

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«Харьковский политехнический институт»

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И
КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ
ПО КУРСУ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
(ЭЛЕКТРОХИМИЯ, КИНЕТИКА)

для студентов химико-инженерных направлений образования

Учебно-методическое пособие

Утверждено
редакционно-издательским
советом университета,
протокол №1 от 03.02. 2016

Харьков
НТУ «ХПИ»
2016

УДК 544 (07)

ББК 24.5 я7

R 83

Рецензенты:

Н.О. Мчедлов-Петросян, доктор хим. наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Харьковского национального университета им.

В.Н. Каразина.

Б.И. Байрачный, доктор хим. наук, профессор кафедры технической электрохимии НТУ «ХПИ»

Викладаються стислі теоретичні відомості з розділів «Електрохімія» та «Хімічна кінетика» курсу фізичної хімії, які дозволяють проводити електрохімічні розрахунки та вирішувати практичні задачі, пов'язані зі швидкістю хімічних реакцій та створенню оптимальних умов для їх перебігу.

Для студентів хіміко-інженерних напрямків освіти.

Руднева С.І.

R 83 Методика выполнения индивидуальных и контрольных заданий по курсу физической химии (электрохимия, кинетика): учеб.-метод. пособ. / С.И. Руднева, А.В. Дженюк, Ю.И. Долженко. – Харків. : НТУ «ХПИ», 2016. – 76с. – На рус. яз.

ISBN

Излагаются краткие теоретические сведения из разделов «Электрохимия» и «Химическая кинетика» курса физической химии, позволяющие совершать электрохимические расчеты и решать практические задачи, связанные со скоростью химических реакций и созданию оптимальных условий для их протекания.

Для студентов химико-инженерных направлений образования

Ил. 2 . Табл. 5 . Библиогр. 8 наим.

УДК 544 (07)

ББК 24.5 я7

© С.И. Руднева, А.В. Дженюк
Ю.И. Долженко, 2016.

ISBN

Введение

Целью индивидуального задания является получение навыков проведения электрохимических расчетов. Данное задание включает три задачи: первая рассматривает вопросы, связанные с электропроводностью растворов, вторая и третья – с электродвижущей силой гальванического элемента (ЭДС) и его термодинамикой. Выполнение задачи предусматривает знание основных положений и законов электрохимии, в частности таких, как: основные типы электропроводности, зависимость электропроводности от концентрации, предельная электропроводность, константа диссоциации, числа переноса, стандартный электродный потенциал, типы электродов, гальванические элементы, зависимость ЭДС от концентрации и температуры, термодинамика гальванического элемента. При этом предполагается использование основных положений теории электролитической диссоциации Аррениуса, эмпирических уравнений Кольрауша, уравнения Нернста и уравнения Гиббса – Гельмгольца при расчете термодинамики гальванического элемента. Задания включают 25 вариантов.

Целью индивидуального задания по разделу «Кинетика» является получение навыков проведения расчетов кинетических характеристик на примере простой гомогенной химической реакции.

Данное индивидуальное задание составлено в форме комплексной задачи, в которой на основании экспериментальных данных о ее ходе необходимо выполнить расчеты разнообразных кинетических характеристик реакции.

Выполнение задачи предусматривает знание основных положений и законов химической кинетики, в частности таких, как: средняя и мгновенная скорость; константа скорости; порядок и молекулярность реакции; температурный коэффициент скорости; энергия активации; энтропия и энтальпия активации. При этом предполагается использование дифференциальных и интегральных уравнений формальной кинетики, соотношения Вант-Гоффа и основных положений теории активных соударений Аррениуса и теории абсолютных скоростей реакций, которые базируются на модели переходного состояния.

При выполнении задачи студенту необходимо определить:

- порядок реакции (с помощью аналитических и графических методов);
- численное значение и размерность константы скорости при двух заданных температурах T_1 и T_2 ;
- начальную скорость реакции и скорость в указанный момент времени τ_1 (для обеих температур);
- количество (в мольных процентах) исходного вещества, которое прореагировало к моменту времени τ_2 (для обеих температур);
- время, за которое прореагирует половина исходного количества реагента $\tau_{1/2}$ (для обеих температур);
- экспериментальную энергию активации реакции и предэкспоненциальный множитель в уравнении для константы скорости в модели активных соударений Аррениуса ;
- температурный коэффициент скорости реакции по приближительному уравнению Вант-Гоффа и точному уравнению Аррениуса для двух температур T_1 и T_2 ;
- энтальпию и энтропию активации реакции в модели активированного комплекса.

Выполнение каждого пункта индивидуальной задачи завершается анализом полученных величин.

Успешному выполнению индивидуальной задачи поможет рассмотрение представленных ниже необходимых теоретических сведений и примеров проведения типичных расчетов. Контрольные задания составлены таким образом, что при их решении необходимо пользоваться справочными данными, которые представлены в приложении.

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Задача 1

При выполнении первой задачи на основании значений удельного сопротивления при разных концентрациях ($T = 298 \text{ K}$) студенту необходимо:

- рассчитать удельную и молярную электропроводности;
- построить график зависимости удельной и молярной электропроводностей от разведения ($\varphi = 1000/c$);
- рассчитать степень диссоциации для всех концентраций и выяснить, подпадает ли данный электролит закону разведения Оствальда;
- если раствор является раствором слабой кислоты или слабого основания, определить, при какой концентрации степень диссоциации вещества в растворе будет равна 10 % ($\alpha = 0,1$ и определить pH данного раствора;
- для сильного электролита на основании зависимости λ от \sqrt{c} в уравнении Кольрауша $\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{c}$ рассчитать молярную электропроводность при бесконечном разведении и постоянную уравнения графическим методом;
- определить, при какой концентрации pH раствора будет равна 2÷4;
- рассчитать числа переноса и абсолютные скорости движения ионов.

Выполнение каждого пункта индивидуальной задачи завершается анализом полученных величин.

Успешному выполнению индивидуальной задачи поможет рассмотрение необходимых теоретических сведений и примеров проведения типичных расчетов. Варианты заданий приведены в табл. 3.

Теоретические сведения и примеры расчетов. Электропроводность растворов

В растворах электролиты диссоциируют на ионы. Сильные электролиты диссоциируют полностью. Для слабых электролитов характерна небольшая степень диссоциации ($\alpha \ll 1$). Степень диссоциации определяют как отношение числа молекул, которые продиссоциировали, к общему числу молекул электролита.

В растворах электролитов ионы могут двигаться, и поэтому способны к переносу электричества. Количественно способность раствора электролита проводить электрический ток характеризуется величиной удельной электропроводности κ , ($\text{Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$), что является величиной, обратной удельному сопротивлению, ρ , ($\text{Ом} \cdot \text{м}$):

$$\kappa = \frac{1}{\rho}. \quad (1)$$

Молярная электропроводность электролита при данной концентрации (κ_c) связана с удельной электропроводностью при той же концентрации (λ_c) соотношением, ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$)

$$\lambda_c = \kappa/c, \quad (2)$$

где c – концентрация электролита, ($\text{моль} \cdot \text{эquiv} \cdot \text{м}^{-3}$).

В химической практике часто концентрацию выражают в моль-эquiv · дм⁻³, а удельное сопротивление в Ом · м. В этом случае в соотношении между электрической проводимостью появляется соответствующий коэффициент, ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$):

$$\lambda_c = 1000 \cdot \kappa_c / c. \quad (2a)$$

$$[\kappa] = \frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{м}} = \frac{\text{См}}{\text{м}}, \quad [\lambda] = \frac{\text{см}^2}{\text{Ом} \cdot \text{моль}} = \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{моль}}, \quad [c] = \frac{\text{моль}}{1000 \text{ см}^3}$$

В бесконечно разбавленных растворах эквивалентная электропроводность λ_c достигает максимума и от концентрации больше не зависит, поскольку в растворах слабых электролитов наступает полная диссоциация ($\alpha_c = 1$), а в растворах сильных электролитов межйонное взаимодействие практически исчезает. Молярная электропроводность бесконечно разбав-

ленных растворов называется электропроводностью при бесконечном разведении и обозначается λ^0 , ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}$).

Согласно закону независимого движения ионов Кольрауша

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (3)$$

где λ_+^0 и λ_-^0 – подвижности катиона и аниона, соответственно, при бесконечном разведении, ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}$). Значение λ_+^0 и λ_-^0 берутся из справочных таблиц. Если слабый электролит распадается по схеме



то константа равновесия (диссоциации) имеет вид:

$$K_a = \frac{a_{A^-} \cdot a_{H^+}}{a_{AH}}, \quad (5)$$

где a_i – активности соответствующих компонентов.

Для раствора слабого электролита с относительно малой концентрацией для расчетов равновесия вместо активности можно использовать концентрации:

$$K_d = \frac{c_{A^-} \cdot c_{H^+}}{c_{AH}} = \frac{\alpha_c^2 \cdot c}{1 - \alpha_c}, \quad (6)$$

где α_c – степень электролитической диссоциации при данной концентрации;

c – концентрация слабого электролита ($\text{моль-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$).

K_d называют классической константой диссоциации, условной константой диссоциации и т.п.

Выражение типа (6), которое связывает константу диссоциации со степенью электролитической диссоциации и концентрацией слабого электролита называется законом разведения Оствальда.

Для слабых электролитов, строго говоря, K_d имеет постоянное значение только для разбавленных растворов, когда средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$. Для сильных электролитов закон разведения Оствальда не выполняется.

Поскольку степень диссоциации

$$\alpha_c = \frac{\lambda_c}{\lambda^0}, \quad (7)$$

где λ_c – молярная электропроводность при данной концентрации c , ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}$);

λ^0 – эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора, то

$$K_d = \frac{\lambda_c^2 c}{\lambda^0 (\lambda^0 - \lambda_c)}. \quad (8)$$

Для сильных электролитов зависимость молярной электропроводности от концентрации для разбавленных растворов характеризуется уравнением Кольрауша:

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{c}, \quad (9)$$

где A – постоянная уравнения. На основании этого уравнения можно определить предельное значение молярной электропроводности электролита, не пользуясь справочными данными о подвижность ионов, если известна зависимость молярной электропроводности от концентрации.

Термодинамические свойства растворов сильных электролитов значительно отличаются от идеальных растворов. Чтобы проводить необходимые расчеты для реальных растворов, вместо концентрации вводится активность a :

$$a = \gamma c, \quad (10)$$

где γ – коэффициент активности, который характеризует максимальную работу переноса 1 моля раствора электролита из идеального раствора (где отсутствуют силы взаимодействия между ионами) к реальному раствору с той же концентрацией c .

Скорости ионов при единичном градиенте потенциала в 1 В/м называют абсолютными скоростями иона в растворах u_+ и u_- [$\text{см}^2/\text{с} \cdot \text{В}$]. Абсолютная скорость, умноженная на число Фарадея F (96500 Кл), называется подвижностью иона V_i и выражается в единицах электропроводности, т.е.

$$V_+ = Fu_+ ; \quad V_- = Fu_- . \quad (11)$$

Переносчиками тока в растворах электролитов служат ионы, но так как абсолютные скорости движения анионов и катионов в растворе неодинаковы, большую часть тока всегда переносят более быстрые ионы. Вели-

чину, с помощью которой можно выразить долю электричества, которое переносят ионы данного вида, называют числом переноса и обозначают t_+ для катионов и t_- – для анионов. Число переноса иона – это доля электричества, перенесенная ионами данного вида:

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-}, \quad t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-}. \quad (12)$$

Между числами переноса и подвижности ионов в сильных электролитах существует зависимость.

Из (11) и (12) получаем

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_-} = \frac{u_+}{u_-} = \frac{t_+}{t_-} \quad (13)$$

или

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{t_+}{t_+ + t_-} \quad \text{и} \quad \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{t_-}{t_+ + t_-}. \quad (14)$$

С учетом (3) и (12)

$$\lambda_+ = \lambda^0 t_+ \quad \text{и} \quad \lambda_- = \lambda^0 t_- . \quad (15)$$

При этом очевидно, что

$$t_+ + t_- = 1 . \quad (16)$$

Таким образом, для расчета K_Θ последовательность расчетов такова:

$$\rho \rightarrow \alpha \rightarrow \lambda \rightarrow \lambda_0 \rightarrow \alpha \rightarrow K_d.$$

Пример 1

1. Постройте графики зависимости удельной и молярной электропроводностей от разведения.

