называется *константой скорости* химической реакции, а n_i – экспериментально определяемый показатель степени при концентрации i -го компонента – *порядком реакции по компоненту i* . Сумма всех показателей степеней ($\sum n_i$) называется суммарным порядком, или просто порядком реакции. Порядок реакции может быть целым, дробным, положительным, отрицательным, в том числе и нулем.

Для реакции $2A + B = 3C$ закон действующих масс имеет вид:

$$v_{\text{ист}} = k c_A^2 c_B, \quad (4)$$

если реакция протекает так, как она записана, т.е. представляет собой *элементарный акт*. В общем случае для этой реакции выражение закона действующих масс будет иметь вид:

$$v_{\text{ист}} = k c_A^m c_B^n . \quad (5)$$

Если реакция разбивается на несколько стадий (элементарных актов), скорость всего процесса определяется наиболее медленной

из них (если стадии последовательные) или наиболее быстрой (если стадии параллельные). Стадия, определяющая скорость всего процесса, называется *лимитирующей*.

В уравнениях (3) – (5) k (константа скорости химической реакции) численно равна скорости химической реакции, когда произведение концентраций реагирующих веществ равно единице.

Такая зависимость скорости химической реакции от концентрации будет справедлива только для гомогенных реакций, протекающих в жидкой или газообразной фазах. В этом случае реакция идет во всем объеме. Если реакция протекает с участием твердых веществ, скорость реакции будет зависеть также от размера и характера поверхности, на которой происходит реакция. Скорости реакции в гетерогенных системах определить значительно сложнее.

В химической кинетике реакции классифицируют по *молекулярности*, т.е. по числу частиц, участвующих в элементарном акте химического превращения (моно-, би- и тримолекулярные реакции, см. таблицу), и по *порядку кинетического уравнения* (порядку реакции) – сумме показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ.

Таблица

Примеры, иллюстрирующие молекулярность реакции

Молекулярность	Пример в общем виде	Пример конкретной реакции
1	$A = 2B$	$I_2 = 2I(\text{ат.})$
2	$2A = B$	$2I(\text{ат.}) = I_2$
3	$2A + B = 2C$	$2I(\text{ат.}) + H_2(\text{г.}) = 2HI(\text{г.})$

Молекулярность более трех практически не имеет места из-за очень малой вероятности одновременного результативного столкновения более чем трех частиц.

Общий порядок реакции можно определить по размерности константы скорости химической реакции. Для реакции n -го порядка:

$$v = kc^n,$$

$$k = \frac{v}{c^n}, \quad k = \left\{ \frac{\text{моль} / (\text{л} \cdot \text{с})}{(\text{моль} / \text{л})^n} = \frac{\text{л}^{n-1}}{\text{моль}^{n-1} \cdot \text{с}} \right\}.$$

Напомним, что истинная скорость реакции – это первая производная от концентрации по времени. Для реакции первого порядка:

$$-\frac{dc}{dt} = kc. \quad (6)$$

После решения дифференциального уравнения получается уравнение:

$$\ln \frac{c_0}{c} = k\tau. \quad (7)$$

Выразим из него константу скорости:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}, \quad (8)$$

где c_0 – исходная концентрация вещества, по которому определяется порядок реакции, c – концентрация вещества в момент времени τ , а k – константа скорости данной реакции. Время, за которое прореагирует половина вещества ($c = c_0/2$), называется временем полупревращения, или периодом полураспада ($T_{1/2}$). Если $c = c_0/2$ и $\tau = T_{1/2}$, то

$$\ln 2 = kT_{1/2}, \quad \text{а} \quad k = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}.$$

Подставляя выражение для k в уравнение (7), получим уравнение:

$$\ln \frac{c_0}{c} = \frac{\tau}{T_{1/2}} \ln 2. \quad (9)$$

Задача 1.

В гомогенной системе протекает одностадийная (элементарная) реакция: $2A + B = C$. Напишите кинетическое уравнение реакции, укажите общий порядок реакции и порядки по каждому из реагирующих веществ.

Р е ш е н и е

Кинетическое уравнение реакции:

$$v = kc_A^2c_B;$$

порядок реакции $2 + 1 = 3$;

порядок по веществу А равен двум, по В равен единице.

Задача 2.

В ходе элементарной реакции $A + 2B = AB_2$ (при неизменной концентрации А) повышение концентрации вещества В в два раза вызвало возрастание скорости реакции в 3,2 раза. Чему равен порядок реакции по веществу В?

Р е ш е н и е

$$v = 3,2v_0;$$

$$\frac{v}{v_0} = \frac{kc_A^m(2c_B)^n}{kc_A^m c_B^n} = 3,2; \quad 2^n = 3,2.$$

Отсюда $n = 1,68$.

Задача 3.

В некоторой химической реакции первого порядка начальная концентрация исходного вещества составляла 0,48 моль/л, а через 15 мин. составила 0,11 моль/л. Вычислите константу скорости реакции.

Р е ш е н и е

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{15} \ln \frac{0,48}{0,11} = 0,0982 \text{ мин}^{-1}.$$

Задача 4.

Чему равна размерность константы скорости реакции второго порядка?

Р е ш е н и е

$$v = kc^2.$$

Отсюда

$$k = \frac{v}{c^2} = \left\{ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \cdot \frac{\text{Л}^2}{\text{МОЛЬ}^2} = \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{С}} \right\}.$$

Задача 5.

Для одностадийной (элементарной) реакции $A + 2B = 2C$ начальные концентрации веществ А, В и С соответственно равны (моль/л): 0,1; 0,18 и 0. Через 10 с после начала реакции концентрация вещества А стала 0,02 моль/л. Константа скорости прямой реакции равна 1,2.

Определите:

- 1) среднюю скорость прямой реакции через концентрацию вещества А;
- 2) среднюю скорость прямой реакции через концентрацию вещества С;
- 3) истинную скорость прямой реакции в начальный момент времени;
- 4) истинную скорость прямой реакции через 10 с после начала реакции;
- 5) порядок прямой реакции;
- 6) размерность константы скорости прямой реакции.

Р е ш е н и е

Запишем уравнение реакции и под ним таблицу, в которую занесем данные задачи.

$A + 2B = 2C$			
Было, моль/л	0,1	0,18	0
Прореагировало, моль/л	?	?	?
Осталось/образовалось, моль/л	0,02	?	?

Если через 10 с концентрация вещества А стала 0,02 моль/л, то в реакцию вступило $0,1 - 0,02 = 0,08$ (моль/л) вещества А. Согласно стехиометрии процесса с 1 моль А реагирует 2 моль В и при этом получается 2 моль С. Следовательно, можно заполнить таблицу под уравнением реакции следующим образом:

$A + 2B = 2C$			
Было, моль/л	0,1	0,18	0
Прореагировало, моль/л	$0,1 - 0,02 = 0,08$	$0,08 \cdot 2 = 0,16$	
Осталось/образовалось, моль/л	0,02	$0,18 - 0,16 = 0,02$	$0,08 \cdot 2 = 0,16$

$$1) v_{\text{cp}} = -\frac{\Delta c_A}{\Delta \tau} = -\frac{-0,08(\text{моль/л})}{10 \text{ с}} = 0,008 \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

$$2) v_{\text{cp}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta c_C}{\Delta \tau} = \frac{1}{2} \cdot \frac{0,16(\text{моль/л})}{10 \text{ с}} = 0,008 \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

$$3) v_{\text{ист1}} = k c_A c_B^2 = 1,2 \cdot 0,1 \cdot 0,18^2 = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

$$4) v_{\text{ист2}} = k c_A c_B^2 = 1,2 \cdot 0,02 \cdot 0,02^2 = 9,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

5) Порядок прямой реакции: $1 + 2 = 3$.

6) Константа скорости обратной реакции имеет размерность:

$$k_{\text{обр}} = \frac{v}{c^3} = \left\{ \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \cdot \frac{\text{л}^3}{\text{моль}^3} = \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} \right\}.$$

Задача 6.

В таблице представлены результаты исследования кинетики гипотетической реакции $3A + B \rightarrow 2C + 2D$ (при постоянной температуре):

№ эксперимента	Исходная концентрация, моль/л		Начальная скорость, моль/(л · с)
	компонент А	компонент В	
1	0,02	0,02	0,04
2	0,04	0,02	0,16
3	0,02	0,04	0,04

Определите порядок реакции по веществу А и по веществу В и вычислите значение константы скорости реакции.

Р е ш е н и е

Запишем кинетическое уравнение:

$$v = k c_A^m c_B^n.$$

В кинетике есть следующий метод определения порядка реакции: проводят ряд экспериментов по измерению начальной скорости, поддерживая концентрации всех компонентов кроме одного постоянной. В следующей серии опытов изменяется концентрация другого компонента. Из таблицы видно, что в опытах (1) и (3) концентрация вещества А была постоянной, а изменялась концентрация вещества В. Составим систему кинетических уравнений для этих опытов:

$$\begin{cases} 0,04 = k \cdot 0,02^m \cdot 0,02^n \\ 0,04 = k \cdot 0,02^m \cdot 0,04^n \end{cases}$$

Поделив почленно второе уравнение на первое, получаем $1 = 2^n$, следовательно, $n = 0$.

В опытах (1) и (2) постоянной остается концентрация вещества В, а изменяется концентрация вещества А. Система кинетических уравнений для этих опытов с учетом найденного выше порядка n (напомним, что возведение любого числа в нулевую степень обращает число в единицу) следующая:

$$\begin{cases} 0,04 = k \cdot 0,02^m \cdot 1 \\ 0,16 = k \cdot 0,04^m \cdot 1 \end{cases}$$

Откуда $m = 2$.

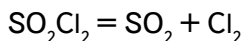
Рассчитаем значение k , подставив полученные значения m и n в любое из кинетических уравнений:

$$0,04 = k \cdot 0,02^2 \cdot 0,02^0,$$

$$k = \frac{0,04}{0,02^2} = 100 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Задача 7.

Реакция:



описывается кинетическим уравнением первого порядка. Константа скорости реакции при 293 К составляет $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте:

1) какое потребуется время, чтобы концентрация SO_2Cl_2 в реакционной смеси уменьшилась в 2 раза по сравнению с исходной?

2) Во сколько раз уменьшится концентрация SO_2Cl_2 через 5 мин. после начала реакции?

Р е ш е н и е

Для реакции первого порядка:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}.$$

1) Если $c = c_0/2$, то

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c_0/2} = \frac{1}{2,2 \cdot 10^{-5}} \ln 2 = 3,15 \cdot 10^4 \text{ с} = T_{1/2}.$$

2) Пусть через 5 мин. исходная концентрация уменьшится в x раз, тогда $c = c_0/x$.

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c_0/x} = \frac{1}{\tau} \ln x,$$

$$\ln x = k\tau = 2,2 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 60 = 6,6 \cdot 10^{-3};$$

$x = 1,0007$ раз, т.е. концентрация SO_2Cl_2 практически не изменится, ведь время полупревращения составляет 8,75 часа.

Если в реакции принимают участие *газообразные* вещества, то *скорость химической реакции зависит от давления*. Давление изменяет концентрации газообразных веществ, т.к. газы легко сжимаются. При увеличении давления в n раз концентрация газа увеличивается в n раз. Твердые и жидкие вещества практически не сжимаемы, поэтому давление не влияет на скорость химической реакции, если все исходные вещества находятся в конденсированной фазе.

Задача 8.

Рассчитайте, во сколько раз изменится скорость химической реакции $\text{A (тв.)} + 2\text{B (г.)} = 2\text{C (тв.)}$ при увеличении давления в два раза, если кинетическое уравнение этой реакции:

$$v = k c_{\text{B}}^2.$$

Р е ш е н и е

Среди исходных веществ только вещество В является газообразным. При увеличении давления в два раза вдвое увеличится и концентрация вещества В:

$$v_1 = k c_B^2,$$

$$v_2 = k (2c_B)^2 = 4k c_B^2 = 4v_1.$$

Таким образом, скорость реакции увеличится в 4 раза.

***Зависимость скорости химической реакции
от температуры***

Зависимость скорости реакции от температуры описывается **правилом Вант-Гоффа**, найденным эмпирически:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (6)$$

где v_1 – скорость реакции при температуре T_1 , v_2 – скорость реакции при температуре T_2 , γ – температурный коэффициент скорости реакции (коэффициент Вант-Гоффа), для большинства химических реакций лежащий в интервале 2–4.

При повышении температуры увеличивается доля активных частиц*, и, как следствие, увеличивается скорость химической реакции. Константа скорости химической реакции не зависит от концентраций реагирующих веществ, но зависит от температуры. Эту зависимость достаточно точно определяет **уравнение Аррениуса**:

$$k = A e^{\frac{E_a}{RT}}, \quad (7)$$

где k – константа скорости реакции; A – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры; E_a – энергия активации процесса (Дж/моль); R – универсальная газовая постоянная

(8,314 $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$); T – температура, К.

* Частиц, обладающих запасом энергии, достаточным для осуществления химического процесса. Увеличение скорости с повышением температуры объясняется не увеличением количества столкновений молекул – это увеличение сравнительно невелико. Решающим фактором является увеличение числа активных молекул.