2. Проверьте, подчиняется ли водный раствор приведенного электролита закону разведения Оствальда?

3. Если раствор электролита является раствором слабой кислоты или слабого основания, определите, при какой концентрации степень диссоциации вещества в растворе равна 0,1, а также чему равен рН этого раствора.

4. Определить, при какой концентрации рН раствора будет равен 2÷4.

5. Рассчитать числа переноса (t_+ и t_-) и абсолютные скорости движения (v_+ и v_-) ионов H^+ и $(CH_3)_2C_6H_3COO^-$ (A^-) в растворе.

Таблица 1 - Исходные данные

Раствор электролита $(CH_3)_2C_6H_3COOH$									
Подвижность иона в бесконечно разбавленном растворе, $Om^{-1} \cdot cm^2 \cdot mоль^{-1} \cdot экв^{-1}$		Зависимость удельного сопротивления ρ , Om см, раствора электролита от концентрации c , моль/л							
		Параметры	Значение параметра						
λ_+^0	λ_-^0	c	0,1	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0025	0,001
349,8	2,6	ρ	12,1	17,3	25,1	39,7	57,8	82,0	136,0

Решение.

1. Для построения графиков выполняем предварительные расчеты. При этом учитываем, что разведение (V) – это величина, обратная к концентрации, а удельный и мольная эквивалентна электропроводности рассчитываются по формулам (1) и (2) соответственно. Результаты расчетов заносим в таблицу, на основании которой строим соответствующие графики (рис.1, рис.2)

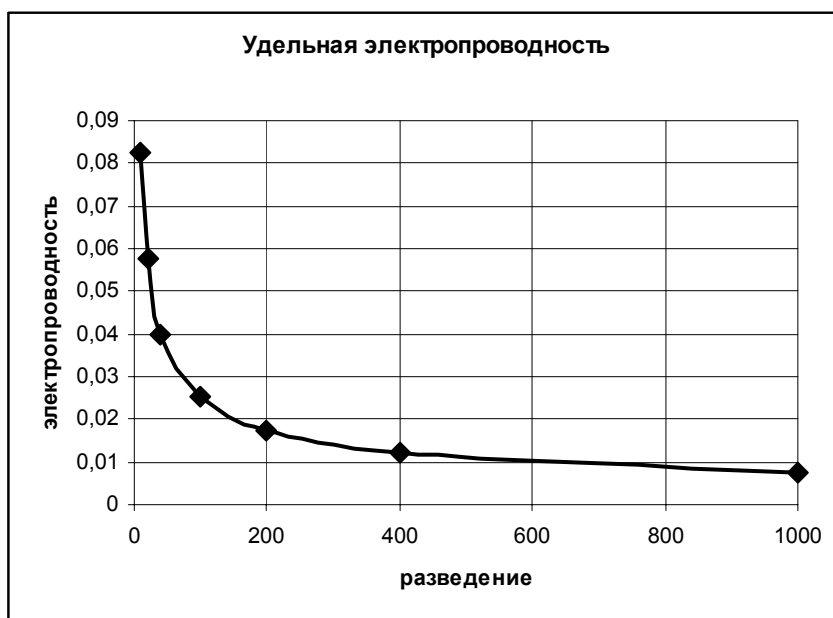


Рис.1 Зависимость удельной электропроводности от разведения

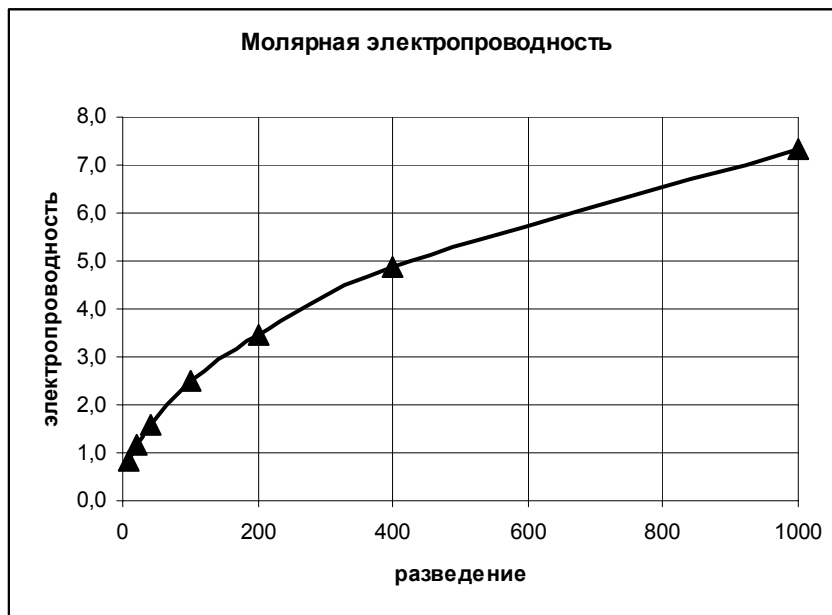
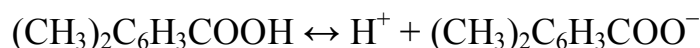


Рис.2 Зависимость молярной электропроводности от разведения

Таблица 2 – Результаты расчетов

Параметры	Значение параметров (в размерностях исходных данных)						
c	0,1000	0,0500	0,0250	0,0100	0,0050	0,0025	0,0010
ρ	12,1	17,3	25,1	39,7	57,8	82,0	136,0
V	10,0	20,0	40,0	100,0	200,0	400,0	1000,0
α	0,08264	0,05780	0,03984	0,02519	0,01730	0,01220	0,00735
λ	0,8264	1,1561	1,5936	2,5189	3,4602	4,8780	7,3529
K_d	4,94E-05	4,88E-05	4,69E-05	4,81E-05	4,66E-05	4,84E-05	4,75E-05

2. Для слабого электролита вычислите константу диссоциации K_d .
Заданный электролит распадается по уравнению



Пользуясь формулой (8), что соответствует данному случаю, рассчитываем значение константы диссоциации K_d для различных исходных концентраций. Анализируя полученные значения (соответствующая строка таблицы расчетов), видим, что для растворов различной концентрации константа диссоциации K_d сохраняет (в пределах допустимой экспериментальной погрешности) постоянное значение. Это означает, что водный раствор приведенного электролита закону разведения Освальда подчиняется. Подчинения раствора электролита закону разведения Освальда и малое значение константы диссоциации K_d , свидетельствует, что приведенный электролит является слабым.

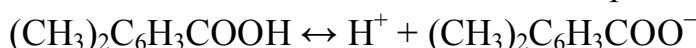
Значение константы диссоциации K_d находим как среднюю величину для растворов различной концентрации

$$K_d = 4,80 \cdot 10^{-5}.$$

3. Решив уравнение (6) относительно концентрации при заданном значении $\alpha = 0,1$, получим

$$C = \frac{K_d(1-\alpha)}{\alpha^2} = \frac{4,80 \cdot 10^{-5}(1-0,1)}{0,01} \approx 4,75 \cdot 10^{-3}.$$

Согласно уравнению диссоциации заданного электролита



Концентрация протонов $c_{\text{H}^+} = \alpha \cdot c_{\text{кисл.}}$.

А следовательно,

$$\text{pH} = -\lg(C_{\text{H}^+}) = -\lg(\alpha \cdot C_{\text{H}^+}) = -\lg(0,1 \cdot 4,75 \cdot 10^{-3}) = 3,3.$$

Как было выяснено в пункте 2, заданный электролит является слабым, поэтому пятый пункт задачи для этого электролита не имеет смысла.

4. Для слабого электролита $\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+} \cdot \alpha$, то есть при заданном pH мы имеем два неизвестных: концентрацию и степень диссоциации. Чтобы решить задачу, концентрацию протонов $c_{\text{H}^+} = \alpha \cdot c_{\text{кисл}}$ выразим как: $\alpha \cdot c_{\text{кисл}} = 10^{-\text{pH}}$, тогда закон разведения Оствальда можно записать в следующем виде:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{\alpha \cdot 10^{-\text{pH}}}{1-\alpha}.$$

Из этого уравнения можно рассчитать степень диссоциации электролита:

$$\alpha = \frac{K_d}{K_d + 10^{-\text{pH}}},$$

зная степень диссоциации, находим концентрацию так, как это мы делали уже в пункте 3.

Пусть $\text{pH} = 3$, тогда $\alpha = \frac{4,8 \cdot 10^{-5}}{4,8 \cdot 10^{-5} + 10^{-3}} = 0,046$. Для заданной α рас-

считаем концентрацию раствора:

$$c = \frac{K_d(1-\alpha)}{\alpha^2} = \frac{4,8 \cdot 10^{-5}(1-0,046)}{0,046^2} = 0,022.$$

5. Число переноса рассчитывается по значениям предельной молярной электропроводности следующим образом:

$$t_+ = \frac{\lambda_{H^+}^0}{\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{A^-}^0} = \frac{35,0}{35,0 + 7,55} = 0,82 ,$$

$$t_- = 1 - 0,82 = 0,18.$$

Так как абсолютные скорости связаны с подвижностями: $\lambda_+^0 = Fu_+$, $\lambda_-^0 = Fu_-$, то u_+ рассчитывается:

$$u_+ = \frac{\lambda_{K^+}^0}{F} = \frac{35,0}{96500} = 3,63 \cdot 10^{-4} ,$$

$$u_- = \frac{\lambda_{Cl^-}^0}{F} = \frac{7,55}{96500} = 7,82 \cdot 10^{-5} .$$

Варианты заданий

Таблица 3 – Удельное сопротивление раствора ρ , Ом·м

№ п/п	Электролит	Концентрация, моль/л					
		0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001
1	HF	4,55	7,44	10,9	16,3	28,5	45,1
2	HCl	0,501	1,23	2,43	4,28	11,9	23,7
3	HCOOH	8,55	13,8	19,9	28,8	48,4	72,3
4	LiCl	2,00	4,78	9,33	18,3	44,9	88,5
5	KCNS	1,60	3,81	7,46	14,6	36,0	72,0
6	HNO ₂	5,70	9,23	13,4	19,8	33,8	52,7
7	KCl	1,50	3,66	7,10	13,9	34,3	70,0
8	HI	0,50	1,22	2,43	4,82	12,0	23,8
9	CH ₃ COOH	27,6	48,9	62,5	89,0	144	207
10	KBrO ₃	1,78	4,24	8,26	16,3	40,0	79,2
11	C ₆ H ₅ COOH	16,7	23,5	33,6	48,4	79,0	116
12	CH ₃ COOK	1,97	4,73	9,22	18,1	44,5	87,8
13	(CH ₃) ₂ CHCOOH	31,1	49,8	70,4	101	162	233
14	HIO ₃	0,645	1,45	2,78	5,41	13,2	26,0
15	CH ₃ COONa	2,60	6,18	12,0	23,4	57,0	113
16	HNO ₃	0,514	1,25	2,47	4,90	12,1	24,1
17	C ₂ H ₅ COOH	32,0	50,8	72,3	103	165	238
18	NaBrO ₃	2,21	5,24	10,2	20,0	48,6	95,5
19	CH ₂ ClCOOH	3,25	5,59	8,34	12,7	23,2	28,2
20	AgNO ₃	1,74	4,12	8,02	15,7	38,6	76,2
21	NH ₄ OH	39,4	62,5	88,6	127	205	295
22	CsOH	0,794	1,95	3,80	7,25	18,7	37,2
23	NH ₄ Cl	1,50	3,63	7,10	13,9	34,3	68,0
24	CH ₂ CNCOOH	2,23	3,81	5,85	9,25	18,1	31,7
25	KI	1,49	3,59	7,05	13,8	34,1	67,7

Электродвижущая сила гальванического элемента.

Устройство, в котором в результате протекания окислительно-восстановительной реакции возникает электрический ток, называется гальваническим элементом. Гальванический элемент состоит из двух полуэлементов: катода и анода; на катоде протекает реакция восстановления, на аноде – окисления. В гальваническом элементе процессы окисления и восстановления разделены (процессы осуществляются на различных электродах). Если пренебречь диффузным потенциалом, электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента E определяется как разница между электродными потенциалами катода и анода: $E = E_+ - E_-$, где E_+ – потенциал более положительного электрода (катода). Размер электродного потенциала E определяется уравнением Нернста:

$$E = E_+^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \quad (17)$$

где E_+^0 – стандартный электродный потенциал катода (берется из справочника); a_{ox} , a_{red} – активности окисленной и восстановленной форм; z – количество электронов в уравнении электродной реакции; R – газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К.

Электродный потенциал электрода I рода, обратимого по отношению к катиона M^{z+} , на котором протекает реакция: $M^{z+} + ze = M^0$ (согласно уравнению Нернста):

$$E_+ = E_+^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_+ \quad (18)$$

Как отмечалось ранее (5), активность ионов связана с их концентрацией соотношением

$$a_{\pm} = c_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}, \quad (19)$$

где γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности электролита, который зависит от концентрации раствора (берется из справочника); c_+ и c_- – ионные концентрации катионов и анионов, соответственно. В общем виде для электролита типа K_xA_y ионные концентрации рассчитываются по уравнению:

$$c_{\pm} = c \cdot (x^x y^y)^{\frac{1}{n}}, \quad (20)$$

где x – число катионов,

y – число анионов в формуле соединения, $n = x + y$.

При 298 К для бинарного электролита уравнение Нернста может быть записано:

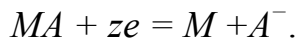
$$E = E^0 + \frac{0,059 \cdot \lg a_+}{z}. \quad (21)$$

К электродам первого рода относятся и газовые электроды (водородный, хлорный, кислородный и т.д.) Потенциал водородного электрода

$$E = \frac{0,059}{\lg a_+} = -0,059 \text{pH}, \quad (22)$$

где $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$.

На электродах II рода, состоящих из металла М, покрытого его труднорастворимой солью МА, и погруженного в раствор, который включает анионы, одинаковые с анионами труднорастворимой соли, протекает электродная реакция



Электродный потенциал:

$$E_{\text{M|MA|A}^{z-}} = E^0_{\text{M|MA|A}^{z-}} - \frac{RT}{zF} \ln a^{z-}. \quad (23)$$

При 298 К для бинарного электролита уравнение Нернста может быть записано как:

$$E = E^0 - \frac{0,059 \cdot \lg a^{z-}}{z}, \quad (24)$$

где a^{z-} – активность аниона.

Таким образом, электроды второго рода обратимы относительно аниона. Электроды второго рода обратимы относительно аниона, но также и по отношению к катионам электродного металла, поскольку активности катиона и аниона трудно растворимого соединения находятся во взаимосвязи, которая определяется на основании произведения растворимости (ПР):

$$\text{ПР}_{\text{МА}} = a_{\text{M}^{z+}} \cdot a_{\text{A}^{z-}} \quad (25)$$

Если подставить значение $a_{\text{A}^{z-}}$ – из (22) в (20), получаем

$$E_{M|MA|A^{z-}} = E_{M|M^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \text{ПР} - \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (26)$$

Соотношение (24) позволяет рассчитать произведение растворимости соли:

$$\ln \text{ПР} = \frac{zF}{RT} (E - E^0) + \ln a_{M^{z+}} \quad (27)$$

Электроды второго рода используют как электроды сравнения. Наиболее известными электродами сравнения является хлорсеребряный (KCl|AgCl|Ag) и каломельный (Hg|Hg₂Cl₂|Hg) электроды, потенциалы которых E_{xc} та $E_{кал}$ соответственно равны:

$$E_{xc} = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4} (T - 298), \quad (28)$$

$$E_{кал} = 0,2438 - 6,5 \cdot 10^{-4} (T - 298). \quad (29)$$

Электродный потенциал окислительно-восстановительного электрода, на котором протекает реакция:



где Ox и Red – соединения с разной степенью окисления $E_{Red/Ox}$:

$$E_{Red/Ox} = E_{Red/Ox}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (30)$$

С помощью ЭДС гальванического элемента с одним электролитом, обратимым относительно катиона и аниона этого электролита, можно определить также средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} этого электролита:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{zF}{\nu RT} (E - E^0) + \ln L \cdot c, \quad (31)$$

где $L = \sqrt[\nu]{x^x \cdot y^y}$; c – концентрация электролита.

Если измерить ЭДС гальванического элемента E при различных температурах, можно определить для реакции, протекающей в данном элементе, его основные термодинамические характеристики (изобарный потенциал ΔG , энтальпию ΔH и энтропии ΔS).

ЭДС элемента определяется убылью изобарного потенциала обратимого процесса:

$$-\Delta G = zFE \quad \text{и} \quad \ln K_a = \frac{zF}{RT} E^0, \quad (32)$$

где K_a – константа равновесия реакции;

z – число электронов, участвующих в электродном процессе;

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл.

Воспользовавшись уравнением Гиббса - Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad \text{и} \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (33)$$

можно рассчитать изменение энтропии и энтальпии реакции:

$$\Delta S = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p; \quad \Delta H = -zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (34)$$

Таким образом, если известен потенциал одного из электродов и ЭДС элемента, то можно определить потенциал второго электрода, найти активность ионов в растворах, рассчитать рН раствора или произведение растворимости трудно растворимых соединений и рассчитать средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} электролита.

Примеры расчета основных характеристик гальванических элементов

Задача 2

Написать электродные реакции и рассчитать ЭДС гальванических элементов, приведенных в табл. 4. Концентрации электролитов представлены в моль/л. В газовых электродах давление газа равно 1 атмосфере. Температура 298 К. Средние коэффициенты активности и стандартные электродные потенциалы взять соответственно в приложении (табл. 2 и 3). Диффузионные потенциалы не учитывать.

Пример.

Написать электродную реакцию и рассчитать ЭДС гальванического элемента $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{HCl} \mid \text{Hg}_2 \text{Cl}_2 \mid \text{Hg}$.

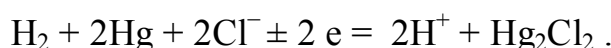
Концентрация электролита равна 0,15 моль/л. В газовых электродах давление газа равно 1 атмосфере. Температура 298 К. Диффузионные потенциалы не учитывать.

Решение. I способ.

Напишем реакции, протекающие на электродах. На отрицательном электроде идет реакция: $\text{H}_2 + 2 \text{e} = \text{H}^+$,

На положительном: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$.

Общее уравнение реакции, которая протекает в гальваническом элементе, получаем с помощью алгебраического сложения электродных реакций:



Стандартные потенциалы находим из справочных данных:

$E^0_{\text{HgHg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = 0,286 \text{ В}$, $E^0_{\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}^+} = 0$, таким образом, ЭДС гальванического элемента $E^0 = 0,268 - 0 = 0,268 \text{ В}$.

Для данной реакции согласно уравнению Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}} .$$

Активности ртути, твердой каломели и водорода равны 1, то есть ЭДС элемента равна

$$E = 0,268 - \frac{0,059}{2} \lg(a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}) ,$$

Так как $(a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}) = a_{\pm}^2$, то $E = 0,268 - \frac{0,059}{2} \lg(a_{\pm}^2)$

Согласно справочным данным средний коэффициент активности в растворе HCl с концентрацией $c = 0,15$ моль/л, $\gamma_{\pm} = 0,8895$. $a_{\pm} = c_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}$, а $c_{\pm} = c \cdot (x^x y^y)^{\frac{1}{n}}$ $a_{\pm} = 0,15 \cdot 1 \cdot 0,8895 = 0,133$. Таким образом,

$$E = 0,268 - 0,059 \lg (0,133)^2 = 0,371 \text{ В} .$$

Решение. II способ.

Эту задачу можно решить другим способом, рассчитав по формуле Нернста потенциал каждого электрода отдельно. ЭДС цепи будет равна разности между потенциалами катода и анода. Так как при решении использовалось одно и то же уравнение, результаты должны совпасть.

На катоде протекает следующая реакция $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$.

При $T = 298 \text{ К}$ стандартный электродный потенциал каломельного

электрода $E^0_{\text{HgHg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = 268 \text{ В}$. Определим по уравнению Нернста потенциал каломельного электрода в этом растворе.

$$E_+ = E^0 + \frac{RT}{2zF} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 = 0,268 - 0,059 \lg(0,15 \cdot 0,8895) = 0,3196 \text{ В.}$$

Аналогично рассчитаем потенциал анода (стандартный потенциал водородного электрода равен нулю). $E_- = 0,059 \cdot \lg 0,133 = -0,0516 \text{ В}$. ЭДС всей цепи: $0,3195 - (-0,516) = 0,371 \text{ В}$.

Данный элемент является химическим без переноса. Состоит из газового электрода и электрода II рода.

Таблица 4 – Варианты заданий

№	Гальванический элемент	№	Гальванический элемент
1	Zn ZnBr ₂ PbBr ₂ Pb 0,1	14	Pt H ₂ HBr AgBr Ag 0,1
2	Pt H ₂ KOH KCl Hg ₂ Cl ₂ Hg 0,01 0,1	15	Ag AgCl LiCl LiCl AgCl Ag 0,1 0,01
3	Cu CuSO ₄ AgNO ₃ Ag 0,01 0,1	16	Zn ZnCl ₂ Cl ₂ Pt 0,02
4	Zn ZnSO ₄ PbSO ₄ Pb 0,001	17	Cd CdJ ₂ AgJ Ag 0,005
5	Hg Hg ₂ Cl ₂ KCl Cl ₂ Pt 0,5	18	Ni NiSO ₄ KCl AgCl Ag 0,1 0,1
6	Cd CdSO ₄ NaJ PbJ ₂ Pb 0,01 0,1	19	Pt H ₂ HCl HCl H ₂ Pt 0,001 0,1
7	Zn ZnSO ₄ ZnSO ₄ Zn 0,01 0,1	20	Pb PbCl ₂ KCl Cl ₂ Pt 0,1
8	Pt, H ₂ HCl KCl Cl ₂ Pt 0,01 0,01	21	Hg Hg ₂ Cl ₂ KCl AgNO ₃ Ag 0,1 0,001
9	Pt H ₂ HCl HCl Cl ₂ Pt 0,1 0,1	22	Pb PbSO ₄ H ₂ SO ₄ H ₂ Pt 0,01
10	Ag AgCl CuCl ₂ Cu 0,005	23	Cd CdCl ₂ AgCl Ag 0,002
11	Pb PbCl ₂ HCl H ₂ Pt 0,01	24	Pt H ₂ HBr Hg ₂ Br ₂ Hg 0,1
12	Zn ZnSO ₄ CdSO ₄ Cd 0,001 0,01	25	Zn ZnCl ₂ Hg ₂ Cl ₂ Hg 0,01
13	Ni NiSO ₄ Hg ₂ SO ₄ Hg 0,2		

Задача 3

Для гальванических элементов, схематично изображенных в табл. 5, известно уравнение зависимости ЭДС элемента от температуры $E = f(T)$.

Необходимо: в интервале температур 270–360 К с шагом в 10 градусов определить электродвижущую силу гальванического элемента E , изменение изобарно-изотермического потенциала (ΔG), температурный коэффициент ЭДС (dE/dT), изменение энтропии (ΔS) и изменение энтальпии (ΔH) реакции, обратимо протекающую в гальваническом элементе.

1. Дать характеристику гальванического элемента (химический, концентрационный, с переносом, без переноса) и определить тип электрода (I, II рода, окислительно-восстановительный или газовый). Написать потенциал-определяющие реакции, протекающие на электродах, и суммарную реакцию гальванического элемента.

2. Рассчитать указанную в последней колонке табл. 5 величину: константу равновесия реакции K_a , средний ионный коэффициент активности электролита (γ_{\pm}) при заданной концентрации c , произведение растворимости труднорастворимых солей (ПР), активность одного из ионов a , величину электродного потенциала (E_+ или E_-), pH раствора. Требуемые значения стандартных потенциалов приведены в приложении.

Пример.

Зависимость ЭДС от температуры для элемента, в котором протекает реакция $Zn + Hg_2SO_4 = ZnSO_4 + 2Hg$, выражена уравнением

$$E = 1,4328 - 0,00119 (T-298) - 7 \cdot 10^{-6} (T-298)^2.$$

Определить для этой реакции ΔH , ΔS , ΔG и ΔF ($T = 303$ К).

Решение.