Энергия активации – это минимальная избыточная (по отношению к средней энергии системы) энергия, необходимая для начала реакции.

При изменении температуры (при неизменных концентрациях) скорость реакции изменяется пропорционально изменению константы скорости:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2 c_A^m c_B^n}{k_1 c_A^m c_B^n}, \quad \text{т.е.} \quad \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1}.$$

Чем больше скорость реакции, тем меньше время ее протекания, поэтому можно записать следующее соотношение:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2}.$$

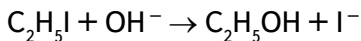
Эти соотношения пригодятся для решения задач.

Правило Вант-Гоффа применимо в ограниченных интервалах температур*. Уравнение Аррениуса более универсально.

Задача 9. (Региональный (III) этап, 2004 г., 11-й класс.)

Для того чтобы между людьми завязалась дружба, надо много душевного труда.

Температурный коэффициент Вант-Гоффа для реакции:



в температурном интервале 25–60 °С равен 3,0.

1. Как изменяется скорость (константа скорости) химической реакции при увеличении температуры?

2. Какова причина такого изменения скорости?

3. Напишите математические уравнения, показывающие зависимость скорости (константы скорости) химической реакции от температуры (уравнения Вант-Гоффа и Аррениуса). Какое из этих уравнений универсальней, т.е. работает в большем интервале температур?

4. Во сколько раз изменится константа скорости реакции при возрастании температуры с 25 °С до 60 °С?

5. Рассчитайте энергию активации приведенной реакции.

* Подробнее см.: Энциклопедия для детей. Т.17. Химия. М.: Аванта+, 2004.

Р е ш е н и е

1. При увеличении температуры константа скорости химической реакции, а значит и ее скорость, увеличиваются.

2. Очень часто в качестве причины, увеличивающей скорость химической реакции при увеличении температуры, называют увеличение числа столкновений молекул. Этот фактор действительно имеет место, но он крайне незначителен (например, при увеличении температуры с 300 К до 310 К число столкновений увеличивается на 2%). Прочитайте эпиграф. Это натолкнет вас на мысль, что для совершения любого процесса необходима энергия выше, чем обычная, средняя энергия. Для того чтобы молекулы прореагировали друг с другом, им недостаточно просто столкнуться. Необходимым условием является наличие у них минимальной дополнительной энергии для этого взаимодействия. Такие молекулы называют «активными». Поэтому правильным ответом на этот вопрос является следующий: скорость химической реакции увеличивается при увеличении температуры, т.к. при этом увеличивается число (или доля) молекул, обладающих энергией, достаточной для их взаимодействия.

3. Уравнение Вант-Гоффа:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где v_1 и v_2 – скорости, а k_1 и k_2 – константы скоростей реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно, γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа.

Уравнение Аррениуса:

$$k = A e^{-E_a / RT},$$

где k – константа скорости реакции при температуре T (К); e – основание натурального логарифма, равное 2,7183; R – универсальная газовая

постоянная, равная $8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$; E_a – энергия активации реакции

(минимальная, по сравнению со средней, избыточная энергия молекул, необходимая для их взаимодействия).

Уравнение Аррениуса более универсально.

$$4. \frac{k_2}{k_1} = \frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 3^{\frac{60 - 25}{10}} = 3^{3,5} = 46,8,$$

т.е. константа скорости при увеличении температуры возрастет в 46,8 раз.

5. Запишем два уравнения Аррениуса для двух температур:

$$\begin{cases} k_1 = Ae^{-E_a/RT_1} \\ k_2 = Ae^{-E_a/RT_2} \end{cases}$$

Такую систему уравнений можно решить следующим образом: поделим второе уравнение на первое и прологарифмируем полученное выражение.

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{Ae^{-E_a/RT_2}}{Ae^{-E_a/RT_1}} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)},$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right),$$

$$E_a = \frac{T_2 \cdot T_1 \cdot R}{(T_2 - T_1)} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1},$$

$$E_a = \frac{298 \cdot 333 \cdot 8,314}{(333 - 298)} \cdot \ln 46,8 = 90\,600 \text{ Дж/моль.}$$

Задача 10. (Заключительный этап, 2008 г., 10-й класс.)

*Реакция... образования HCl из H₂ + Cl₂
занимает особое место в истории
развития цепной теории.*

Лауреат Нобелевской премии по химии,
академик Н.Н.Семенов

Приводим реакцию к порядку

Реакция H₂ + Cl₂ идет по радикально-цепному механизму. Ее может инициировать синий или ультрафиолетовый свет (разрывается связь Cl—Cl, $E_{\text{дисс}} = 242$ кДж/моль) или нагревание (разрывается та же связь, т.к. для связи H—H $E_{\text{дисс}} = 436$ кДж/моль). При малой скорости инициирования реакция идет спокойно. При этом, в соответствии с принципом стационарности Боденштейна, скорость изменения концентрации всех активных частиц (их концентрация пренебрежимо мала по сравнению с H₂ и Cl₂) можно приравнять к нулю, т.е. суммарная скорость их образования равна суммарной скорости расходования.

В о п р о с ы.

1. Запишите полный механизм термической реакции (реакции инициирования, продолжения и обрыва цепи) в предположении, что обрыв цепей происходит в результате рекомбинации атомов хлора.

У к а з а н и е: обозначьте константы скорости реакций инициирования и обрыва цепи соответственно $k_{ин}$ и $k_{обр}$, а константы скорости двух реакций продолжения цепи соответственно k_1 и k_2 .

2. Используя принцип стационарности, докажите, что скорости двух реакций продолжения цепи с константами скорости k_1 и k_2 равны друг другу, а скорость стадии инициирования равна скорости стадии обрыва цепи.

3. Обе стадии продолжения цепи – элементарные реакции, константы скорости которых определяются уравнением Аррениуса:

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right),$$

$$k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right),$$

где $A_1 = A_2 = 10^{11}$ л / (моль · с), $E_1 = 25$ кДж / моль, $E_2 = 2$ кДж / моль. Исходя из этих значений, докажите, что обрыв цепей происходит почти исключительно на атомах хлора.

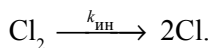
Указание: состав исходной смеси 1:1; $t = 200$ °С; $R = 8,31$ Дж / (моль · К); $\exp(x) = e^x = 10^{0,434x}$.

4. Выведите кинетическое уравнение, т.е. зависимость скорости образования HCl от концентраций исходных веществ – H₂ и Cl₂. Определите частные порядки реакции по H₂ и Cl₂, т.е. степени x и y в уравнении $v = k_{эфф} [H_2]^x [Cl_2]^y$ и полный порядок реакции $n = x + y$.

Р е ш е н и е

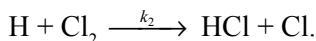
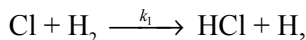
1. Механизм реакции таков*:

Инициирование:

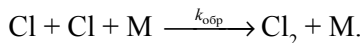


* Механизм цепных реакций см.: Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи: учебное пособие для вузов. М.: Экзамен, 2005, 480 с.

Две реакции продолжения цепи:



Обрыв цепи*:



2. Скорость изменения концентрации атомов H (они образуются на первой стадии продолжения цепи и расходуется на второй стадии):

$$v_{\text{H}} = k_1[\text{Cl}][\text{H}_2] - k_2[\text{H}][\text{Cl}_2] = 0.$$

Квадратными скобками обозначены концентрации; в данном случае вместо них можно использовать и парциальные давления газов. Отсюда:

$$k_1[\text{Cl}][\text{H}_2] = k_2[\text{H}][\text{Cl}_2], \text{ т.е. } v_1 = v_2.$$

Это типично для всех цепных реакций в стационарном режиме. Аналогично из принципа стационарности по атомам Cl получаем, что:

$$v_{\text{Cl}} = 2k_{\text{ин}}[\text{Cl}_2] - k_1[\text{Cl}][\text{H}_2] + k_2[\text{H}][\text{Cl}_2] - 2k_{\text{обр}}[\text{Cl}]^2[\text{M}] = 0.$$

Откуда:

$$k_{\text{ин}}[\text{Cl}_2] = k_{\text{обр}}[\text{Cl}]^2[\text{M}].$$

3. Из равенства скоростей двух реакций продолжения цепи следует, что

$$\frac{[\text{Cl}]}{[\text{H}]} = \frac{k_2}{k_1} = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right) = \exp\left(\frac{23\,000}{8,31 \cdot 473}\right) \approx 350.$$

Концентрация атомов хлора в сотни раз превышает концентрацию атомов водорода. Поэтому обрыв цепей в результате реакции $\text{Cl} + \text{H} + \text{M} = \text{HCl} + \text{M}$ в сотни раз менее вероятен, а в результате реакции $\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$ практически невероятен.

* M – это инертная посторонняя частица, либо принимающая, либо снимающая возбуждение, т.е. способствующая обрыву или иницированию цепи соответственно.

4. Запишем выражение для скорости образования продукта реакции (молекулы HCl образуются на обеих стадиях продолжения цепи):

$$v_{\text{HCl}} = k_1[\text{Cl}] [\text{H}_2] + k_2[\text{H}] [\text{Cl}_2] = 2k_1[\text{Cl}] [\text{H}_2].$$

Выражение для концентрации атомов хлора получаем из равенства $k_{\text{ин}} [\text{Cl}_2] = k_{\text{обр}} [\text{Cl}]^2[\text{M}]$:

$$[\text{Cl}] = \sqrt{\frac{k_{\text{ин}} [\text{Cl}_2]}{k_{\text{обр}} [\text{M}]}}.$$

Окончательное уравнение имеет вид:

$$v_{\text{HCl}} = 2k_1[\text{Cl}][\text{H}_2] = 2k_1 \sqrt{\frac{k_{\text{ин}} [\text{Cl}_2]}{k_{\text{обр}} [\text{M}]}} [\text{H}_2] = k_{\text{эфф}} [\text{Cl}_2]^{0,5} [\text{H}_2],$$

где $k_{\text{эфф}} = 2k_1 \sqrt{\frac{k_{\text{ин}}}{k_{\text{обр}} [\text{M}]}}$ – определяемая из эксперимента константа скорости при $[\text{M}] = \text{const}$.

Порядок реакции по водороду – 1, по хлору – 0,5, полный порядок реакции – 1,5.

Зависимость скорости химической реакции от присутствия катализатора

Скорость химической реакции существенно изменяется в присутствии **катализатора**.

Катализ (от греч. *katalysis* – разрушение), изменение скорости химической реакции при воздействии веществ (катализаторов), которые участвуют в реакции, но не входят в состав продуктов. Катализатор не находится в стехиометрических отношениях с продуктами и регенерируется после каждого цикла превращения реагентов в продукты. Как правило, термин «катализ» относят к ускорению реакции; вещества, замедляющие реакцию, называются *ингибиторами*. Каталитическое действие на реакцию могут оказывать образующиеся в ходе реакции промежуточные вещества или продукты (*автокатализ*).

Задача 11. (Вступительный экзамен по химии, факультет фундаментальной медицины МГУ, 1999 г.)

Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 80 кДж/моль, а в присутствии катализатора энергия активации уменьшается до значения 53 кДж/моль. Во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 20 °С?

Р е ш е н и е

Составим систему:

$$\begin{cases} k_1 = A e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} \\ k_2 = A e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} \end{cases}$$

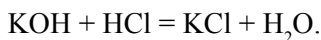
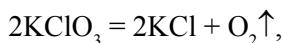
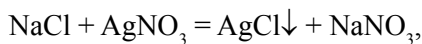
Решим ее:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_{a1} - E_{a2}}{RT}} = e^{\frac{80\,000 - 53\,000}{8,31 \cdot 293}} = e^{11,1} = 66\,171.$$

Скорость реакции при введении катализатора увеличится в $e^{11,1}$ раз.

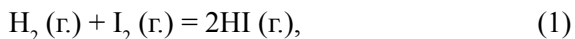
Задачи на химическое равновесие

Химические реакции классифицируются на обратимые и необратимые. *Необратимыми* называются химические реакции, в которых все исходные вещества целиком превращаются в продукты реакции. Это происходит, если продукты выводятся из сферы реакции. Практически необратимыми являются реакции, в результате которых выделяется осадок, газ или образуется малодиссоциирующее соединение:

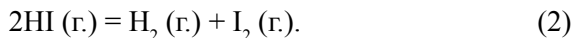


Во время химической реакции по мере накопления продуктов могут создаваться условия для протекания реакции в противоположном направлении. Химические реакции, которые при одних и тех же условиях могут идти в противоположных направлениях, называются *обратимыми*.

Например, при 200 °С происходит и взаимодействие паров йода с водородом:

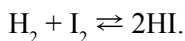


и разложение HI на H₂ и I₂:



В этих условиях не будет ни полного разложения HI по реакции (2), ни полного образования йодоводорода по реакции (1).

В уравнениях обратимых реакций принято вместо знака равенства ставить стрелки « \rightleftharpoons », объединяя тем самым две реакции в одно уравнение:

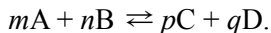


Реакцию (1) называют *прямой*, реакцию (2) – *обратной*.