ЭДС элемента при $T = 303$ К равна:

$$E_{303} = 1,4338 - 0,00119 (303 - 298) - 7 \cdot 10^{-6} (303 - 298)^2 = 1,413 \text{ В.}$$

В соответствии с (32):

$$\Delta G = -nFE = 2 \cdot 96500 \cdot 1,413 = -272,78 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

$$\Delta F = \Delta G - p \cdot \Delta V.$$

Поскольку $\Delta V = 0$, то $\Delta G = \Delta F = -272,78 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$

Подставляем в уравнение Гиббса – Гельмгольца (33) вместо

$\Delta G = -zFE$, а вместо $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right) = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$. Энтальпию определяем с помощью уравнения (34):

$$\Delta H = nF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) - E \right].$$

Для определения ΔH находим $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) &= -0,00119 - 7 \cdot 10^{-6} \cdot 2 (T - 298) = -0,00119 - 7 \cdot 10^{-6} \cdot (303 - 298) = \\ &= -1,26 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

$$\Delta H = 2 \cdot 96500 \cdot 10^3 [303 \cdot (-0,00126) - 1,41337] = 346,46 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S = nF \cdot 10^3 \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) = 2 \cdot 96500 \cdot (-0,00141) = -243,18 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

Дополнительно в данной задаче требуется рассчитать $\gamma_{\pm}(\text{ZnSO}_4)$ при $c = 0,5$. Для его расчета необходимо знать стандартную ЭДС цепи и по приведенному уравнению рассчитать ЭДС цепи про $T=298\text{К}$ и $c = 0,5$ (в нашем случае электролит типа 1:2; $L= 1,59$; $z = 2$; $\nu = 3$). Таким образом, в соответствии с формулой (31):

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{2 \cdot 96500}{3 \cdot 8,31 \cdot 298} (1,4328 - 1,378) + \ln(0,5 \cdot 1,59) = -1,6788$$

$$\gamma_{\pm} = 0,187.$$

Данный гальванический элемент является химическим, без переноса. Составлен из электродов I и II рода.

Таблица 5 – Варианты заданий

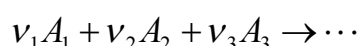
№	Гальванический элемент	Уравнение зав. $E = f(T)$	m	A
1	Zn ZnSO ₄ Hg ₂ SO ₄ Hg	$E = 1,4328 - 0,0012 \cdot 10^{-4} T$	0,5 ÷ 2	$\gamma_{\pm}(\text{ZnSO}_4)$
2	Pb PbI ₂ KI AgI Ag	$E = 0,259 - 1,38 \cdot 10^{-4} T$		K _a
3	Ag AgCl LiCl Fe(SO ₄) ₃ , Fe(SO ₄) ₂ Pt	$E = 0,455 + 1,02 \cdot 10^{-3} T$		E ₊
4	Hg Hg ₂ O KOH KCl Hg ₂ Cl ₂ Hg	$E = 0,1636 + 8,37 \cdot 10^{-4} (T - 298)$	0,5 ÷ 2	$\gamma_{\pm}(\text{KOH})$
5	Zn ZnCl ₂ AgCl Ag	$E = 1,125 - 4,02 \cdot 10^{-4} T$	0,5 ÷ 2	$\gamma_{\pm}(\text{ZnCl}_2)$
6	Cd CdCl ₂ AgCl Ag	$E = 0,869 - 6,5 \cdot 10^{-4} T$	0,5 ÷ 2	$\gamma_{\pm}(\text{CdCl}_2)$
7	Cd CdCl ₂ PbCl ₂ Pb	$E = 0,331 - 4,8 \cdot 10^{-4} T$	0,1 ÷ 0,3	$\gamma_{\pm}(\text{ZnCl}_2)$
8	Ag AgCl KCl Hg ₂ Cl ₂ Hg	$E = 0,0566 - 3,338 \cdot 10^{-4} T$		K _a
9	Ag AgCl KCl AgNO ₃ Ag (m _{AgNO₃} =0,1)	$E = 0,45 + 1,49 \cdot 10^{-3} (T - 298)$		ПП
10	Zn ZnSO ₄ KCl Hg ₂ Cl ₂ Hg	$E = 1 + 0,94 \cdot 10^{-4} (T - 298)$	0,5 ÷ 2	$\gamma_{\pm}(\text{ZnCl}_2)$
11	Pb PbCl ₂ KCl AgCl Ag	$E = 0,49 - 0,186 \cdot 10^{-3} (T - 298)$		ПП
12	Pb PbCl ₂ KCl Hg ₂ Cl ₂ Hg	$E = 0,5353 + 1,45 \cdot 10^{-4} T$		ПП
13	Zn ZnSO ₄ CuSO ₄ Cu	$E = 1,096 + 0,33 \cdot 10^{-4} (T - 298)$		K _a
14	Cd CdSO ₄ Hg ₂ SO ₄ Hg	$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5} (T - 298)$	0,5 ÷ 2	$\gamma_{\pm}(\text{CdSO}_4)$
15	Hg Hg ₂ Cl ₂ KCl HCl C ₆ H ₄ O ₂ , C ₆ H ₄ (OH) ₂ Pt	$E = 0,3385 + 2,6 \cdot 10^{-4} (T - 298)$		pH
16	Zn (Hg) a ₁ ZnSO ₄ ZnSO ₄ Zn (Hg) a ₂ =0,1	$E = 0,04227 + 1,485 \cdot 10^{-4} (T - 284,6)$		a ₁
17	Pb Pb(CH ₃ COOH) ₂ Cu(CH ₃ COOH) ₂ Cu	$E = 0,4764 + 0,41 \cdot 10^{-3} (T - 298)$	a _{Cu} ²⁺ = 0,2	a _{Pb} ²⁺
18	Pt H ₂ HCl HCl C ₆ H ₄ O ₂ , C ₆ H ₄ (OH) ₂ Pt	$E = 0,699 - 7,4 \cdot 10^{-4} (T - 298)$		pH
19	Pt H ₂ HCl KCl Hg ₂ Cl ₂ Hg	$E = 0,266 - 0,32 \cdot 10^{-4} (T - 298)$		pH
20	Pb PbCl ₂ KCl Cl ₂ Pt	$E = 1,75 - 6,2 \cdot 10^{-4} T$		E ₋

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Теоретические сведения и примеры расчетов.

1. Кинетические характеристики при постоянной температуре.

Для простой гомогенной реакции



согласно основному постулату химической кинетики (Гульдберг и Вааге)

$$w = -\frac{dc}{d\tau} = kc_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3} \dots \quad (35)$$

где A_1, A_2, A_3 – реагирующие вещества;

ν_1, ν_2, ν_3 – стехиометрические коэффициенты;

$w = -\frac{dc}{d\tau}$ – скорость химической реакции;

k – константа скорости, т.е. скорость реакции при единичных концентрациях реагентов;

c_1, c_2, c_3 – концентрация реагентов;

Показатель степени n_i при концентрации в кинетическом уравнении (12.1) называется порядком реакции по данному реагенту, т.е. n_1, n_2, n_3 – порядок реакции по первому, второму, третьему реагенту, соответственно. Он отображает характер участия реагентов в химической реакции.

Общий порядок равняется сумме порядков реакции по всем реагентам

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots, \quad (36)$$

Порядок химической реакции является одной из важнейших ее характеристик.

Порядок реакции может выражаться как целым, так и дробным числом и иметь значения от 0 до 3 (не больше), дробный порядок могут иметь

сложные химические реакции, которые протекают через ряд промежуточных стадий; в реакции нулевого порядка скорость реакции остается постоянной во времени.

Порядок реакции по каждому из реагентов в подавляющем большинстве случаев (кроме простых реакций, которые протекают в одну стадию) не совпадает с числом молекул, которые принимают участие в реакции согласно стехиометрическому уравнению потому, что последнее описывает процесс в целом, т.е. его материальный баланс, но не отображает действительный механизм реакции.

Таким образом, определение порядка реакции содействует выяснению ее механизма.

Порядок реакции можно найти с помощью нескольких методов:

- 1) подстановкой экспериментальных значений концентраций реагентов в кинетическое уравнение;
- 2) по времени полупревращения;
- 3) методом построения графических (линейных) зависимостей концентрации реагентов от времени протекания реакции;
- 4) определением скоростей реакции при разных начальных концентрациях реагентов (метод Вант-Гоффа).
- 5) методом изоляции (метод Оствальда);

Пример 1.

Определить порядок и константу скорости реакции гидролиза 17 %-го раствора сахарозы в 0,1 М водном растворе соляной кислоты при 35 °С, если известны следующие данные о ходе реакции:

Время, мин.	9,82	59,60	93,18	142,90	294,80	589,40
Текущая концентрация сахарозы, %	96,5	80,3	71,0	59,1	32,8	11,1

Решение.

Определяем порядок реакции.

Аналитический метод

Подставляем экспериментальные данные в уравнения (37-39) для константы скорости разных порядков и сравниваем между собой значение

констант, которые получены для каждого кинетического уравнения. Для реакции

$$\text{первого порядка} \quad k^I = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}; \quad (37)$$

$$\text{второго порядка} \quad k^{II} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right); \quad (38)$$

$$\text{третьего порядка} \quad k^{III} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right). \quad (39)$$

Здесь k^I, k^{II}, k^{III} – константы скорости реакций соответствующего порядка; c, c_0 – концентрация вещества, которое реагирует в моменты времени τ и $\tau = 0$.

Расчет по каждому из приведенных уравнений дает следующий набор значений констант скорости:

$$k^I = (3,63; 3,68; 3,67; 3,68; 3,78; 3,73) \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1};$$

$$k^{II} = (3,69; 4,12; 4,38; 4,84; 6,95; 13,50) \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}(\%)^{-1};$$

$$k^{III} = (3,76; 4,62; 5,02; 5,65; 14,0; 56,8) \cdot 10^{-7} \text{ мин}^{-1}(\%)^{-2}$$

По рассчитанным данным видно, что значение константы скорости для реакции II и III порядков систематически изменяются по мере хода реакции, тогда как рассчитанные за уравнением I-го порядка значения колеблются вокруг некоторой средней величины. Т.е. экспериментальные данные подчиняются уравнению (37). Из этого вытекает, что реакция является реакцией I порядка.

Пример 2.

По ходу реакции $(\text{CH}_3)_2\text{CO} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ в условиях $V = \text{const}$, $T = 298 \text{ K}$ общее давление изменяется таким образом:

τ , мин	0	6,5	13,0	19,9
$P_{\text{общ}}$, Па	41589	54386	65050	74914

Определить порядок реакции.

Решение.

Для решения задачи используем графический метод подстановки. Заметим, что кинетические уравнения выведены для одного из реагирующих веществ. Поэтому иногда (как в данном случае) экспериментальные данные необходимо (пользуясь химическими и физическими законами) пересчитать таким образом, чтобы их можно было использовать для определения порядка.

Предположим, что в момент $\tau = 0$ парциальное давление участников реакции составляет соответственно: ацетона $P_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} = P_0$, этилена $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0$, водорода $P_{\text{H}_2} = 0$, окиси углерода $P_{\text{CO}} = 0$. Тогда в любой момент времени парциальное давление компонентов будет составлять:

$$P_{\text{C}_2\text{H}_2} = P_{\text{H}_2} = P_{\text{CO}} = x, \quad P_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} = P_0 - x,$$

а общее давление

$$P_{\text{общ.}} = P_0 - x + 3x = P_0 + 2x.$$

Отсюда

$$x = \frac{P_{\text{общ.}} - P_0}{2} \quad \text{и}$$

$$P_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} = P_0 - x = \frac{3P_0 - P_{\text{общ.}}}{2}, \quad \text{а} \quad c_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{3P_0 - P_{\text{общ.}}}{2RT}.$$

С учетом полученного уравнения, имеем новую таблицу данных:

c_τ	16,79	14,21	12,06	10,07
$\ln c$	2,82	2,65	2,49	2,31
$1/c$	$5,954 \cdot 10^{-2}$	$7,037 \cdot 10^{-2}$	$8,294 \cdot 10^{-2}$	$9,934 \cdot 10^{-2}$
$1/c^2$	$3,545 \cdot 10^{-3}$	$4,952 \cdot 10^{-3}$	$6,878 \cdot 10^{-3}$	$9,869 \cdot 10^{-3}$

На основании этих данных строим графики в координатах, которые отвечают реакциям I, II, III порядков.

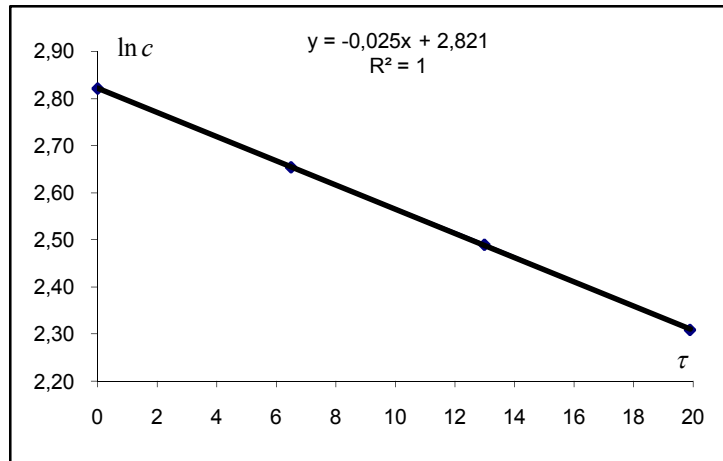


Рис. 1. Зависимость $\ln c$ от времени

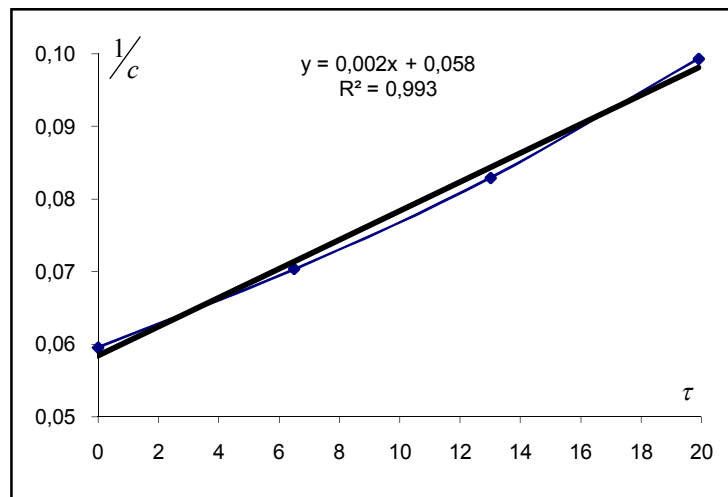


Рис 2. Зависимость $1/c$ от времени

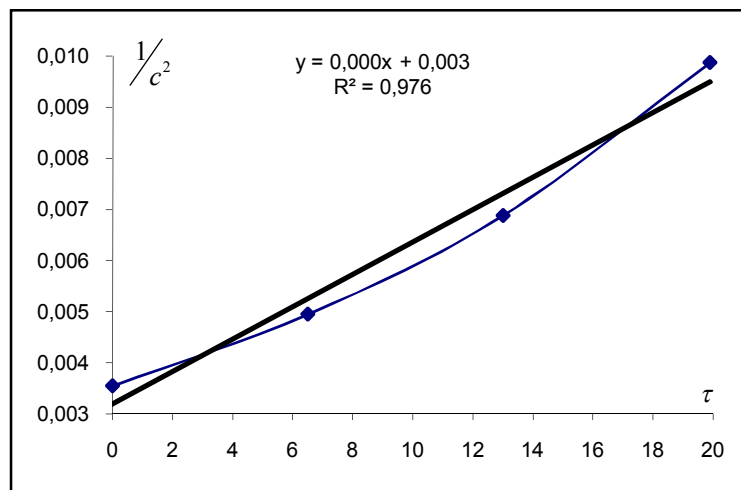


Рис 3. Зависимость $1/c^2$ от времени

Учитывая значение коэффициента корреляции, лучше всего подчи-

нение экспериментальных данных наблюдается для координат, которые отвечают реакции I порядка.

Пример 3.

Определить порядок реакции на основании экспериментальных данных, которые заданы в виде кинетической кривой.

Решение

В этом случае удобно использовать метод определения времени полупревращения.

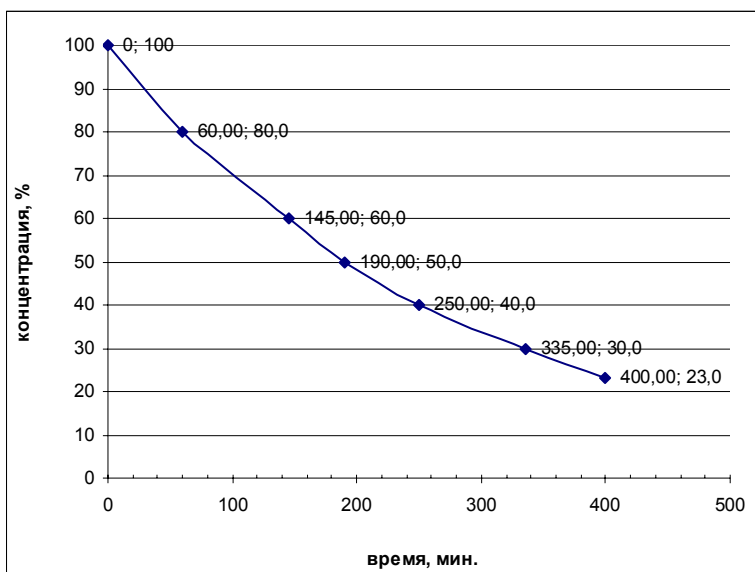


Рис 4. Зависимость концентрации исходного вещества от времени

Выберем несколько произвольных значений C_0 и найдем время, которое отвечает концентрации $c_{0/2}$, учитывая сдвиг точки $\tau = 0$ по оси времени:

$$c_0 = 100$$

$$\tau_{1/2} = 190 \text{ мин};$$

$$c_0 = 80$$

$$\tau_{1/2} = 250 - 60 = 190 \text{ мин};$$

$$c_0 = 60$$

$$\tau_{1/2} = 335 - 145 = 190 \text{ мин}.$$

В результате имеем, что время, на протяжении которого прореагировало 50 % исходной концентрации, не зависит от начальной концентрации. Это свидетельствует о принадлежности данной реакции к реакциям I порядка.

Способ определения времени полупревращения иногда удобно ис-

пользовать в аналитической форме, особенно когда порядок реакции является дробным.

В этом случае используют обобщенное уравнение для времени полупревращения:

$$\tau_{1/2} = \frac{\text{const}}{c_0^{n-1}} \quad \text{или} \quad \ln(\tau_{1/2}) = \ln(\text{const}) - (n-1)\ln c_0. \quad (40)$$

Имея время полупревращения при двух разных начальных концентрациях, определяем n по формуле

$$n = \frac{\ln(\tau'_{1/2}) - \ln(\tau''_{1/2})}{\ln(c'_0) - \ln(c''_0)} + 1. \quad (41)$$

В процессе определения порядка реакции в большинстве методов одновременно получают и константу скорости реакции. В аналитических методах – это среднее значение констант, полученных в том кинетическом уравнении, которому подчиняются экспериментальные данные. Так, для реакции, которая рассматривалась в примере 1 константа скорости

$$k_{\text{cp}}^I = 3,70 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}.$$

В графическом методе подстановки константу скорости получают через тангенс угла наклона прямой:

- для реакции первого порядка $k^I = -\text{tg} \alpha$;
- для реакции второго порядка $k^{II} = \text{tg} \alpha$;
- для реакции третьего порядка $k^{III} = \text{tg} \alpha / 2$.

Так, для реакции, которая рассматривалась в примере 2, константа скорости

$$k^I = -(-0,0257) = 0,0257 \text{ с}^{-1}.$$

Когда определены порядок и константа скорости реакции, это означает, что установлены дифференциальное и интегральное кинетические уравнения реакции, т.е. уравнения, с помощью которых можно проводить расчеты скорости реакции и текущей концентрации вещества в любой момент времени.

Влияние температуры на скорость и константу скорости реакции

Температура является одним из основных факторов, которые влияют на скорость (константу скорости) реакций. Если в температурном интервале, который рассматривается, механизм реакции не меняется, скорость реакции всегда увеличивается с ростом температуры. Согласно эмпирическому правилу Вант-Гоффа, применимому для невысоких температур, при росте температуры на каждые десять градусов, скорость реакции повышается в два – четыре раза, т.е.

$$\gamma = \frac{w_{T+10}}{w_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 4, \quad (42)$$

где γ – температурный коэффициент скорости реакции, который показывает увеличение скорости реакции при повышении температуры на десять градусов.

Для произвольного температурного интервала средний температурный коэффициент скорости можно вычислить по формуле

$$\gamma = \left(\frac{w_{T_2}}{w_{T_1}} \right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}} = \left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}} \quad (43)$$

Пример 4.

Определить средний коэффициент скорости реакции автоокисления гидроксиламина, для которой при росте температуры от 0 °С до 25 °С константа скорости изменяется от $0,237 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ до $2,64 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и установить, подчиняется ли эта реакция правилу Вант-Гоффа.

Решение.

На основании уравнения (43) имеем

$$\gamma = \left(\frac{2,64}{0,237} \right)^{\frac{10}{25}} = 2,62.$$

Значение γ принадлежит интервалу $2 \div 4$, что свидетельствует подчинению реакции правилу Вант-Гоффа.

Более точные данные о влиянии температуры на скорость реакции

дают теории химической кинетики.

Согласно модели активных соударений Аррениуса к химическим преобразованиям приводят только соударения активных молекул, т.е. молекул, которые имеют необходимый излишек энергии.

Минимально избыточная (сравнительно к средней) энергия, которая достаточна, чтобы осуществился химический акт, имеет название энергии активации. Она характеризует степень влияния температуры на константу скорости.

Связь энергии активации с константой скорости дает уравнение Аррениуса:

$$k = Be^{-E/RT}, \quad (44)$$

где E – энергия активации, Дж/моль;

R – универсальная газовая стала, Дж/моль К;

T – температура, К;

B – предэкспоненциальный множитель;

k – константа скорости при температуре T .

Имея значение двух констант скорости при двух температурах, можно определить величину энергии активации:

$$E = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}, \quad (45)$$

где k_{T_1} и k_{T_2} – константы скорости при температурах T_1 и T_2 , соответственно.

Зная величину энергии активации и значение константы скорости при любой температуре, можно определить предэкспоненциальный множитель:

$$B = ke^{E/RT}. \quad (46)$$

В модели Аррениуса предэкспоненциальный множитель имеет смысл общего количества соударений в единице объема в единицу времени.

В теории абсолютных скоростей реакции элементарный акт химического взаимодействия рассматривают как одновременное постепенное разрушение старых связей и возникновение новых. Эта ситуация реализуется

в состоянии неустойчивой (с повышенной энергией) квазимолекулы, которую называют активированным комплексом. Теория дает в этом случае для константы скорости уравнения

$$k = \frac{RT}{Nh} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/RT}, \quad (47)$$

где k – константа скорости;

R – универсальная газовая константа;

h – константа Планка;

N – константа Авогадро;

ΔS^\ddagger – энтропия активации (изменение энтропии при образовании активированного комплекса из реагирующих молекул);

ΔH^\ddagger – энтальпия активации (изменение энтальпии при образовании активированного комплекса из реагирующих молекул).

Энтальпия активации связана с экспериментальным значением энергии активации соотношением

$$\Delta H^\ddagger = E_A - RT. \quad (48)$$

Пример 5.

На основании экспериментальных данных (пример 4) рассчитать энергию активации, предэкспоненциальный множитель, энтропию и энтальпию образования активированного комплекса в стандартных условиях.

Решение.

Определяем энергию активации реакции.