В обратимых реакциях скорость прямой реакции вначале имеет максимальное значение, а затем уменьшается из-за уменьшения концентраций исходных веществ. И наоборот, скорость обратной реакции вначале минимальна, а по мере накопления продуктов прямой реакции она увеличивается, т.к. продукты прямой реакции являются исходными веществами для обратной реакции. Наконец наступает момент, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными – с течением времени не происходит изменения количеств исходных веществ и продуктов реакции в реакционной смеси.

Такое состояние называется *химическим равновесием*.

В общем виде уравнение обратимой химической реакции имеет вид:



Количественно равновесие описывается значением константы равновесия:

$$K = \frac{[c_{\text{C}}]^p [c_{\text{D}}]^q}{[c_{\text{A}}]^m [c_{\text{B}}]^n},$$

где K – константа химического равновесия, выраженная через молярные концентрации.

В выражении для константы равновесия стоят концентрации веществ, которые устанавливаются при равновесии – равновесные концентрации; p, q, m, n – соответствующие стехиометрические коэффициенты. Значение константы равновесия постоянно при данной температуре. Зная начальные концентрации веществ, можно рассчитать равновесный состав смеси.

В случае гетерогенных реакций в выражении константы равновесия учитываются лишь концентрации газообразных веществ (или только растворенных веществ для реакций в растворах).

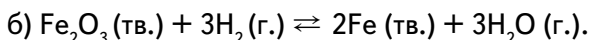
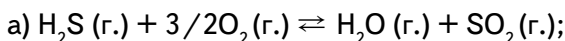
Константа равновесия характеризует выход прямой реакции.

При $K \gg 1$, $[c_C]^p [c_D]^q \gg [c_A]^n [c_B]^m$, выход реакции практически равен 100%.

При $K \ll 1$, $[c_A]^n [c_B]^m \gg [c_C]^p [c_D]^q$, выход реакции практически равен нулю.

Задача 12.

Запишите выражения для констант равновесия химических реакций:



Решение

$$\text{а) } K = \frac{[\text{SO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{O}_2]^{3/2} \cdot [\text{H}_2\text{S}]};$$

$$\text{б) } K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{H}_2]^3}.$$

Задача 13.

Вычислить константу равновесия обратимой химической реакции, протекающей в гомогенной системе: $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons \text{C}$, если равновесные концентрации А, В и С соответственно равны (моль/л) – 0,3; 1,1; 2,1.

Решение

$$K = \frac{[c_C]}{[c_A][c_B]^2} = \frac{2,1}{0,3 \cdot 1,1^2} = 5,79.$$

Задача 14.

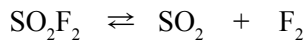
В реакционный сосуд объемом 2 л поместили 0,8 моль SO_2F_2 , 0,2 моль SO_2 и 0,2 моль F_2 . Через некоторое время в сосуде установилось равновесие:



Константа равновесия при условиях опыта равна 4. Вычислить равновесные концентрации реагентов.

Решение

Обратим внимание на условие задачи, а именно на объем реакционного сосуда. Следовательно, исходные концентрации реагентов соответственно равны (моль/л): $c(\text{SO}_2\text{F}_2) = 0,8/2 = 0,4$ моль/л; $c(\text{SO}_2) = c(\text{F}_2) = 0,2/2 = 0,1$ моль/л. Пусть к моменту равновесия разложилось x моль/л SO_2F_2 . Тогда образовалось по x моль фтора и оксида серы:



Было, моль/л	0,4	0,1	0,1
Прореагировало, моль/л	x		
Осталось/образовалось на момент равновесия, моль/л	$0,4 - x$	$0,1 + x$	$0,1 + x$

$$K = \frac{[\text{SO}_2][\text{F}_2]}{[\text{SO}_2\text{F}_2]} = \frac{(0,1 + x)(0,1 + x)}{(0,4 - x)} = 4.$$

Решая квадратное уравнение:

$$x^2 + 1,2x - 0,39 = 0,$$

получаем:

$$x_{1,2} = -0,6 \pm \sqrt{0,36 + 0,39} = -0,6 \pm 0,866,$$

$$x_1 = 0,266, \quad x_2 = -1,466.$$

Отрицательный корень уравнения отбрасываем.

$x = 0,27$ (моль/л).

Отсюда: $[\text{SO}_2\text{F}_2] = 0,4 - 0,27 = 0,13$ моль/л; $[\text{SO}_2] = [\text{F}_2] = 0,1 + 0,27 = 0,37$ моль/л.

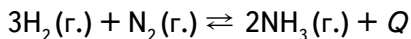
Смещение химического равновесия

Смещение химического равновесия подчиняется **принципу Ле Шателье**: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие (изменять концентрацию реагентов, температуру, давление), то равновесие смещается в сторону уменьшения этого воздействия до тех пор, пока нарастающее в системе противодействие не станет равно внешнему воздействию. В этот момент система придет к *новому равновесию*.

Подчеркнем, что само состояние химического равновесия зависит от концентрации реагирующих веществ, давления (если в системе есть газы) и температуры. А константа равновесия как количественная характеристика химического равновесия зависит только от температуры.

Задача 15.

В каком направлении сместится равновесие в реакции



- а) при увеличении концентрации азота или водорода;
- б) при уменьшении концентрации аммиака;
- в) при увеличении температуры;
- г) при уменьшении давления?

Р е ш е н и е

а) Повышение концентрации любого из исходных веществ, согласно принципу Ле Шателье, должно вызвать процесс, стремящийся ослабить оказанное воздействие, т.е. привести к уменьшению концентрации азота или водорода. Равновесие смещается в сторону образования аммиака (прямая реакция).

б) Уменьшение концентрации аммиака смещает равновесие в сторону его образования (прямая реакция).

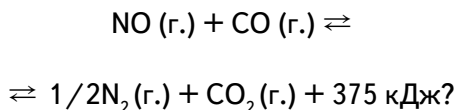
в) Повышение температуры, согласно принципу Ле Шателье, должно вызвать эндотермическую, т.е. в данном случае обратную реакцию. Равновесие смещается в сторону разложения аммиака.

г) При уменьшении давления равновесие смещается в направлении процесса, в результате которого получается наибольшее число моль газообразных веществ (по стехиометрии 4 моль газов исходных

веществ и 2 моль газов продуктов), равновесие сместится влево, в сторону разложения аммиака (обратная реакция).

Задача 16. (Заключительный (V) этап, 1981 г., 8-й класс.)

Какие изменения температуры (T) и давления (p) способствуют образованию CO_2 по реакции



- (1) Повышение T и повышение p ;
- (2) повышение T и понижение p ;
- (3) понижение T и повышение p ;
- (4) понижение T и понижение p .

Р е ш е н и е

Подробное обоснование было дано в решении задачи 15. Правильный ответ (3).

Лекция № 7

Методические подходы к выполнению экспериментальных задач

Классификация задач экспериментального тура

Примерная программа содержания экспериментального тура олимпиады была приведена в лекции № 3. Вне зависимости от этапа олимпиады экспериментальные задачи можно классифицировать по экспериментальным методам и лабораторным операциям:

- собрать прибор;
- провести качественный анализ предлагаемых веществ;
- провести очистку вещества;
- провести разделение смесей веществ;
- синтезировать вещество.

Приведем примеры олимпиадных задач различных лет (табл. 1).

Таблица 1

Лабораторная операция	Пример задачи
Собрать прибор	Изготовьте три прибора и, выбрав подходящие для данной цели, получите и соберите с их помощью аммиак, оксид азота(II) и оксид азота(IV)
Провести качественный анализ	Проведите реакции, характерные для медного купороса
Разделить смесь	Разделите смесь песка с медным купоросом на составляющие ее компоненты
Провести очистку вещества	Выделите нитрат натрия из смеси его с хлоридом натрия
Синтезировать вещество	Получите ZnS , имея в своем распоряжении только растворы H_2SO_4 , Na_2S и металлический цинк

Экспериментальные методы, используемые для решения олимпиадных задач, намного разнообразнее, чем экспериментальные методы, применяемые в школьном учебном эксперименте, и охватывают больше разделов химии. Анализ задач Всероссийской, Международной Менделеевской олимпиады и Международной олимпиады школьников (Всемирной) показывает, что при разработке заданий этих олимпиад в основном используют выделенные выше экспериментальные методы. Следует отметить, что в последние годы наметилась тенденция включать в экспериментальный тур Всемирной химической олимпиады задачи по биохимии.

Практические навыки, необходимые

для успешного выполнения экспериментальных задач

Разрабатывая задачи для экспериментального тура Всероссийской олимпиады, методическая комиссия всегда учитывает разный уровень подготовки школьников. Не все участники имеют возможность работать в химических лабораториях вузов, а комплектация школьных химических кабинетов оставляет желать лучшего. Поэтому в каждом экспериментальном задании есть приемы и операции, которым мы обучаем участников непосредственно при выполнении экспериментального тура.

Формирование у учащихся исследовательских умений базируется на выполнении правил техники безопасности и следующих навыков работы в лаборатории:

- взвешивание веществ с заданной точностью;
- измерение объемов жидкостей;
- приготовление растворов с заданной концентрацией;
- нагревание на спиртовке, газовой горелке, с помощью колбо-нагревателя;
- измельчение веществ;
- фильтрование, центрифугирование;
- сушка, очистка газов и т.д.

Немаловажно также общее знакомство с химической посудой и умение правильно ее мыть. Эти навыки являются основой, без которой невозможно успешное выполнение эксперимента. К навыкам более высокого уровня относится проведение титрования.

Экспериментальный тур обязательно проводится, начиная с регионального III этапа. Для этого этапа центральная методическая

комиссия готовила рекомендации по проведению его теоретической части, а экспериментальные задачи составлялись на местах. С 2009 г. III этап олимпиады проводится по заданиям, разработанным центральной методической комиссией. Отсутствие экспериментального тура на первом и втором этапах олимпиады связаны как с техническими трудностями его организации, так и с недостаточной разработкой *методики* его проведения. Эта проблема начала решаться несколько лет назад.

***Методические рекомендации
по проведению экспериментального тура
на заключительном этапе олимпиады****

Для проведения экспериментального тура необходимы три или более химических практикумов, в которых должны быть оборудованы рабочие места для 50–60 школьников каждого класса, т.е. всего около 180 рабочих мест. К моменту приезда участников олимпиады должны быть подготовлены необходимые реактивы и оборудование. В день приезда куратор экспериментального тура передает председателю жюри тексты заданий с решениями и методическими рекомендациями по выполнению экспериментальных работ для всех классов. По этим материалам происходит окончательная подготовка задач. После этого на рабочие места и под тягу расставляются необходимые реактивы и оборудование. Рабочие места пронумеровываются. На дверях лабораторий вывешиваются списки школьников (с указанием класса). Если участники выполняют работы в нескольких помещениях, эти помещения должны находиться в непосредственной близости друг от друга.

Непосредственно перед экспериментальным туром его куратор проводит подробный инструктаж членов жюри по выполнению и оцениванию заданий, отмечает, что необходимо сообщить участникам о технике безопасности, а также проводит инструктаж технических дежурных.

В каждой лаборатории работают по несколько членов жюри из расчета один член жюри на 4–5 школьников. У каждой лаборатории должны находиться 1–2 технических дежурных.

* Лунин В.В., Архангельская О.В., Тюльков И.А. Всероссийская олимпиада школьников по химии. М.: АCADEMIA; АПКиППКРО, 2005, 128 с.

На экспериментальный тур участники допускаются только в халатах. В каждой лаборатории должны быть защитные очки, аптечка и средства для тушения пожара (огнетушитель, сухой песок, асбестовое одеяло).

Экспериментальный тур проводится в течение 4–5 астрономических часов, один из которых отводится на беседу с членом жюри. Перед началом экспериментального тура в каждом практикуме член жюри проводит инструктаж школьников по технике безопасности.

Началом тура считается время, когда школьникам раздали задания. Вначале ребятам предлагается написать подробный план выполнения эксперимента. На это отводится от 20 до 40 мин. Участники олимпиады должны провести *мысленный эксперимент*, описать основные стадии своей будущей работы. Затем эти планы забираются и выдается методика выполнения эксперимента, заранее продуманная и утвержденная центральной методической комиссией. Только после этого школьники могут приступить к непосредственному выполнению эксперимента. В это время члены жюри оценивают написанные школьниками планы и следят за выполнением эксперимента. После окончания экспериментального задания члены жюри беседуют с каждым школьником и выставляют суммарный балл, который тут же сообщается участнику. В этот суммарный балл входят баллы за:

- написанный подробный план-конспект выполнения эксперимента;
- технику непосредственного выполнения эксперимента;
- результат решения экспериментальной задачи.

В заключение каждый школьник получает брошюру с заданиями экспериментального тура для 9–11-х классов, решениями и методическими рекомендациями.

В сборнике задач Всероссийских олимпиад по химии* можно увидеть, какие задачи предлагались школьникам на четвертом и пятом этапах олимпиады в 2000–2002 гг. Форма проведения экспериментального тура описана выше.

В период с 1976 по 1986 гг. выработались формулировки заданий, которые сейчас уже стали каноническими (табл. 2).

* Задачи Всероссийских олимпиад по химии. Под ред. В.В.Лунина. М.: Экзамен, 2003.

Таблица 2

Методы аналитической химии	Формулировка задания
Качественный анализ веществ	В N пробирках находятся вещества. Предложите способы определения этих веществ с использованием каких-либо дополнительных реактивов (или без них). Проведите это определение
Количественный анализ веществ	Определите количественный состав указанного объекта (предложите метод определения и осуществите его)

Из анализа массива задач экспериментальных туров за 45 лет выявлено, что более 80% всех заданий приходится на задания по аналитической химии. Рассмотрим некоторые примеры условий задач, отнесенных к основным разделам химии.

Неорганическая химия.

Задание на неорганический синтез.

Раньше гидроксид натрия получали реакцией раствора соды с избытком гидроксида кальция. На чем основан этот процесс и от чего зависит фактический выход гидроксида натрия? Используя выданные вам реактивы, осуществите этот процесс экспериментально. (1990 г.)

Задание на очистку вещества от примесей.

Известно, что в техническом медном купоросе примесью зачастую является сульфат железа(III). Удалить эту примесь можно кипячением раствора технического медного купороса вместе с осадком, полученным взаимодействием гидроксида калия с избытком медного купороса. Для выделения очищенного медного купороса раствор фильтруют и упаривают. В раствор перед упариванием добавляют немного серной кислоты.

Проведите очистку выданного вам образца медного купороса массой 10 г, содержащего 5% сульфата железа(III). Объясните смысл каждой операции, приведите необходимые уравнения реакций. (1988 г.)

Органическая химия.**Задание на органический синтез.**

Из выданных вам гексагидрата треххлористого железа, ацетилацетона, ацетата натрия и этилового спирта получите *трис*-(ацетилацетонат) железа.

Напишите уравнения осуществленных вами реакций. Объясните, зачем нужны ацетат натрия и этиловый спирт. (1992 г.)

Задание на разделение смесей.

Выданная жидкость представляет собой раствор фенола в бензоле. Разделите жидкость на индивидуальные вещества, проделайте характерные реакции на них и определите процентную концентрацию раствора. Нужные для решения задачи константы можно брать в химическом справочнике. (1973 г.)

Аналитическая химия.**Задание на качественный анализ.**

В четырех пронумерованных пробирках находятся водные растворы индивидуальных солей, составленные из одного катиона и одного аниона следующего набора: Na^+ , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} .

Используя в качестве реактивов только растворы этих солей и индикаторы, установите состав соли в каждой пробирке. (2001 г.)

Задание на количественный анализ.

Определите количественное содержание хлороводородной кислоты и йодата калия в выданном растворе, используя имеющиеся на столе приборы и реагенты.

Предложите план количественного определения указанных веществ. Напишите уравнения реакций, протекающих при определении. Приведите формулы для расчета количества веществ в граммах. (2001 г.)

Задание на приготовление раствора заданной концентрации.

Из данного раствора уксусной кислоты с известной массовой долей этой кислоты приготовьте 200 мл раствора с молярной концентрацией 0,1 моль/л. (1988 г.)

Физическая химия.**Задание на изучение кинетики процесса.**

Экспериментально исследуйте процесс взаимодействия цинка с соляной кислотой. От каких параметров зависит скорость данной реакции? Запишите уравнение зависимости скорости реакции от этих параметров. (1989 г.)

Прежде чем перейти к методике решения задач экспериментального тура, следует еще раз повторить основные умения, которые необходимы участнику олимпиады для успешного выступления на экспериментальном туре.

Этот круг умений и навыков связан с синтезом органических и неорганических веществ, проведением качественного и количественного анализа выданных объектов и смесей, различными измерениями и процедурами с приборами, оценкой полученных результатов.

Методика решения задач на распознавание веществ, находящихся в пронумерованных пробирках

Такого типа задачи имеются в комплекте Всероссийской олимпиады школьников по химии за любой год. Обычно эти задания предназначены для 8–9-х (редко 10-х) классов на всех этапах олимпиады. В решениях, как правило, представлена таблица, иллюстрирующая возможность взаимодействия между предложенными в задаче веществами попарно, уравнения химических реакций и, иногда, отдельные комментарии. Для III и IV этапов такого схематического решения вполне достаточно. Однако на школьном и муниципальном этапах, особенно для восьмиклассников, необходимо разобрать полный, подробный ход решения с логическими умозаключениями и выводами. Это полезно и для педагога-наставника, и для самостоятельной работы школьника.

Разберем несколько примеров, начиная с самых простых задач (школьный или муниципальный этап, 8-й, 9-й классы).

Задача 1.

В четырех пронумерованных пробирках находятся растворы хлорида бария, карбоната натрия, сульфата калия и хлороводородной кислоты. Не пользуясь никакими другими реактивами, определите содержимое каждой из пробирок.

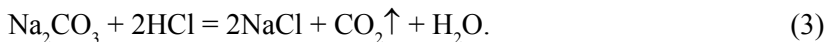
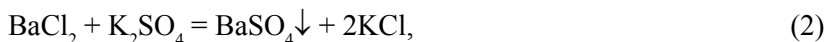
Методика решения

1) Рассмотрим содержимое пробирок. Мы увидим, что вещества визуально неразличимы – представляют собой бесцветные прозрачные растворы.

2) Составим таблицу (табл. 3) возможных попарных взаимодействий веществ, в результате которых мы будем (или не будем) наблюдать определенные признаки реакций.

Знаком « \leftrightarrow » обозначено отсутствие признаков реакции.

3) Запишем уравнения реакций:



4) Проведем мысленный эксперимент.

а) Если при прибавлении вещества из пробирки № 1 в другие пробирки в двух пробирках выпали белые осадки, а в третьей признаков реакции не наблюдается, то это означает, что в пробирке № 1 находится BaCl_2 (первая строка табл. 3). В той из пробирок, где не будет наблюдаться признаков химической реакции, следовательно, находится HCl . В двух других, где наблюдали выпадение белых осадков (BaCO_3 и BaSO_4), находились Na_2CO_3 и K_2SO_4 соответственно.

Таблица 3

**Взаимодействия веществ из пронумерованных пробирок
(попарно)**

Вещество в пробирке	Результаты взаимодействия вещества из пробирки с другими веществами			
	BaCl_2	Na_2CO_3	K_2SO_4	HCl
BaCl_2		Осадок (\downarrow)	Осадок (\downarrow)	–
Na_2CO_3	Осадок (\downarrow)		–	Выделение газа (\uparrow)
K_2SO_4	Осадок (\downarrow)	–		–
HCl	–	Выделение газа (\uparrow)	–	

Различить карбонат натрия и сульфат калия можно с помощью уже определенной соляной кислоты (рис. 1). (Заметим, что соляную кислоту можно прибавлять в данном случае и к получившимся осадкам – сульфат бария, в отличие от карбоната бария, в кислотах не растворяется.)

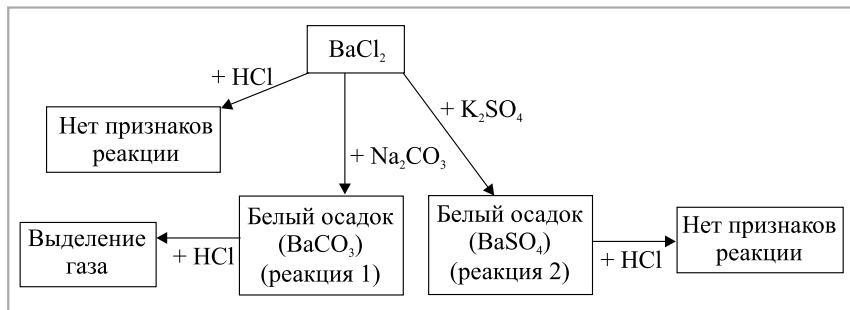


Рис. 1. Схема распознавания веществ при наличии в пробирке № 1 раствора хлорида бария (два этапа эксперимента)

б) Если при добавлении нескольких капель из пробирки № 1 в одной из трех других пробирок выпал белый осадок, в другой – выделился газ, а в третьей – не было признаков реакции, то в пробирке № 1 находится Na_2CO_3 (вторая строка табл. 3). В пробирке, в которой выпал белый осадок, находится BaCl_2 , газ выделился из пробирки, содержащей HCl , признаков реакции не было замечено в пробирке с раствором K_2SO_4 (рис. 2).

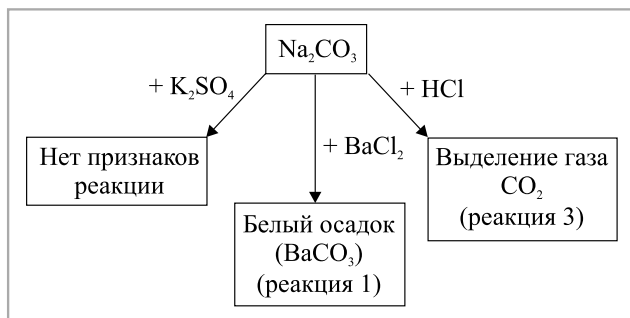


Рис. 2. Схема распознавания веществ при наличии в пробирке № 1 раствора карбоната натрия (эксперимент проводится в один этап)

в) Если при добавлении нескольких капель из пробирки № 1 в другие пробирки в одной из трех пробирок выпал белый осадок, а в двух других не было признаков реакции, то в пробирке № 1 находится K_2SO_4 (третья строка табл. 3). Белый осадок выпал в пробирке, где находился $BaCl_2$. Растворы карбоната натрия и соляной кислоты можно различить с помощью уже определенного хлорида бария (рис. 3).

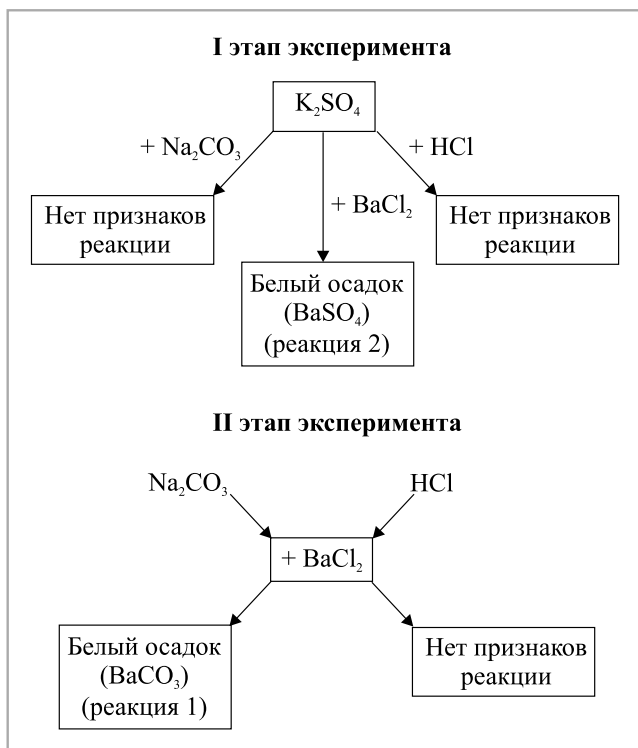


Рис. 3. Схема распознавания веществ при наличии в пробирке № 1 раствора сульфата калия (два этапа эксперимента)

г) Если при добавлении нескольких капель из пробирки № 1 в одной из трех пробирок выделился газ, в двух других не было признаков реакции, то в этом случае в пробирке № 1 находится раствор HCl (четвертая строка табл. 3). Газ выделился из пробирки, в которой находился Na_2CO_3 .

Растворы хлорида бария и сульфата натрия можно различить с помощью уже определенного карбоната натрия (рис. 4, см. с. 9).

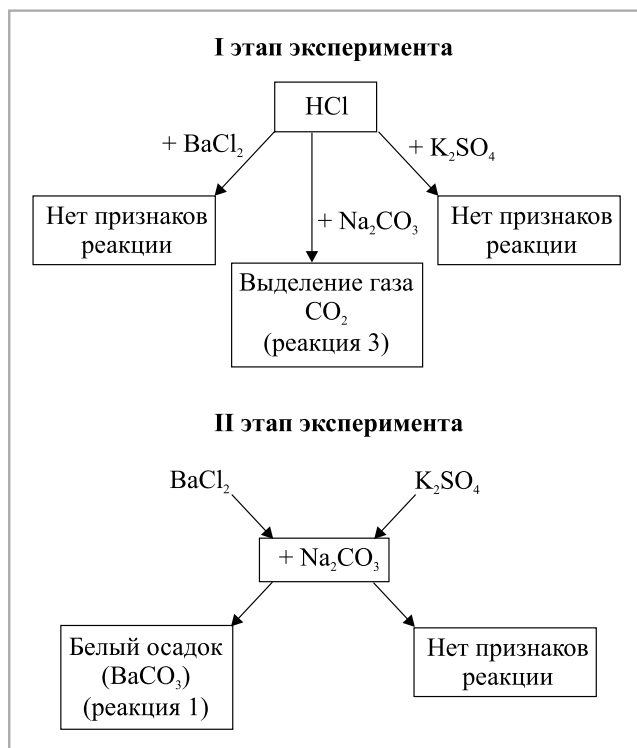


Рис. 4. Схема распознавания веществ при наличии в пробирке № 1 раствора соляной кислоты (два этапа эксперимента)

5) Проведем химический эксперимент.