Подставим в уравнение Аррениуса (45) экспериментальные данные.

$$E = \frac{8,31 \cdot 273 \cdot 298}{298 - 273} \ln \frac{2,64 \cdot 10^{-4}}{0,237 \cdot 10^{-4}} = 65,18 \text{ кДж/моль.}$$

Из уравнения (46) определяем предэкспоненциальный множитель:

$$B = 2,64 \cdot 10^{-4} e^{65180/8,31 \cdot 298} = 7,1 \cdot 10^7.$$

Энтальпию активации находим по уравнению (48):

$$\Delta H_{298}^\ddagger = 65180 - 8,31 \cdot 298 = 62,7 \text{ кДж/моль.}$$

Преобразовав уравнение (47), находим энтропию активации:

$$\Delta S^\# = R \left(\ln \frac{kNh}{RT} + \frac{\Delta H^\#}{RT} \right),$$

$$\Delta S_{298}^\# = 8,31 \left(\ln \frac{2,64 \cdot 10^{-4} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34}}{8,31 \cdot 298} + \frac{62700}{8,31 \cdot 298} \right),$$

$$\Delta S_{298}^\# = -102,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

При выполнении задачи студенту необходимо определить:

- порядок реакции (с помощью аналитических и графических методов);
- численное значение и размерность константы скорости при двух заданных температурах T_1 и T_2 ;
- начальную скорость реакции и скорость в указанный момент времени τ_1 (для обеих температур);
- количество (в мольных процентах) исходного вещества, которое прореагировало к моменту времени τ_2 (для обеих температур);
- время, за которое прореагирует половина исходного количества реагента $\tau_{1/2}$ (для обеих температур);
- экспериментальную энергию активации реакции и предэкспоненциальный множитель в уравнении для константы скорости в модели активных соударений Аррениуса ;
- температурный коэффициент скорости реакции по приближительному уравнению Вант-Гоффа и точному уравнению Аррениуса для двух температур T_1 и T_2 ;
- энтальпию и энтропию активации реакции в модели активированного комплекса.

Выполнение каждого пункта индивидуальной задачи завершается анализом полученных величин.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Вариант 1.

Реакция взаимодействия триэтиламина с бромистым этилом (взятых в стехиометрическом соотношении), протекающая в бензоле,



контролировалась хроматографически по концентрации бромистого этила. Данные измерений при температурах $T_1 = 283 \text{ K}$ и $T_2 = 298 \text{ K}$ приведены в таблице 4.

Таблица 4

τ , мин		0	0,75	1,00	2,50	5,00	10,00	30,00	Доп. условия
T_1	с,	3,00	2,44	2,31	1,71	1,20	0,75	0,30	$\tau_1 = 37 \text{ мин}$
T_2	моль/л	3,00	0,89	0,71	0,33	0,18	0,09	0,03	$\tau_2 = 15 \text{ мин}$

Вариант 2.

При изучении кинетики реакции димеризации бутадиена в газовой фазе контроль за ходом реакции осуществлялся по величине общего давления в системе. Результаты исследований при температурах $T_1 = 620 \text{ K}$ и $T_2 = 650 \text{ K}$ приведены в таблице 5.

Таблица 5

τ , с		0	30	60	150	300	600	1200	Доп. условия
T_1	$P \cdot 10^{-5}$,	5,440	5,140	4,893	4,390	3,920	3,490	3,170	$\tau_1 = 1000 \text{ с}$
T_2	Па	3,280	2,540	2,260	1,961	1,818	1,734	1,688	$\tau_2 = 500 \text{ с}$

Вариант 3.

Реакция разложения бромистого этила, протекающая по уравнению



контролировалась хроматографически по концентрации бромистого этила по величине общего давления в системе. Результаты измерений при температурах $T_1 = 650 \text{ K}$ и $T_2 = 700 \text{ K}$ приведены в таблице 6.

Таблица 6

τ , с		0	100	200	300	400	500	600	Доп. условия
T_1	$P \cdot 10^{-5}$,	2,026	3,030	3,535	3,792	3,920	3,986	4,0195	$\tau_1 = 800$ с
T_2	Па	2,026	3,370	3,821	3,974	4,026	4,043	4,049	$\tau_2 = 340$ с

Вариант 4.

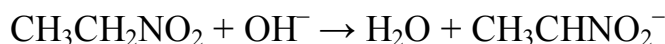
Реакция разложения уксусного альдегида в газовой фазе контролировалась хроматографически по исходному веществу. Результаты наблюдений при температурах $T_1 = 650$ К и $T_2 = 700$ К приведены в таблице 7.

Таблица 7

τ , с		0	40	80	160	222	303	400	Доп. условия
T_1	c ,	2,50	1,95	1,59	1,17	0,97	0,80	0,65	$\tau_1 = 320$ с
T_2	моль/л	2,50	1,13	0,72	0,43	0,33	0,25	0,20	$\tau_2 = 160$ с

Вариант 5

Реакция омыления нитроэтана протекает по уравнению



Был изготовлен водный раствор, включающий $4,5 \cdot 10^{-3}$ М нитроэтана и $5,0 \cdot 10^{-3}$ М NaOH. Контроль за протеканием реакции осуществлялся по количеству щелочи в реакционной смеси. Данные наблюдений при температурах $T_1 = 273$ К и $T_2 = 298$ К приведены в таблице 8.

Таблица 8

τ , мин		0	1	5	10	20	25	30	Доп. условия
T_1	$c \cdot 10^3$,	5,0	4,26	2,69	1,86	1,18	1,01	0,90	$\tau_1 = 30$ мин
T_2	моль/л	5,0	3,67	1,81	1,15	0,73	0,65	0,60	$\tau_2 = 15$ мин

Вариант 6.

Реакция разложения ацето-этилового эфира в газовой фазе протекает по уравнению



Контроль за ходом реакции осуществлялся по уксусной кислоте. Начальная концентрация эфира и количество образующейся кислоты при температурах $T_1 = 670$ К и $T_2 = 710$ К приведены в таблице 9.

Таблица 9

τ , с		0	300	500	700	800	900	1000	Доп. условия
T_1	с,	2,500	0,180	0,290	0,390	0,440	0,490	0,530	$\tau_1 = 1200$ с
T_2	моль/л	2,500	0,547	0,864	1,095	1,208	1,294	1,386	$\tau_2 = 600$ с

Вариант 7.

Реакция разложения N_2O_5 в газовой фазе протекает по уравнению



Контроль за ходом реакции осуществлялся по общему давлению в системе. Результаты измерений при температурах $T_1 = 310$ К и $T_2 = 350$ К приведены в таблице 10.

Таблица 10

τ , с		0	20	60	100	200	300	400	Доп. условия
T_1	$P \cdot 10^{-5}$,	1,013	1,092	1,215	1,303	1,427	1,480	1,503	$\tau_1 = 600$ с
T_2	Па	2,026	2,245	2,551	2,738	2,950	3,012	3,028	$\tau_2 = 180$ с

Вариант 8.

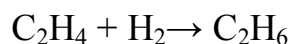
Реакция изомеризации циклопропана в пропилен, которая протекает в газовой фазе, контролировалась по количеству пропилена. Начальная концентрация циклопропана и количество образовавшегося пропилена при $T_1 = 700$ К и $T_2 = 750$ К приведены в таблице 11.

Таблица 11

τ , мин		0	20	40	60	90	120	200	Доп. условия
T_1	с,	2,400	0,0075	0,0147	0,0222	0,0333	0,0442	0,0734	$\tau_1 = 260$ мин
T_2	моль/л	2,400	0,1535	0,2972	0,4316	0,6175	0,7856	1,1607	$\tau_2 = 70$ мин

Вариант 9.

Реакция гидрирования этилена



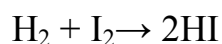
контролировалась хроматографически по этилену. Результаты анализа при $T_1 = 800$ К и $T_2 = 850$ К приведены в таблице 12.

Таблица 12

$\tau, \text{с}$		0	110	190	320	410	480	600	Доп. условия
T_1	$\text{с} \cdot 10^5$,	2,50	1,99	1,74	1,43	1,28	1,18	1,05	$\tau_1 = 230 \text{ с}$
T_2	моль/см ³	2,00	1,12	0,86	0,61	0,51	0,46	0,38	$\tau_2 = 700 \text{ с}$

Вариант 10.

Реакция образования йодистого водорода из стехиометрических количеств водорода и йода в газовой фазе



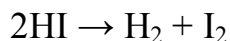
контролировалась по количеству паров йода. Результаты наблюдений при $T_1 = 700 \text{ К}$ и $T_2 = 740 \text{ К}$ приведены в таблице 13.

Таблица 13

$\tau, \text{с}$		0	60	120	200	400	600	800	Доп. условия
T_1	$\text{с} \cdot 10^5$,	2,80	2,32	1,99	1,67	1,19	0,93	0,75	$\tau_1 = 530 \text{ с}$
T_2	моль/см ³	2,00	1,33	0,995	0,746	0,458	0,331	0,259	$\tau_2 = 700 \text{ с}$

Вариант 11.

Реакция разложения йодистого водорода в газовой фазе



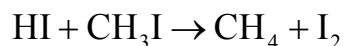
контролировалась по количеству исходного вещества. Результаты наблюдений при $T_1 = 800 \text{ К}$ и $T_2 = 860 \text{ К}$ приведены в таблице 14.

Таблица 14

$\tau, \text{с}$		0	100	200	300	400	600	800	Доп. условия
T_1	$\text{с} \cdot 10^5$,	5,00	3,77	3,03	2,53	2,17	1,70	1,39	$\tau_1 = 670 \text{ с}$
T_2	моль/см ³	5,50	1,58	0,924	0,652	0,503	0,347	0,265	$\tau_2 = 450 \text{ с}$

Вариант 12.

Реакция взаимодействия йодистого водорода с йодистым метилом в паровой фазе



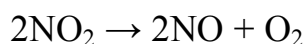
контролировалась по количеству йодистого водорода. Результаты наблюдений при $T_1 = 700$ К и $T_2 = 750$ К приведены в таблице 15.

Таблица 15

$\tau, \text{с}$		0	50	100	140	200	400	600	Доп. условия
T_1	$\text{с} \cdot 10^5$,	2,40	2,18	1,99	1,86	1,70	1,32	1,07	$\tau_1 = 740 \text{ с}$
T_2	моль/см ³	1,40	1,07	0,859	0,745	0,620	0,398	0,293	$\tau_2 = 250 \text{ с}$

Вариант 13.

Реакция разложения диоксида азота в газовой фазе протекает по уравнению



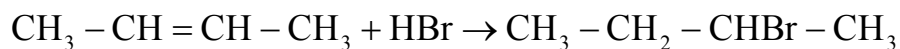
Контроль за ходом реакции осуществлялся по общему давлению в системе. Результаты наблюдений при температурах $T_1 = 450$ К и $T_2 = 500$ К приведены в таблице 16.

Таблица 16

$\tau, \text{с}$		0	30	60	100	200	400	600	Доп. условия
T_1	$P \cdot 10^{-5}$,	1,013	1,019	1,024	1,032	1,050	1,081	1,109	$\tau_1 = 360 \text{ с}$
T_2	Па	2,026	2,306	2,464	2,593	2,753	2,873	2,920	$\tau_2 = 180 \text{ с}$

Вариант 14.

Реакция взаимодействия стехиометрических количеств 2-бутилена с бромистым водородом, которая протекает в газовой фазе по уравнению



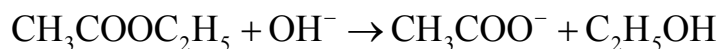
контролировалась по количеству бромистого водорода. Результаты наблюдений при температурах $T_1 = 550$ К и $T_2 = 600$ К приведены в таблице 17.

Таблица 17

$\tau, \text{с}$		0	40	100	150	300	600	1200	Доп. условия
T_1	$\text{с} \cdot 10^5$,	2,40	2,34	2,26	2,19	2,01	1,73	1,36	$\tau_1 = 1400 \text{ с}$
T_2	моль/см ³	2,00	1,86	1,67	1,54	1,26	0,92	0,594	$\tau_2 = 800 \text{ с}$

Вариант 15.

Реакция омыления ацетоуксусного эфира



контролировалась кондуктометрически по образующейся кислоте. Начальная концентрация эфира и количество образовавшейся кислоты при температурах $T_1 = 670 \text{ K}$ и $T_2 = 710 \text{ K}$ приведены в таблице 18.

Таблица 18

τ, c		0	30	60	120	200	400	600	Доп. условия
T_1	$c \cdot 10^4$	2,80	0,21	0,38	0,67	0,96	1,44	1,72	$\tau_1 = 900 \text{ c}$
T_2	моль/см ³	2,80	0,32	0,57	0,95	1,29	1,77	2,02	$\tau_2 = 460 \text{ c}$

Вариант 16.

Реакция разложения трихлоретана, протекающая в газовой фазе по уравнению



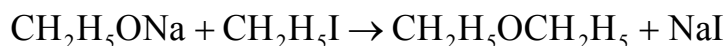
контролировалась по общему давлению в системе. Результаты измерений при температурах $T_1 = 650 \text{ K}$ и $T_2 = 700 \text{ K}$ приведены в таблицы 19.

Таблица 19

τ, c		0	30	60	100	200	400	600	Доп. условия
T_1	$P \cdot 10^{-5}$	0,695	0,747	0,779	0,794	0,808	0,824	0,847	$\tau_1 = 1000 \text{ c}$
T_2	Па	0,8175	1,533	1,572	1,581	1,589	1,595	1,602	$\tau_2 = 800 \text{ c}$

Вариант 17.

Реакция взаимодействия этилата натрия с йодистым этилом, взятых в стехиометрическом соотношении, протекает в этаноле по уравнению



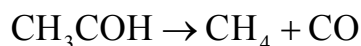
Контроль за ходом реакции осуществлялся по количеству йодистого этила. Результаты измерений при температурах $T_1 = 303 \text{ K}$ и $T_2 = 323 \text{ K}$ приведены в таблице 20.

Таблица 20

$\tau, \text{с}$		0	50	100	250	500	1000	2000	Доп. условия
T_1	$\text{с} \cdot 10^3$	3,50	3,36	3,23	2,90	2,48	1,91	1,31	$\tau_1 = 1600\text{с}$
T_2	моль/см ³	2,50	2,15	1,88	1,37	0,943	0,582	0,329	$\tau_2 = 900\text{с}$

Вариант 18.

Реакция разложения уксусного альдегида в паровой фазе



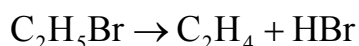
контролировалась по количеству альдегида в паровой смеси. Результаты наблюдений при температурах $T_1 = 700\text{ К}$ и $T_2 = 750\text{ К}$ приведены в таблице 21.

Таблица 21

$\tau, \text{с}$		0	20	60	90	125	160	200	Доп. условия
T_1	с	1,800	1,161	0,680	0,519	0,405	0,333	0,277	$\tau_1 = 100\text{с}$
T_2	моль/л	2,500	0,431	0,162	0,111	0,080	0,063	0,051	$\tau_2 = 150\text{с}$

Вариант 19.

Разложение бромистого этила в газовой фазе протекает согласно уравнению реакции



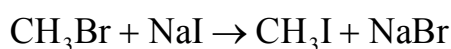
Контроль за ходом реакции осуществлялся по общему давлению системы. Результаты наблюдений при температурах $T_1 = 620\text{ К}$ и $T_2 = 680\text{ К}$ приведены в таблице 22.

Таблица 22

$\tau, \text{мин}$		0	60	120	180	360	1200	1800	Доп. условия
T_1	$P \cdot 10^{-5}$	1,5000	1,5007	1,5013	1,5020	1,5040	1,5127	1,5190	$\tau_1 = 1000\text{мин}$
T_2	Па	1,5000	1,5300	1,5600	1,5900	1,6700	1,9800	2,1650	$\tau_2 = 800\text{мин}$

Вариант 20.

Реакция взаимодействия бромистого метила с йодидом натрия в водородной среде



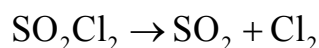
контролировалась хроматографически по количеству бромистого метила. Результаты измерений при температурах $T_1 = 280$ К и $T_2 = 300$ К приведены в таблице 23.

Таблица 23

τ , мин		0	100	300	500	700	900	1200	Доп. условия
T_1	$c \cdot 10^3$,	4,00	3,38	2,58	2,09	1,75	1,51	1,25	$\tau_1 = 1300$ с
T_2	моль/см ³	4,00	2,76	1,71	1,23	9,70	7,90	6,28	$\tau_2 = 180$ с

Вариант 21.

Реакция разложения хлористого сульфурита



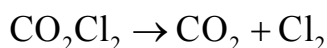
контролировалась по общему давлению в газовой смеси. Результаты измерений при температурах $T_1 = 540$ К и $T_2 = 600$ К приведены в таблице 24.

Таблица 24

τ , мин		0	30	60	120	250	500	1000	Доп. условия
T_1	$P \cdot 10^{-7}$,	1,124	1,128	1,132	1,140	1,157	1,188	1,247	$\tau_1 = 1000$ мин
T_2	Па	1,240	1,330	1,390	1,490	1,700	1,980	2,280	$\tau_2 = 800$ мин

Вариант 22.

Реакция разложения фосгена



контролировалась по общему давлению в газовой смеси. Результаты измерений при температурах $T_1 = 600$ К и $T_2 = 650$ К приведены в таблице 25.

Таблица 25

τ , мин		0	10	20	40	100	200	500	Доп. условия
T_1	$P \cdot 10^{-6}$,	3,989	3,994	3,999	4,010	4,042	4,095	4,248	$\tau_1 = 700$ мин
T_2	Па	4,321	4,489	4,645	4,948	5,720	6,665	8,032	$\tau_2 = 240$ мин

Вариант 23.

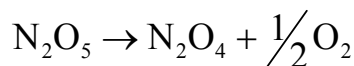
Реакция димеризации бутадиена в газовой фазе контролировалась по количеству бутадиена. Результаты измерений при температурах $T_1 = 600$ К и $T_2 = 660$ К приведены в таблице 26.

Таблица 26

τ , мин		0	5	10	20	40	60	150	Доп. условия
T_1	c ,	18,00	16,35	14,95	12,84	10,02	8,14	4,45	$\tau_1 = 120$ мин
T_2	моль/м ³	18,00	10,35	7,26	4,55	2,60	1,82	0,78	$\tau_2 = 55$ мин

Вариант 24.

Реакция разложения



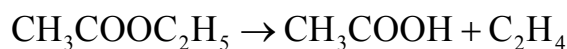
в паровой фазе контролировалась по концентрации N_2O_4 . Начальная концентрация N_2O_5 , и количество N_2O_4 при температурах $T_1 = 300$ К и $T_2 = 350$ К приведены в таблице 27.

Таблица 27

τ , с		0	10	20	50	100	200	300	Доп. условия
T_1	c ,	24,0	0,51	1,01	2,45	4,65	8,45	11,39	$\tau_1 = 400$ с
T_2	моль/м ³	18,0	3,39	6,10	11,65	15,75	17,72	17,96	$\tau_2 = 180$ с

Вариант 25.

Реакция разложения уксусно-этилового эфира в газовой фазе



контролировалась по общему давлению в паровой смеси. Результаты измерений при температурах $T_1 = 620$ К и $T_2 = 650$ К приведены в таблице 28.

Таблица 28

τ , мин		0	5	10	30	60	150	300	Доп. условия
T_1	$P \cdot 10^{-5}$,	1,100	1,120	1,140	1,220	1,320	1,570	1,830	$\tau_1 = 400$ с
T_2	Па	1,100	1,162	1,220	1,423	1,651	2,007	2,166	$\tau_2 = 180$ мин

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Задание 1

1. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего 0,005 молей Na_2SO_4 и 0,002 моля FeCl_3 в 1000 г воды.

2. Можно ли для измерения электропроводности растворов электролитов использовать постоянный ток? Ответ пояснить.

3. При 298 К удельная электропроводность 0,05 М раствора уксусной кислоты $\kappa = 3,62 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить:

а) молярную электропроводность электролита λ ($\text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль} \cdot \text{экв}$), константу диссоциации K_d , степень диссоциации α ;

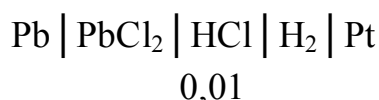
б) концентрацию, при которой степень диссоциации будет равна 10 %, и pH раствора.

Электропроводность при бесконечном разбавлении рассчитать по справочным данным в приложении.

4. Типы гальванических элементов. Привести примеры.

5. Температурный коэффициент ЭДС обратимого химического элемента $dE/dT < 0$. Увеличивается или уменьшается энтропия в ходе соответствующей химической реакции?

6. Написать уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, и рассчитать ЭДС элемента:



Концентрации электролитов указаны в моль/л. В газовых электролитах давление газа равно 1 атм. Температура 298 К. Стандартные электродные потенциалы и средние коэффициенты активности взять из справочных данных в приложении. Диффузионные потенциалы не учитывать.

Задание 2

1. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего 0,01 моля H_2SO_4 и 0,02 моля KCl в 1000 г воды.

2. Какой физический смысл имеет удельная электрическая проводи-

мость? Какова зависимость этой величины от концентрации для сильных и слабых электролитов?

3. При 298 К удельная электропроводность 0,02 М раствора бензойной кислоты $\kappa = 4,25 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить:

а) молярную электропроводность электролита λ ($\text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль} \cdot \text{экв}$), константу диссоциации K_d , степень диссоциации α ;

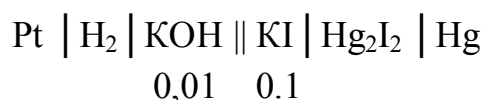
б) концентрацию, при которой степень диссоциации будет равна 10 %, и рН раствора;

Электропроводность при бесконечном разбавлении рассчитать по справочным данным в приложении.

4. Влияет ли и как давление газообразного Cl_2 на величину потенциала хлорного электрода?

5. ЭДС гальванического элемента уменьшается с ростом температуры. Выделяется во внешнюю среду или поглощается из нее теплота при работе такого элемента?

6. Написать уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, и рассчитать ЭДС элемента:



Концентрации электролитов указаны в моль/л. В газовых электродах давление газа равно 1 атм. Температура 298 К.

Стандартные электродные потенциалы и средние коэффициенты активности взять из справочника. Диффузионные потенциалы не учитывать.

Задание 3

1. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего 0,005 молей CaCl_2 и 0,01 моль H_3PO_4 , в 1000 г воды.

2. Что называется молярной электрической проводимостью? Какова зависимость этой величины от разведения для растворов следующих электролитов: HCl и CH_3COOH ?

3. При 298 К удельная электропроводность 0,002 М раствора муравьиной кислоты $\kappa = 2,07 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить:

а) молярную электропроводность электролита λ ($\text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль} \cdot \text{экв}$),

константу диссоциации K_d , степень диссоциации α ;

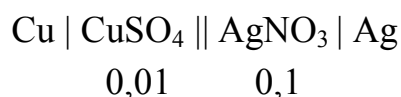
б) концентрацию, при которой степень диссоциации будет равна 10 %, и pH раствора;

Электропроводность при бесконечном разбавлении рассчитать по справочным данным в приложении.

4. Записать уравнение Нернста для потенциала I рода. От чего зависит величина и знак потенциала такого рода?

5. Какие экспериментальные данные необходимы для расчета термодинамических характеристик реакции, за счет которой работает гальванический элемент (ΔG , ΔH , ΔS)?

6. Написать уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, и рассчитать ЭДС элемента:



Концентрации электролитов указаны в моль/л. В газовых электродах давление газа равно 1 атм. Температура 298 К. Стандартные электродные потенциалы и средний коэффициент активности взять из справочника в приложении. Диффузионные потенциалы не учитывать.

Задание 4

1. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего 0,02 моля Na_2SO_4 и 0,002 моля LaCl_3 в 1000 г воды.

2. Почему по величине эквивалентная электрическая проводимость водных растворов хлоридов металлов первой группы располагается в порядке, обратном порядку расположения этих же солей в расплавах?

3. При 298 К удельная электропроводность 0,01 М раствора изомасляной кислоты – $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ – $\kappa = 1,42 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить:

а) молярную электропроводность электролита λ ($\text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль} \cdot \text{экв}$), константу диссоциации K_d , степень диссоциации α ;

б) концентрацию, при которой степень диссоциации будет равна 10 %, и pH раствора;

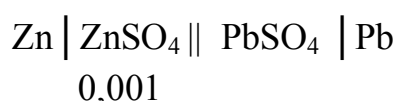
Электропроводность при бесконечном разбавлении рассчитать по справочным данным в приложении.

4. Какие гальванические элементы называются химическими? Привести пример (дать условную запись).