В три пустые пробирки наливают около 2 мл растворов из пробирок под номерами 2, 3, 4 и добавляют в каждую по 5–6 капель раствора из пробирки № 1. Записывают результаты первого этапа эксперимента. При необходимости проводят второй этап эксперимента (в данном случае он требуется в трех из четырех возможных вариантов) – в пробирки с двумя не определенными еще веществами добавляют по 5–6 капель из пробирки с уже известным раствором.

Результаты записывают.

Мы рассмотрели четыре возможные варианта (см. табл. 3). Естественно, каждому школьнику представлен только один, решение которого он должен подробно описать.

Для более ясного понимания приведены схемы распознавания веществ. Изображать такую схему в решении не обязательно, они приведены при разборе всех четырех вариантов только для наглядности.

Подобную задачу при необходимости легко можно упростить, взяв 2–3 раствора, или усложнить – более четырех веществ.

Задача 2.

В пяти пронумерованных бюксах находятся кристаллические соли бария: карбонат, сульфат, сульфит, хлорид и ортофосфат. Определите содержимое каждого бюкса, используя в качестве дополнительных реактивов воду и разбавленные растворы соляной кислоты и перманганата калия.

Методика решения

1) Сначала посмотрим на содержимое бюксов. Мы увидим, что соли не различимы – представляют собой белые кристаллические вещества.

2) Затем составим таблицу (табл. 4, см. с. 10) возможных взаимодействий веществ с дополнительными реактивами, отметим определенные признаки протекания реакций.

Знаком «–» обозначено отсутствие признаков реакции.

Таблица 4

Взаимодействия веществ из пронумерованных пробирок с дополнительными реактивами

Дополнительные реактивы	Результаты взаимодействия веществ				
	$BaSO_4$	$BaCO_3$	$BaSO_3$	$Ba_3(PO_4)_2$	$BaCl_2$
H_2O	–	–	–	–	Растворение
HCl	–	Растворение с образованием газа (↑)	Растворение с образованием газа (↑)	Растворение без образования газа	–

Окончание табл. 4

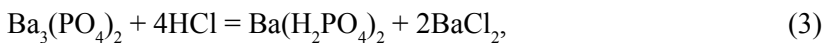
Дополнительные реактивы	Результаты взаимодействия веществ				
	BaSO ₄	BaCO ₃	BaSO ₃	Ba ₃ (PO ₄) ₂	BaCl ₂
KMnO ₄	–	–	Обесцвечивание раствора	–	–

Комментарии к таблице.

Вспомним, что из всех данных веществ только хлорид бария растворим в воде. В соляной кислоте растворяются сульфит, карбонат и ортофосфат бария. При растворении в ней сульфита и карбоната выделяется газ. Ортофосфат бария растворяется с образованием кислых, растворимых в воде солей, при этом газообразных продуктов не образуется.

Вспомним, что SO₂, в отличие от CO₂, обесцвечивает подкисленный раствор KMnO₄ или бромную воду, проявляя при этом свойства восстановителя.

3) Запишем уравнения реакций:



4) Непосредственное выполнение химического эксперимента.

а) Возьмем пять пустых пробирок, наполним их наполовину водой. В первую пробирку поместим несколько кристалликов из бюкса 1, во вторую – из бюкса 2 и т.д. Определим, в каком бюксе находится растворимый в воде хлорид бария.

б) Аналогичным образом, помещая несколько кристалликов каждой из четырех нерастворимых в воде солей бария в раствор соляной кислоты, идентифицируем нерастворимый в кислоте BaSO₄ и растворяющийся в кислоте без выделения газа Ba₃(PO₄)₂.

в) Чтобы различить карбонат и сульфит бария, поместим небольшое количество каждой из солей в отдельные пробирки. Сразу же

после приливания к этим солям соляной кислоты плотно закрываем их пробками с газоотводными трубками. Пропускаем выделяющиеся газы через заранее приготовленный бледно-розовый подкисленный раствор перманганата калия. Газ, обесцвечивающий раствор, выделяется из пробирки, в которой изначально находился BaSO_3 (рис. 5).

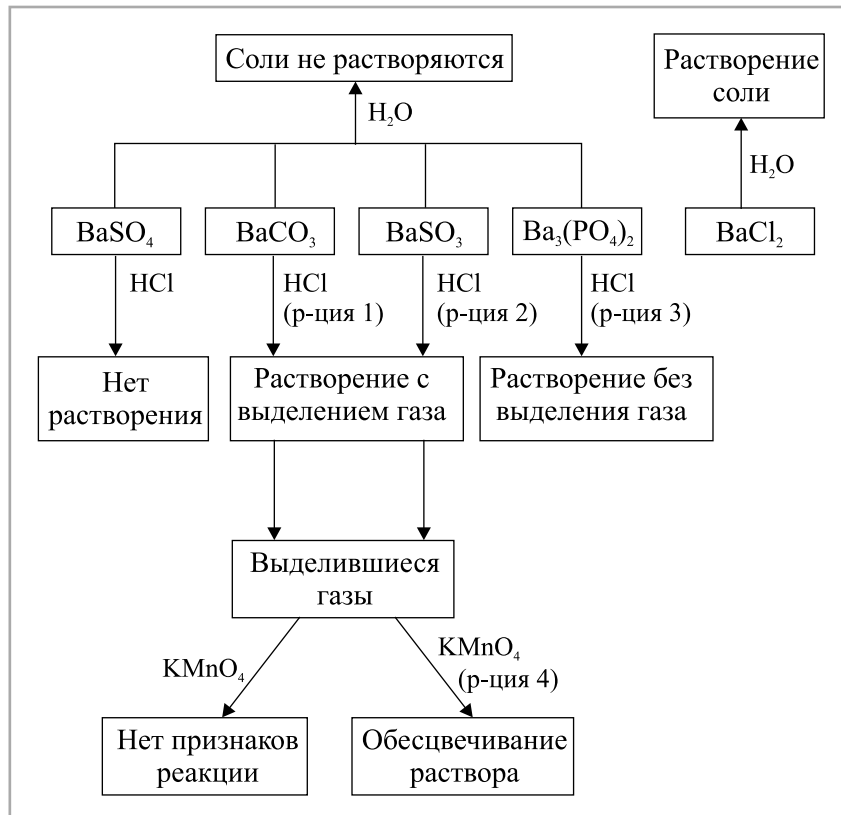


Рис. 5. Схема распознавания веществ с помощью дополнительных реактивов (три этапа эксперимента)

Приведенные выше задачи требуют выполнения *мысленного эксперимента* и могут предлагаться не только на экспериментальных, но и на теоретических турах.

Приведем пример задачи экспериментального тура на количественный анализ.

Задача 3. (Заключительный (V) этап, 2001 г., 10-й класс.)
Определение содержания хлороводородной кислоты и йодата калия в растворе при совместном присутствии

З а д а н и е . Определите количественное содержание хлороводородной кислоты и йодата калия в выданном растворе, используя имеющиеся на столе приборы и реагенты.

Предложите план количественного определения указанных веществ.

Напишите уравнения реакций, протекающих при определении.

Приведите формулы для расчета количества веществ в граммах.

Реагенты. KI (тв.), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1 М р-р), H_2SO_4 (10%-й р-р), крахмал (1%-й р-р).

Оборудование. Бюретка (25 мл), пипетка Мора (10 мл), колбы для титрования (100 мл) – 3 шт., воронка, шпатель, мерная колба (100 мл), часовое стекло.

Методика определения

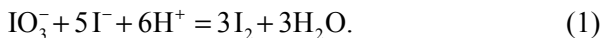
1) Количественно перенесите выданную пробу раствора в мерную колбу на 100 мл, доведите раствор до метки дистиллированной водой, плотно закройте пробкой и тщательно перемешайте.

2) Отберите пипеткой порцию исследуемого раствора (10,0 см³) в коническую колбу для титрования, добавьте около 10 мл дистиллированной воды, затем добавьте с помощью шпателя около 1 г сухого йодида калия и подкислите раствор серной кислотой (10 мл 10%-го раствора). Быстро оттитруйте полученный раствор стандартным раствором тиосульфата натрия до слабо-желтой окраски, добавьте 2–3 капли раствора крахмала и продолжите титрование до исчезновения синей окраски. Повторите титрование еще два раза. Запишите показания (среднее арифметическое из результатов трех титрований, V_1 , мл).

3) Отберите пипеткой новую порцию раствора (10,0 см³) в коническую колбу для титрования, добавьте около 10 мл дистиллированной воды, добавьте с помощью шпателя примерно 1 г сухого йодида калия, накройте часовым или предметным стеклом и оставьте на 10 мин. Затем оттитруйте стандартным раствором тиосульфата натрия, добавляя крахмал в тот момент, когда раствор станет светло-желтым. Повторите титрование еще два раза. Запишите показания (среднее арифметическое из результатов трех титрований, V_2 , мл).

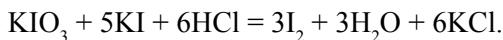
Р е ш е н и е

При добавлении йодида калия к исследуемому раствору протекает реакция:

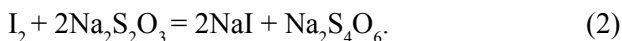


В результате реакции выделяется йод в количестве, эквивалентном и для ионов IO_3^- , и для ионов H^+ . Первый этап титрования (в присутствии серной кислоты) позволяет определить содержание KIO_3 .

На втором этапе (без добавления серной кислоты) определяют содержание HCl *:



Реакция, протекающая при титровании:

*Расчет.*

Если принять, что в изучаемом растворе было x моль KIO_3 и u моль HCl , то, согласно стехиометрии реакций (1) и (2), для первого этапа титрования требуется $6x$ моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, для второго этапа – u моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$$\frac{v(\text{KIO}_3)}{v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{1}{6}, \quad \frac{v(\text{HCl})}{v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{1}{1}.$$

Приведем подробные расчеты для первого этапа титрования.

Концентрация KIO_3 после приготовления раствора для исследования (из выданной пробы) равна $10x$ моль/л. (Напоминаем, что выданную пробу раствора довели до метки в колбе на 100 мл.)

В 10 мл $10x$ М раствора содержится $10x \cdot 0,01 = 0,1x$ моль KIO_3 .

На титрование израсходовали V_1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) мл раствора тиосульфата натрия с концентрацией c ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) моль/л. Следовательно,

$$v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = V_1 \cdot c \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

(Множитель 10^{-3} появляется при переводе размерности объема из [мл] в [л].)

* Определение количества соляной кислоты таким способом возможно, если оно не превышает количество йодата калия более чем в 6 раз. – *Прим. ред.*

$$\frac{v(\text{KIO}_3)}{v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{1}{6},$$

$$v(\text{KIO}_3) = \frac{v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{6} = \frac{V_1 \cdot c \cdot 10^{-3}}{6},$$

$$\text{т.к. } v(\text{KIO}_3) = 0,1x,$$

$$x = \frac{V_1 \cdot c \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 0,1}.$$

$$m(\text{KIO}_3) = \frac{M(\text{KIO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 10^{-2}}{6} \text{ г.}$$

Для второго этапа исследования на титрование было израсходовано $V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$:

$$m(\text{HCl}) = M(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 10^{-2} \text{ г.}$$

В методических пособиях к олимпиадам даются итоговые формулы, по которым можно быстро подсчитать результаты эксперимента:

$$m(\text{KIO}_3) = \frac{M(\text{KIO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{колбы}}}{1000 \cdot 6 \cdot V_{\text{пипетки}}} \text{ г,}$$

$$m(\text{HCl}) = \frac{M(\text{HCl}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{колбы}}}{1000 \cdot V_{\text{пипетки}}} \text{ г,}$$

где $m(\text{KIO}_3)$ и $m(\text{HCl})$ – масса йодата калия и хлороводородной кислоты в граммах; $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/л; $V_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ и $V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – объемы раствора тиосульфата натрия, пошедшие на первое и второе титрование соответственно; $M(\text{KIO}_3)$ и $M(\text{HCl})$ – молярные массы йодата калия и хлороводородной кислоты; $V_{\text{колбы}}$ и $V_{\text{пипетки}}$ – объем мерной колбы и объем пипетки, мл.

Обращаем внимание слушателей, что в ходе экспериментального тура выведение школьниками итоговой формулы необязательно, но необходимо показать все стадии расчетов.

Задача 4. (Заключительный (V) этап, 2005 г., 11-й класс.)***Изучение окисления йодид-ионов
пероксидом водорода в кислой среде***

Окисление йодид-ионов пероксидом водорода в кислой среде представляет собой многостадийный процесс.

Выражение закона действующих масс для скорости рассматриваемой реакции (v) выглядит следующим образом:

$$v = k \cdot [\text{H}^+]^m \cdot [\text{I}^-]^n \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^z, \quad (1)$$

где k – константа скорости реакции, n , m , z – порядки реакции по H^+ , I^- и H_2O_2 соответственно.

Задания.

1. Напишите уравнение исследуемой реакции. При каких условиях эксперимента выражение для скорости реакции (v) принимает следующий вид:

$$v = k_{\text{эксп}} \cdot [\text{I}^-]^n, \quad (2)$$

где $k_{\text{эксп}}$ – экспериментально определяемая константа скорости реакции?

Для чего в реакционную смесь добавляют тиосульфат натрия? Напишите уравнение соответствующей реакции.

2. Предложите методику определения порядка реакции по йодид-иону с использованием имеющихся на столе реактивов и оборудования. Напишите уравнения реакций. Проведите эксперимент и сопоставьте полученную величину порядка реакции со стехиометрическим коэффициентом при ионе I^- в уравнении реакции.

Реактивы. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,04 М раствор); KI (0,1 М раствор); раствор А (свежеприготовленная смесь: 1 объем 2 М H_2SO_4 , 8 объемов воды и 1 объем 3%-го раствора H_2O_2); раствор крахмала.

Оборудование. Прибор для исследования скорости химической реакции (рис. θ); три пипетки или дозаторы, капельные или микробюретки; секундомер.

Для построения графиков используется миллиметровая бумага.

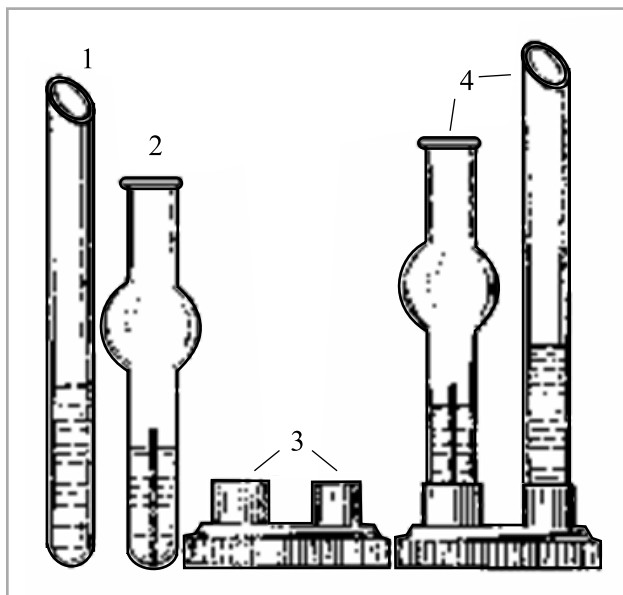


Рис. 6. Прибор для определения скорости реакции:

1 – пробирка-трубочка; 2 – фигурная пробирка;

3 – штативы для пробирок;

4 – пробирки, установленные в штативе

Решение

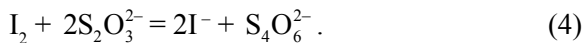
1. Уравнение исследуемой реакции:



Изучение таких реакций затруднено тем, что концентрации всех реагирующих веществ уменьшаются во времени. Вместе с тем, для того чтобы определить порядок реакции, нужно наблюдать зависимость скорости реакции от концентрации каждого реагента по отдельности. В некоторых случаях этого можно добиться, если все реагенты, кроме одного, или находятся в реакционной смеси в большом избытке (в 10 и более раз, тогда расходом их в процессе реакции можно пренебречь), или если их концентрация постоянна.

Указанное в условии выражение (2) будет справедливо, если создать условия, когда изменением концентраций H^+ и H_2O_2 в ходе реакции можно пренебречь.

Для того чтобы было удобно следить за скоростью протекания реакции, в реакционную смесь вводят определенное количество тиосульфата натрия, который быстро восстанавливает образующийся в реакции (3) йод до йодид-иона:



Вследствие этого свободный йод в реакционной смеси появляется не сразу, а только после полного расходования тиосульфат-ионов в растворе. В момент появления йода реакционная смесь, содержащая крахмал, окрашивается в сине-черный цвет. За время протекания реакции принимается время расходования одного и того же количества тиосульфат-ионов, которое будет тем меньше (а скорость реакции тем больше), чем больше концентрация йодид-ионов в исходном растворе. Скорость изучаемой реакции (3) в этом случае будет равна скорости расходования тиосульфата (реакция (4)):

$$v = \frac{\Delta c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{\Delta \tau}.$$

Поскольку конечная концентрация тиосульфат-иона равна нулю, уравнение для расчета скорости реакции окисления йодид-ионов пероксидом водорода в кислой среде принимает вид:

$$v = \frac{c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{\Delta \tau}.$$

2. Методика выполнения работы.

1) С помощью дозатора налейте в пробирку-трубочку 3,00 мл (точно!) раствора А, прибавьте 3 капли раствора крахмала и поместите в гнездо специальной подставки. В фигурную пробирку с помощью пипеток, дозаторов или микробюреток (отдельных для каждого раствора) последовательно налейте 0,4 мл раствора KI, 0,3 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 2,3 мл H_2O .

Быстро перелейте раствор из пробирки-трубочки в фигурную пробирку, одновременно включив секундомер. Растворы сразу же перемешайте, опустив 2–3 раза пробирку-трубочку до дна фигурной

пробирки. Отметьте время появления синей окраски во всем объеме раствора. Занесите результат в таблицу (табл. 5, см. с. 14).

Концентрацию йодид-ионов рассчитывают исходя из начальной концентрации ($c_{\text{исх}} = 0,1$ моль/л), общего объема смеси растворов в фигурной пробирке и объема раствора йодида калия, взятого для конкретного эксперимента.

2) В пробирку-трубочку налейте то же количество раствора А, а в фигурную пробирку 0,8 мл раствора KI, 0,3 мл тиосульфата натрия, и 1,9 мл воды. (Общий объем раствора в фигурной пробирке должен оставаться постоянным, равным 3,00 мл.) Повторите эксперимент, занесите результат в таблицу (табл. 5).

Таблица 5

№ эксперимента	Объем раствора, мл				c_{Γ^-} , моль/л	$\ln c_{\Gamma^-}$	$\Delta\tau$, с	τ , моль/(л · с)	$\ln \tau$
	А	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	KI	H_2O					
1	3	0,3	0,4	2,3					
2	3	0,3	0,8	1,9					
3	3	0,3	1,2	1,5					
4	3	0,3	1,6	1,1					

3) Проведите эксперимент, наливая в фигурную пробирку то же количество тиосульфата натрия 1,2 мл раствора KI и 1,5 мл воды. Занесите результаты в таблицу.

4) Проведите эксперимент с 1,6 мл раствора KI и 1,1 мл H_2O . Результат занесите в таблицу.

На основе данных таблицы (см. табл. 5) постройте график в координатах $\ln \tau - \ln c_{\Gamma^-}$ (при постоянной температуре). По графику определите порядок реакции по йодид-иону.

П р и м е ч а н и е. При построении графиков следует выбрать такой масштаб, чтобы:

а) точки экспериментальных значений занимали все поле координат (рис. 7, рис. 8).

б) угол наклона прямой был близок к 45° .

Тангенс угла наклона полученной экспериментально прямой к оси абсцисс равен порядку реакции по йодид-ионам.

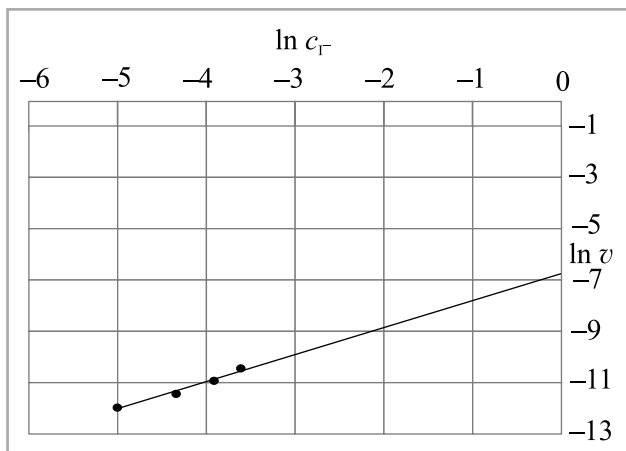


Рис. 7. Вариант построения графика на основе экспериментальных данных (неудачный масштаб)

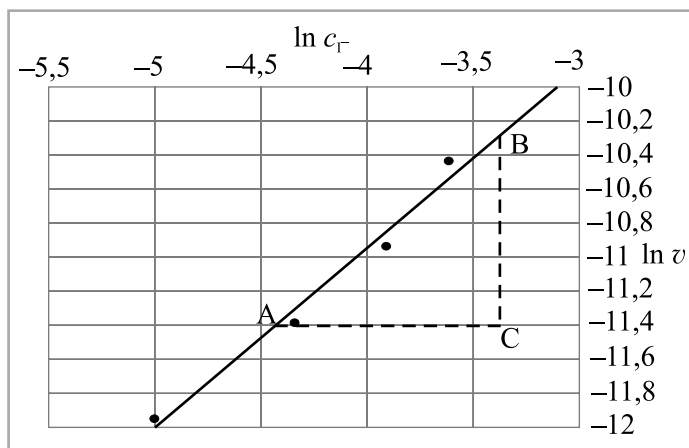


Рис. 8. Вариант построения графика на основе экспериментальных данных (удачный масштаб)

(Тангенс угла наклона полученной экспериментальной прямой к оси абсцисс можно вычислить через длины сторон треугольника ABC с учетом масштаба координатных осей.)

* * *

В заключении лекции приведем цитату из документа более чем двадцатилетней давности: «У учеников всех классов слаба техника выполнения эксперимента (фильтрование, взвешивание, титрование)»*. Мы сталкиваемся с этой проблемой по сей день. Даже у участников Всероссийской олимпиады школьников по химии с хорошей теоретической подготовкой результаты выполнения экспериментального тура оставляют желать лучшего. При подготовке к олимпиадам различного уровня необходимо уделять должное внимание обучению основным экспериментальным навыкам в школе.

* Об итогах XIII Всероссийской физико-математической и химической олимпиады школьников 1986/87 учебного года и о порядке проведения олимпиады в 1987/88 учебном году. Приказ Министерства просвещения РСФСР от 29 июня 1987 года № 116.

Лекция № 8

Методические принципы подготовки школьников к олимпиадам

Использование современных педагогических технологий при подготовке к олимпиадам различного уровня

В настоящее время педагогическую технологию (ПТ) понимают как последовательную, взаимосвязанную систему действий педагога,

Схема

Формы подготовки школьников к олимпиадам

химии), помощь в самоопределении и развитии личности участника олимпиады, а также формирование у подопечного методологических знаний.

При подготовке к олимпиаде следует уделять большое внимание и поощрять самостоятельную работу подростка. Самостоятельный творческий поиск является самой эффективной формой подготовки к олимпиаде. Можно проводить факультативы, показывая методологию решения нетрадиционных задач, можно индивидуально заниматься с юным дарованием, но если подросток в какой-то момент не почувствует желания искать новые знания для того, чтобы решать все более трудные задачи, вряд ли участие в олимпиадах доставит ему удовлетворение и будет удачным.

Итак, что необходимо для успешной подготовки школьников к олимпиадам? Во-первых, желание учителя этим заниматься. Нельзя

добиться результатов в любом деле, если нет внутренней мотивации. Во-вторых, наличие пытливых, ищущих, увлеченных естественными науками школьников. Наверяд ли стоит говорить об успешности углубленного изучения химии школьником, тяготеющим к гуманитарным знаниям.

Педагогический опыт и талант помогут учителю увидеть способного подростка, которому интересно больше заниматься химией и который обладает целеустремленностью, волей к преодолению препятствий, к достижению цели.

Только при наличии этих условий можно серьезно говорить о подготовке к олимпиадам.

Очень важную роль при подготовке школьников к олимпиадам различного уровня играет психологический тренинг. Ни для кого не секрет, что участник олимпиады испытывает стресс, причем, чем выше уровень олимпиады, тем стресс больше. От правильного настроения зависит не только результат участника, но и его психологическое здоровье. Поэтому мы настоятельно рекомендуем привлекать школьных психологов к работе с участниками олимпиады. Особое внимание необходимо уделить умениям концентрироваться на главном, не заикливаться на неудачах. Ведь на выполнение определенного числа задач отводится максимум пять астрономических часов. Нельзя забывать о том, что надо тактично оказать помощь школьнику после окончания олимпиады, независимо от того, входит ли он в число победителей и призеров или так и не стал дипломантом.

Тактика и стратегия подготовки и участия в олимпиадах

«Тактика и стратегия подготовки и участия в олимпиадах...» кого? К настоящему времени сложился стереотип, что в олимпиадах участвуют школьники. А как же педагоги-наставники? Неужели они не участвуют в олимпиадном движении? Почему разрывается логичный тандем «учитель–ученик»?

Выше мы писали, что основной формой подготовки к олимпиадам является самостоятельная работа подростка. То же самое можно сказать и о наставнике: подготовка к участию в олимпиаде – это большая творческая работа учителя. В чем она заключается? Для начала необходимо

четко понять, что такое олимпиада: из каких этапов* и туров (теоретический и экспериментальный) состоит, какие типы заданий бывают, какие мероприятия кроме непосредственно самих туров входят в программу проведения олимпиады, каково содержание олимпиадных задач. Четкую систему олимпиадного движения необходимо довести до учеников, показав, к чему они могут стремиться, что их ожидает.

Согласно Закону об образовании победители и призеры заключительного (четвертого) этапа Всероссийской олимпиады школьников имеют право быть зачисленными в профильные вузы без вступительных испытаний. Победители и призеры регионального (третьего) этапа при поступлении в вузы имеют право воспользоваться льготами, предусмотренными правилами приема в соответствующий вуз.

Победители и призеры заключительного этапа, достигшие 14 лет, номинируются на премию для поддержки талантливой молодежи. Каждый субъект РФ грантами и именными стипендиями поддерживает победителей и призеров регионального и муниципального этапов.

Необходимо разбудить в ученике честолюбие, но не гордыню. Любой образовательный процесс обязательно включает в себя воспитательный аспект. Ученики, способные решать олимпиадные задачи, зачастую обладают завышенным самомнением и низкой степенью социализации. Это надо помнить и стараться максимально корректировать негативные стороны характера своего ученика. Подростка, который хочет добиться положительных результатов, можно привлечь, например, к помощи отстающим в классе. Это только один из возможных путей помощи одаренному подростку – дать почувствовать, что его знания необходимы не только для того, чтобы получать дипломы олимпиад. Педагогический такт подскажет вам еще много путей. Главное – ни в коем случае нельзя давать одаренному школьнику замыкаться со своими проблемами (а их у него предостаточно).

Итак, стратегические цели понятны, необходимо разработать тактические шаги. Что делают на олимпиадах школьники? Решают теоретические задачи, выполняют эксперименты. Вот от этого и

* Мы постоянно сталкиваемся с заблуждением, что школьная, муниципальная и региональная олимпиады якобы не являются этапами Всероссийской олимпиады. Еще раз подчеркнем, что Всероссийская олимпиада школьников по химии проходит в четыре этапа (см. лекцию № 1). Участие в школьном, муниципальном и региональном этапах не менее важно, чем в заключительном.

надо отталкиваться. На начальной стадии работы необходимо способствовать развитию у школьников интереса к химии – предлагать для чтения интересную научно-популярную литературу, разрешать проводить самим простые химические опыты.

Если школьники показывают, что хотели бы продолжать углублять свои знания по химии, а главное, желают участвовать в олимпиадах, необходимо начинать с ними активную внеурочную работу. Планировать аудиторные занятия стоит следующим образом: примерно 75% времени отводится на решение и разбор задач теоретических туров, 25% времени – на выполнение задач экспериментального тура.

Планируя самостоятельную деятельность школьника, необходимо нацеливать его на работу со следующими материалами:

- материалы олимпиад различного уровня;
- вузовские учебники;
- специализированная литература.

Мы обращаем внимание на подготовку школьников по физике и математике. Очень важно, чтобы у участника олимпиады был прочный фундамент не только химических, но и физических, и математических знаний. Успешное постижение химии невозможно без этих наук. Как показывает практика, школьники, принимающие участие в химических олимпиадах, сталкиваются с существенными трудностями по естественно-научным дисциплинам. «Специалист подобен флюсу...» – писал Козьма Прутков. В ваших силах способствовать развитию у ученика широкого кругозора.

Кроме естественно-научных знаний у школьников должен быть определенный набор методологических приемов – способов, помогающих добывать новые знания и творчески перерабатывать уже имеющиеся. Хорошо, если в школе есть предмет «Логика». Если нет, подарите школьнику учебник логики и старайтесь как можно чаще останавливать внимание вашего подопечного на том, как он получил ответ, с помощью каких умозаключений к нему пришел. Предлагайте ученику придумывать олимпиадные задачи. Кроме того, следует уделять особое внимание самопроверке полученных результатов при решении различных задач.

Сколько раз на показе работ на олимпиадах различного уровня мы слышали возглас участников: «Ой, я невнимательно прочитал(а) условие задачи!...» Подросткам не хватает собранности и внимания. Одно из объяснений

подобной невнимательности заключается в том, что за ограниченное время (не более пяти часов) необходимо решить заданное число задач, и участник, торопясь все успеть, начинает читать условия задач «по диагонали». Следует напоминать школьникам, что при чтении условия задачи надо быть начеку, иначе в силу стереотипов, которые выработались в ходе изучения химии, можно увидеть не то, что действительно дано и следует рассчитать.

Например, в большинстве стандартных задач на выведение молекулярной формулы вещества задаются массовые доли элементов. А кто мешает задать количественный состав через мольные доли? Понятно, что, решая подобную задачу через массовые доли, правильный ответ не получится. Отметим, что подобные задачи полезны с точки зрения воспитания внимательности и четкости при выполнении работы.

Задача 1. (Олимпиада «Ломоносов-2005».)

Химическое соединение состоит из 16,67% углерода, 41,67% водорода, 8,33% азота (по молям) и кислорода. Соединение является солью.

1. Определите молекулярную формулу соединения, если известно, что она совпадает с простейшей.
2. Дайте название соединению.

Р е ш е н и е

1. Вычислим мольный процент кислорода:

$$\chi(\text{O}) = 100 - 16,67 - 41,67 - 8,33 = 33,33\%.$$

Брутто-формулу соединения можно представить в общем виде: $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}_k$.

$$x : y : z : k = 16,67 : 41,67 : 8,33 : 33,33 = 2 : 5 : 1 : 4,$$

отсюда следует, что брутто-формула определяемого соединения – $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_4$.

Поскольку по условию задачи это соединение – соль, то в качестве катиона может быть только ион NH_4^+ , следовательно, на кислотный остаток приходится один атом водорода, два атома углерода и четыре атома кислорода. Молекулярная формула соединения – $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$.

2. Гидрооксалат аммония.

В задачах на газовые смеси в большинстве случаев количественный состав компонентов задается в объемных долях. Но можно задать его и в массовых долях!

Задача 2. (Олимпиада «Ломоносов-2005».)

Массовые доли азота и оксида углерода(II) в трехкомпонентной газовой смеси равны соответственно 10,00 % и 15,00 %. Объемная доля третьего компонента равна 72,41%. Определите третий компонент газовой смеси и среднюю молярную массу смеси (M_{cp}).

Р е ш е н и е

Примем, что масса смеси 100 г. Тогда в ней содержится:

$$10/28 + 15/28 = (10+15)/28 = 0,893 \text{ моль } N_2 \text{ и } CO,$$

$$(100-25)/M_x = 75/M_x \text{ моль третьего компонента.}$$

Согласно закону Авогадро нетрудно доказать, что объемные доли компонентов газовой смеси (φ) равны мольным долям (χ).

Внесем дополнительные обозначения: φ_x – объемная доля третьего компонента, χ_x – мольная доля третьего компонента, $v_{\text{см}}$ – число моль газов в смеси, v_x – число моль третьего компонента в 100 г смеси.

$$\varphi_x = \chi_x = v_x/v_{\text{см}} = \frac{75/M_x}{0,893 + 75/M_x} = 0,7241.$$

Решая это уравнение, получаем:

$$M_x = 32 \text{ (г/моль).}$$

Следовательно, третий компонент газовой смеси – кислород.

$$M_{\text{cp}} = \frac{100}{0,893 + 75/32} = 30,89 \text{ (г/моль).}$$

Ответ. Третий компонент газовой смеси – кислород (O_2),

$$M_{\text{cp}} = 30,89 \text{ г/моль.}$$

Другим возможным вариантом ответа является CH_3OH , т.к. не указаны условия (температура и давление). Подумайте, какие еще газообразные вещества имеют молярную массу 32 г/моль.

Рассмотрим пример еще одной олимпиадной задачи, в которой сочетаются массовые и объемные доли.

Задача 3. (Региональный (III) этап 2006 г., 9-й класс.)

В газовой смеси содержится метан (CH_4) ($\varphi = 40\%$, $\omega = 48,5\%$), оксид азота(II) ($\varphi = 20\%$) и некий третий компонент.

Предложите название третьего компонента газовой смеси.

Р е ш е н и е

Для удобства расчетов составим таблицу.

Газ	M , г/моль	φ	V , л (на 100 л смеси)	m , г
CH_4	16	0,40	40	$40/22,4 \cdot 16 =$ $= 28,57$
NO	30	0,20	20	$20/22,4 \cdot 30 =$ $= 26,78$
X	x	0,40	40	$40/22,4 \cdot x =$ $1,79x$

Поскольку известна массовая доля метана в смеси, то можно составить следующее уравнение:

$$\omega(\text{CH}_4) = \frac{28,57}{28,57 + 26,78 + 1,79x} = 0,485,$$

откуда $x = 2$.

Молярная масса 2 г/моль может быть только у водорода (H_2).

Ответ. Название третьего компонента газовой смеси – водород.

Мы привели несколько наиболее ярких примеров задач, при чтении условий которых возможны ошибки, связанные со стереотипным восприятием текста.

Другой тип невнимательности – некоторые участники олимпиад не анализируют собственное решение! Ведь получение ответа – это всего лишь часть решения. Необходимо проверить, насколько полученный ответ соответствует условию задачи и здравому смыслу.

Например, в ответе школьника указано, что в стакане воды содержится $8,3 \cdot 10^{-24}$ (показатель степени *минус* 24!) молекул воды. Возможно, в ходе решения он ошибся в написании? Хотя, проанализировав полученный ответ, участник олимпиады должен был бы тут же исправить оплошность.

Приведем еще пример олимпиадной задачи (фрагмент), иллюстрирующий еще один тип невнимательности участников олимпиады.

Задача 4. (Региональный (III) этап 2004 г., 10-й класс.)

При полном сгорании 12,84 г вещества В образовалось 8,1 л CO_2 (измеренного при температуре 25 °С и давлении 110 кПа), 2,16 г воды и 8,28 г карбоната калия.

Определите брутто-формулу вещества В.

Р е ш е н и е

Вспомним уравнение Менделеева–Клапейрона:

$$pV = \nu RT.$$

$$\nu(\text{CO}_2) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{110 \cdot 8,1}{8,31 \cdot 298} = 0,36 \text{ моль.}$$

В молекуле CO_2 содержится один атом углерода, следовательно, $\nu_1(\text{C}) = 0,36$ моль.

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 2,16/18 = 0,12 \text{ моль; } \nu(\text{H}) = 0,24 \text{ моль.}$$

$$\nu(\text{K}_2\text{CO}_3) = 8,28/138 = 0,06 \text{ моль.}$$

В 0,06 моль карбоната калия содержится 0,12 моль калия и 0,06 моль углерода ($\nu_2(\text{C}) = 0,06$ моль).

$$\nu(\text{C}) = \nu_1(\text{C}) + \nu_2(\text{C}) = 0,36 + 0,06 = 0,42 \text{ моль.}$$

Проверим элементный состав:

$$0,42 \cdot 12 + 0,24 \cdot 1 + 0,12 \cdot 39 = 9,96 \text{ г.}$$

Поскольку по условию задачи полностью сгорело 12,84 г, можно сделать вывод, что в навеске вещества содержался еще и кислород в количестве:

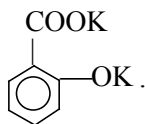
$$12,84 - 9,96 = 2,88 \text{ г.}$$

$$\nu(\text{O}) = 2,88/16 = 0,18 \text{ моль.}$$

Брутто-формула вещества В: $\text{C}_x\text{H}_y\text{K}_z\text{O}_i$.

$$x: y: z: i = 0,42: 0,24: 0,12: 0,18 = 7: 4: 2: 3.$$

Брутто-формула: $\text{C}_7\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_3$ – калийная соль полностью замещенной салициловой (2-гидроксibenзойной) кислоты K_2CO_3 .



Часть участников олимпиады, решающих эту задачу, допустили, казалось, небольшую ошибку: они «забыли», что углерод есть не только в CO_2 , но и в K_2CO_3 . Из-за этого «пустячка» задача не была решена полностью.

Задача 5. (Региональный (III) этап 2004 г., 11-й класс, фрагмент.)

Ниже приведены данные о процессах:

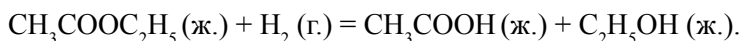
Процесс	Энергетический эффект
Образование 36 г H_2O (г.) из простых веществ	Выделяется 484 кДж

Процесс	Энергетический эффект
Полное сгорание 18 г CH_3COOH (ж.) до CO_2 (г.) и H_2O (ж.)	Выделяется 268,2 кДж
Полное сгорание 18,4 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ж.) до CO_2 (г.) и H_2O (ж.)	Выделяется 558,8 кДж
Образование 52,8 г $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (ж.) в ходе реакции этерификации	Выделяется 3 кДж
Испарение 9 г H_2O (ж.)	Поглощается 22 кДж

Рассчитайте тепловой эффект реакции этилового эфира уксусной кислоты с водородом на палладиевом катализаторе (в расчете на 1 моль эфира).

Р е ш е н и е

Уравнение реакции гидрирования этилового эфира уксусной кислоты:



Для того чтобы рассчитать тепловой эффект этой реакции (по закону Гесса), необходимо комбинировать термохимические уравнения, в которых присутствуют $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (ж.), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ж.), CH_3COOH (ж.) и H_2 (г.).

Подробное решение этой задачи приведено в лекции № 5.

Основная ошибка в ходе решения этой задачи была связана с тем, что школьники забыли о необходимости учета стандартной теплоты испарения воды, потому что в процессе синтеза из простых веществ вода получается в газообразном состоянии.

В предыдущей лекции мы рассказывали об экспериментальных турах и методике решения экспериментальных задач. Существенной проблемой является отсутствие у учащихся навыков ведения лабораторного эксперимента. В этом заключается основная причина низкой результативности

выступления школьников на экспериментальных турах. Мы знаем, что ситуация с лабораторным оборудованием и реактивами в школах удручающая. При этом мы знаем и то, что учителя-подвижники делают все для того, чтобы школьники могли «почувствовать вещество» в ходе химического эксперимента. Если есть возможность, стоит привлекать вузовских преподавателей. Даже используя только оборудование и реактивы, имеющиеся в школьных кабинетах, можно научить школьника готовить растворы заданных концентраций, проводить простейшие синтезы органических и неорганических веществ, разделять смеси и проводить очистку веществ. Неразрешимых ситуаций нет.

Организационно-методическая работа учителя-наставника

Выше мы подробно осветили вопросы взаимодействия «ученик–учитель». Кроме непосредственной работы со школьниками учитель также готовит задания первого (школьного) этапа Всероссийской олимпиады школьников по химии. Эти задачи обсуждаются на школьных и муниципальных методических объединениях. О содержании олимпиадных задач мы писали в лекции № 3. У каждого учителя наверняка есть своя подборка олимпиадных задач за несколько лет. В рамках обмена опытом предлагаем вам на страницах периодических изданий поделиться наработанными материалами. У каждого учителя имеется также библиотека химической и методической литературы. Ее пополнение также можно отнести к организационно-методической работе учителя. Список рекомендуемой литературы был опубликован в лекции № 3.

Методические подходы к составлению олимпиадных задач

В лекции № 3 были подробно обсуждены вопросы составления олимпиадных задач и формирования комплектов задач для разных классов. Повторим основные требования к задачам, предлагаемым на различных этапах Всероссийской олимпиады:

1) содержание олимпиадных заданий должно быть максимально разнообразным, задания должны иметь сеть внутри- и межпредметных связей;

2) олимпиадные задачи должны быть ориентированы в основном на логическое мышление, на применение, а не воспроизведение фактологических знаний по химии;

3) задачи, по возможности, должны быть такими, чтобы ошибка, допущенная участником олимпиады на начальной стадии решения, позволила бы ему добиться, хотя бы частично, положительных результатов;

4) задачи должны иметь дифференцирующие вопросы и задания: от «утешительных» до вопросов и заданий, с которыми могут в полной мере справиться только самые способные участники.

Задачи любого этапа ВОШ(х) требуют определенной системы оценивания. Авторами данного курса лекций разработаны следующие критерии оценки качества составляемых химических задач:

1) понятность условия задачи;

2) дифференцированная система оценивания решения задачи, четко соответствующая условию;

3) наличие возможности применения фактологического материала в процессе решения задачи;

4) наличие возможности нелинейного решения задачи (модульность);

5) комбинированность задачи (наличие внутри- и межпредметных связей, качественных и расчетных заданий);

6) наличие «ключей»;

7) ограничение числа вопросов (заданий) в задаче;

8) наличие «утешительной» части задачи.

Понятность условия задачи.

Это один из основных критериев оценки. Четкие и понятные условия задачи необходимы для ознакомления с ее содержанием, уяснения фактов и явлений, в ней описанных. Записывая эти условия, учащиеся пытаются осмыслить суть задачи, понять ее идею. Чем доступнее для понимания условие задачи, тем участнику олимпиады проще составить опорную схему, план ее решения.

Дифференцированная система оценивания решения задачи, четко соответствующая условию.

В каждой задаче химической олимпиады содержатся вопросы и задания различной трудности. Необходимо, чтобы система оценки была справедливой: задания, которые требуют больших усилий для их решения (предполагают проведение значительного числа логических операций), должны принести участнику большее число баллов. Правильные ответы на вопросы, подкрепленные правильным объяснением, оцениваются большим количеством баллов.

Наличие возможности применения фактологического материала в процессе решения задачи.

Знания, необходимые для решения задач, можно условно подразделить на две группы: знания, которые ученик приобретает непосредственно при разборе задачи, построении логической цепочки решения, и знания, без привлечения которых сам процесс решения невозможен. Последняя группа относится к фактологическим знаниям. Сюда входят различные определения, основные теории и законы, разнообразные химические понятия, физические и химические свойства веществ, формулы соединений, уравнения химических реакций. Проблемой при составлении задач является поиск «золотой середины» – чтобы при решении задач участники использовали как прочные и глубокие знания, так и развитое гибкое мышление.

Наличие возможности нелинейного решения задачи (модульность).

Это критерий, который определяет подход к решению задачи. Одни задачи требуют решения «в лоб» (линейный подход). Решение задач этого типа можно представить в виде определенной последовательности шагов или этапов. Ошибка на каком-либо этапе решения не позволит правильно произвести решение следующих этапов.

Другие задачи предполагают наличие нелинейного подхода. Задачи этого типа имеют несколько «зацепок» для нахождения правильного решения. Такой тип является более предпочтительным и соответствует требованиям к задачам химических олимпиад.

Комбинированность задачи (наличие внутри- и межпредметных связей, качественных и расчетных заданий).

Данный критерий показывает, насколько задача является разноплановой по содержанию. В идеальном случае в задаче должна быть как качественная, так и расчетная составляющая, задача должна охватывать разные области химии, иметь межпредметные связи.

Наличие «ключа».

«Ключ» – это подсказка, которая должна помочь участнику олимпиады понять идею задачи, направить на правильный путь решения. «Ключ» может быть заложен в эпиграфе или в тексте условия. Например, в форме данных элементного анализа.

Ограничение числа вопросов (заданий) в задаче.

Задачи химической олимпиады никогда не состоят из одного задания. В ходе решения участнику предлагается ответить на ряд вопросов различного характера. С одной стороны, задача должна охватить многие разделы химии, с другой стороны – школьники имеют строгие временные рамки для выполнения всего комплекта задач (не более пяти астрономических часов). Для оценки качества задачи данный критерий является весьма важным. На выполнение теоретического тура школьного и муниципального этапов отводится не более четырех астрономических часов. Оптимальное число сложных задач (включающих 2–3 вопроса, которые требуют трудных вычислений или сложных логических построений) – 4. Если задачи не очень сложные, то их число может быть увеличено до 5–6.

Наличие «утешительной» части задачи.

Как было сказано выше, задача состоит из нескольких заданий (вопросов). Некоторые задания (вопросы) составляются таким образом, что подавляющее большинство школьников решит их на максимальный балл. Правильное решение «утешительной» части благоприятно сказывается на психоэмоциональном состоянии школьников, которым не удалось пройти на следующий этап.

Авторы надеются, что описанные критерии оценивания олимпиадных задач помогут в работе по составлению комплектов заданий школьного и муниципального этапов.

Олимпиады как средство повышения квалификации педагогов-наставников

Всероссийская олимпиада школьников по химии – уникальный творческий и интеллектуальный форум. На всех этапах, от школьного к заключительному, участниками являются и школьники, и их педагоги-наставники. Мы настоятельно рекомендуем на всех этапах проводить круглые столы с участием педагогической и научной общественности, обсуждать актуальные проблемы химического образования, делиться опытом. При организации всех этапов олимпиады необходимо закладывать в программу их проведения лекции и семинары с методистами и учеными, мастер-классы наставников, чьи ученики регулярно показывают высокие результаты на различных олимпиадах.

Роль интернет-общения и средств массовой информации в обмене педагогическим опытом

За последние несколько лет Интернет стал неотъемлемой частью нашей жизни. Сейчас уже трудно себе представить, что компьютер не имеет выхода в сеть. Часть общения перешла в виртуальное пространство. Электронная почта, форумы, чаты – то, что подростки используют для общения между собой – должны быть открытыми формами общения и для учителей.

Центральная методическая комиссия (ЦМК) Всероссийской олимпиады школьников по химии искренне озабочена тем, что непосредственного контакта между членами ЦМК и учителями, к сожалению, нет. А ведь этот контакт необходим не только вам, но и ЦМК. Ваши отклики, предложения, советы, критика, несомненно, помогут поддержать химическое олимпиадное движение, сделать его более привлекательным и открытым. Вопрос открытости, доступности весьма актуален. Мы предлагаем активно использовать возможности портала www.rusolymp.ru, обращаться по электронной почте* с любыми волнующими вас вопросами. Мы очень надеемся на то, что кроме наболевших вопросов мы сможем обсуждать и пути дальнейшего развития химических олимпиад в России.

* * *

Реально ли подготовить призера Всемирной олимпиады? Мы знаем, что реально. Главное – любовь к своей работе и ученикам, окружающим, самому себе, терпение, внимание, неустанный труд. И тогда ученики не только поверят в свои силы, но и будут понимать, что олимпийская высота – всего лишь ступень на их жизненном пути, и поднялись на эту ступень они вместе со своим Учителем.

Удачи вам и вашим ученикам!

* Наши координаты: Архангельская Ольга Валентиновна (arkh@general.chem.msu.ru), Тюльков Игорь Александрович (tiulkov@general.chem.msu.ru, tia2007@rambler.ru).

Итоговая работа

Все материалы необходимо выслать до 28 февраля 2009 г. по адресу: ул. Киевская, д. 24, г. Москва, 121165. Педагогический университет «Первое сентября». К выполненной работе необходимо приложить справку (Акт о внедрении), заверенную в вашем образовательном учреждении.

Бланк справки высылается каждому слушателю по почте.

Итоговая работа предполагает систематизацию и обобщение знаний, полученных в результате изучения лекционного материала, а также применение их в своей деятельности при проведении школьного этапа Всероссийской олимпиады школьников по химии.

Организационная часть итоговой работы.

В лекции № 2 упоминается, что лучше проводить олимпиаду для 8-го класса ближе к концу учебного года. Предлагаем вам разработать:

- комплекты задач для заочного и очного туров школьного этапа олимпиады для 8-го класса с системой оценивания этих задач;
- план основных мероприятий по подготовке олимпиады, в том числе и информационное обеспечение;
- регламент проведения олимпиады (сроки проведения, число участников, программа олимпиады (количество туров), состав жюри, как осуществить проверку и показ работ, разбор задач, подведение итогов и награждение).

Методическая часть итоговой работы.

- Сформулируйте не менее 4–5 требований к олимпиадной задаче. Чем, по вашему мнению, она отличается от задачи повышенного уровня сложности?
- Оцените уровень мотивации участия школьников в олимпиаде: высокий, выше среднего, средний, ниже среднего, низкий.
- Проведите анализ содержания олимпиадных задач: к какому разделу химии относятся задачи, какого типа (расчетные или качественные) задачи. (Итоговая работа будет более содержательной, если провести анализ комплектов заданий для разных параллелей прошедшего в октябре–ноябре 2008 г. школьного этапа ВОШ(х). В этом случае к работе необходимо приложить эти комплекты заданий.)

Убедительная просьба заполнить следующую анкету. Заполненная анкета не оценивается. Ваши ответы помогут в работе ЦМК. Заранее спасибо.

1. Проводится ли в Вашем регионе экспериментальный тур на этапах, указанных ниже?

Школьном:

да; нет.

Муниципальном:

да; нет; не имею сведений.

Региональном:

да; нет; не имею сведений.

2. Укажите основные слагаемые (один или несколько) успешного выступления школьников на олимпиаде различного уровня.

- 1)
- 2)
- 3)
- 4)
- 5)

3. Необходима ли примерная программа содержания Всероссийской химической олимпиады при подготовке к олимпиадам различного уровня?

Да; нет.

4. Может ли выходить содержание олимпиадных заданий за пределы школьной программы?

Школьный этап:

да; нет.

Муниципальный этап:

да; нет.

Региональный этап:

да; нет.

Заключительный этап:

да; нет.

5. Какую литературу Вы используете (или собираетесь использовать) при подготовке к олимпиадам различного уровня?

.....

.....

.....

.....

.....

.....

6. Используйте ли Вы интернет-ресурсы при подготовке к олимпиадам?

Да; нет.

7. Каких материалов, касающихся подготовки к олимпиадам различного уровня, не хватает на страницах периодических методических изданий?

.....
.....
.....
.....
.....
.....

8. По каким учебникам по химии Вы работаете в:

8-м классе ;

9-м классе ;

10-м классе ;

11-м классе ?

Укажите, пожалуйста, Ваши

фамилию, имя, отчество ;

регион (республику, край, область РФ), где Вы живете и работаете ;

координаты для связи (желательно электронный адрес)

Содержание

Лекция № 5	
Методика решения задач по физической химии (1)	4
Лекция № 6	
Методика решения задач по физической химии (2)	30
Лекция № 7	
Методические подходы к выполнению экспериментальных задач	52
Лекция № 8	
Методические принципы подготовки школьников к олимпиадам	75
Итоговая работа	91