5. Пренебрегая диффузионный потенциалом, сделать вывод о том, у какого из следующих двух элементов, взятых при одинаковой температуре, ЭДС больше:



6. Написать уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, и рассчитать ЭДС элемента:



Концентрации электролитов указаны в моль/л. В газовых электродах давление газа равно 1 атм. Температура 298 К. Стандартные электродные потенциалы и средний коэффициент активности взять из справочника в приложении. Диффузионные потенциалы не учитывать.

Задание 5

1. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего 0,01 моль K_2SO_4 и 0,05 молей H_2SO_4 в 1000 г воды.

2. Почему подвижность ионов H^+ и OH^- резко отличается от подвижности остальных ионов?

3. При 298 К удельная электропроводность 0,001 М раствора пропионовой кислоты ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) $\kappa = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить:

а) молярную электропроводность электролита λ ($\text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль} \cdot \text{экв}$), константу диссоциации K_d , степень диссоциации α ;

б) концентрацию, при которой степень диссоциации будет равна 10 %, и pH раствора;

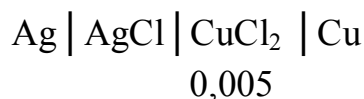
Электропроводность при бесконечном разбавлении рассчитать по справочным данным в приложении.

4. Записать уравнение Нернста для электрода II рода. От чего зависит величина и знак потенциала такого электрода?

5. Изменяется ли и как с ростом температуры ЭДС гальванического

элемента, если он работает с выделением теплоты?

6. Написать уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, и рассчитать ЭДС элемента:



Концентрации электролитов указаны в моль/л. В газовых электродах давление газа равно 1 атм. Температура 298 К. Стандартные электродные потенциалы и средний коэффициент активности взять из справочника в приложении. Диффузионные потенциалы не учитывать.

Задание 6

1. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего 0,01 моль K_2CO_3 и 0,1 моль КОН в 1000 г воды.

2. В каком растворителе – воде или бензоле – степень диссоциации слабого электролита больше (при условии, что химическое взаимодействие между растворенным веществом и растворителем отсутствует)? Почему?

3. При 298 К удельная электропроводность 0,002 М раствора хлоруксусной кислоты $\kappa = 4,31 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить:

а) молярную электропроводность электролита λ ($\text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль} \cdot \text{экв}$), константу диссоциации K_d , степень диссоциации α ;

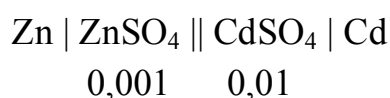
б) концентрацию, при которой степень диссоциации будет равна 10 %, и pH раствора;

Электропроводность при бесконечном разбавлении рассчитать по справочным данным в приложении.

4. Что называется стандартным потенциалом водородного электрода?

5. Как из измеренной ЭДС гальванического элемента можно определить термодинамические характеристики протекающей в нем электрохимической реакции?

6. Написать уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, и рассчитать ЭДС элемента:



Концентрации электролитов указаны в моль/л. В газовых электродах давление газа равно 1 атм. Температура 298 К. Стандартные электродные потенциалы и средний коэффициент активности взять из справочника в приложении. Диффузионные потенциалы не учитывать.

Задание 7

1. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего 0,003 моля K_2CrO_4 и 0,005 молей $CaCrO_4$ в 1000 г воды.

2. Изобразить схематически зависимость электрической проводимости от объема щелочи при кондуктометрическом титровании смеси соляной и уксусной кислот. Показать, как найти объем щелочи, пошедшей на титрование каждой кислоты в отдельности.

3. При 298 К удельная электропроводность 0,005 М раствора азотистой кислоты (HNO_2) $\kappa = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить:

а) молярную электропроводность электролита λ ($\text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль} \cdot \text{экв}$), константу диссоциации K_d , степень диссоциации α ;

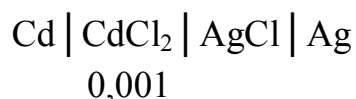
б) концентрацию, при которой степень диссоциации будет равна 10 %, и pH раствора;

Электропроводность при бесконечном разбавлении рассчитать по справочным данным в приложении.

4. Температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента $dE/dT = 0$. Каково изменение энтальпии для реакции, протекающей в этом элементе, если ЭДС равно 1,0, а число электронов $n = 2$?

5. Написать уравнение Нернста для электрода, на котором протекает следующая реакция: $1/2 Cl_2 + e = Cl^-$.

6. Написать уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, и рассчитать ЭДС элемента:



Концентрации электролитов указаны в моль/л. В газовых электродах давление газа равно 1 атм. Температура 298 К. Стандартные электродные потенциалы и средний коэффициент активности взять из справочника в приложении. Диффузионные потенциалы не учитывать.

Задание 8

1. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего 0,005 молей H_2SO_4 0,001 моль FeCl_3 г воды.

2. Изменится ли и как константа диссоциации слабого электролита, если в качестве растворителя вместо воды взять ацетон? Почему?

3. При 298 К удельная электропроводность 0,001 М раствора циановодородной кислоты $\kappa = 3,15 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить:

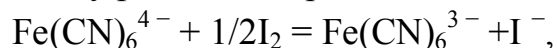
а) молярную электропроводность электролита λ ($\text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль} \cdot \text{экв}$), константу диссоциации K_d , степень диссоциации α ;

б) концентрацию, при которой степень диссоциации будет равна 10 %, и pH раствора;

Электропроводность при бесконечном разбавлении рассчитать по справочным данным в приложении.

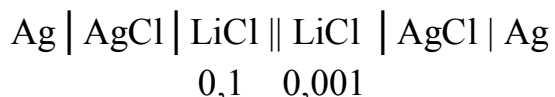
4. Привести условную запись гальванического элемента, в котором протекает реакция $\text{Cu} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$.

5. Рассчитать константу равновесия реакции:



протекающей в обратимом гальваническом элементе при 298 К. Воспользоваться справочными данными.

6. Написать уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, и рассчитать ЭДС элемента:



Концентрации электролитов указаны в моль/л. В газовых электродах давление газа равно 1 атм. Температура 298 К. Стандартные электродные потенциалы и средний коэффициент активности взять из справочника в приложении. Диффузионные потенциалы не учитывать.

Задание 9

1. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего 0,01 моль AgNO_3 и 0,02 моля CaCl_2 в 1000 г воды.

2. Что называется числом переноса иона?

3. При 298 К удельная электропроводность 0,001 М раствора иодноватой кислоты (HIO_3) $\kappa = 3,883 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить:

а) молярную электропроводность электролита λ ($\text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль} \cdot \text{экв}$), константу диссоциации K_d , степень диссоциации α ;

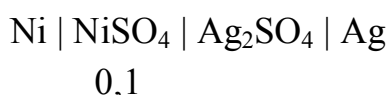
б) концентрацию, при которой степень диссоциации будет равна 10 %, и рН такого раствора;

Электропроводность при бесконечном разбавлении рассчитать по справочным данным в приложении.

4. В каком из растворов KCl при 298 К потенциал хлорсеребряного электрода будет больше – в сантимольном или молярном?

5. Электродвижущая сила некоторого гальванического элемента возрастает с ростом температуры. Выделяется во внешнюю среду или поглощается из нее теплота при работе такого элемента?

6. Написать уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, и рассчитать ЭДС элемента:



Концентрации электролитов указаны в моль/л. В газовых электродах давление газа равно 1 атм. Температура 298 К. Стандартные электродные потенциалы и средний коэффициент активности взять из справочника в приложении. Диффузионные потенциалы не учитывать.

Задание 10

1. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего 0,05 моль HNO_3 и 0,02 моля $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в 1000 г воды.

2. Изобразить схематически на одном графике зависимости $\lambda = f(\sqrt{c})$ для растворов HCl и KCl .

3. При 298 К удельная электропроводность 0,001 М раствора хлорбензойной кислоты ($\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) $\kappa = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить:

а) молярную электропроводность электролита λ ($\text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль} \cdot \text{экв}$), константу диссоциации K_d , степень диссоциации α ;

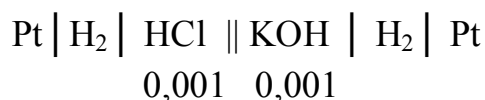
б) концентрацию, при которой степень диссоциации будет равна 10 %, и рН раствора;

Электропроводность при бесконечном разбавлении рассчитать по справочным данным в приложении.

4. Как связана величина стандартной ЭДС с величиной константы, равновесия реакции, протекающей в данном элементе?

5. Какие экспериментальные данные надо иметь, чтобы с помощью ЭДС гальванического элемента рассчитать тепловой эффект реакции, идущей в элементе?

6. Написать уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, и рассчитать ЭДС элемента:



Концентрации электролитов указаны в моль/л. В газовых электродах давление газа равно 1 атм. Температура 298 К. Стандартные электродные потенциалы и средний коэффициент активности взять из справочника в приложении. Диффузионные потенциалы не учитывать.

Задание 11

1. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего 0,05 моль LaCl_3 и 0,02 моля $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ в 1000 г воды.

2. Дайте определение удельной и молярной электропроводностей, размерность этих величин.

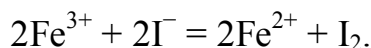
3. При 298К удельная электропроводность 0,001 М раствора фенола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) $\kappa = 1,25 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить:

а) молярную электропроводность электролита λ ($\text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль} \cdot \text{экв}$), константу диссоциации K_d степень диссоциации α ;

б) концентрацию, при которой степень диссоциации будет равна 10 %, и pH раствора;

Электропроводность при бесконечном разбавлении рассчитать по справочным данным в приложении.

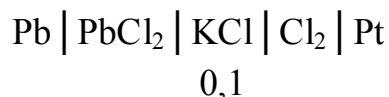
4. Привести схематическую запись гальванического элемента электрохимической цепи, в котором протекает следующая реакция:



5. Температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента $dE/dT < 0$. Определить:

- а) выделяется или поглощается теплота при работе такого элемента;
- б) увеличивается или уменьшается энтропия в результате протекания химической реакции в этом элементе?

6. Написать уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе и рассчитать ЭДС элемента:



Концентрации электролитов указаны в моль/л. В газовых электродах давление газа равно 1 атм. Температура 298 К. Стандартные электродные потенциалы и средний коэффициент активности взять из справочника в приложении. Диффузионные потенциалы не учитывать.

Задание 12.

1. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего 0,05 моль CaCl_2 и 0,02 моля $\text{K}_2 \text{SO}_4$ в 1000 г воды.

2. Приведите схему гальванического элемента, работающего за счет реакции: $2\text{Ag} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 2\text{AgCl} + 2\text{Hg}$.

3. При 298К удельная электропроводность 0,001М раствора *n*-хлорфенола ($\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$) $\kappa = 2,48 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить:

а) молярную электропроводность электролита λ ($\text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль} \cdot \text{экв}$), константу диссоциации K_d , степень диссоциации α ;

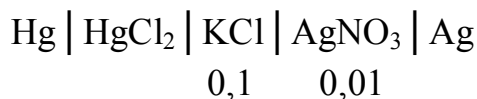
б) концентрацию, при которой степень диссоциации будет равна 10 %, и рН раствора;

Электропроводность при бесконечном разбавлении рассчитать по справочным данным в приложении.

4. Как связана величина стандартной ЭДС с величиной константы равновесия реакции, протекающей в данном элементе.

5. Объясните ход зависимости молярной электрической проводимости от разведения для сильных и слабых электролитов.

6. Написать уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе и рассчитать ЭДС элемента:



Концентрации электролитов указаны в моль/л. В газовых электродах давление газа равно 1 атм. Температура 298 К. Стандартные электродные потенциалы и средний коэффициент активности взять из справочника в приложении. Диффузионные потенциалы не учитывать.

Задание 13

1. Имеются растворы Na_2SO_4 и NaCl одинаковых концентраций. Для какого раствора ионная сила больше, во сколько раз?

2. Один и тот же электролит растворен в воде и хлороформе. Где степень его диссоциации (при прочих равных условиях) больше? Почему?

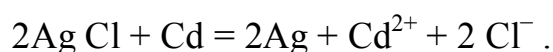
3. При 298 К удельная электропроводность 0,002 М раствора диметилфенола – $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ – $\kappa = 9,0 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить:

а) молярную электропроводность электролита λ ($\text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль} \cdot \text{экв}$), константу диссоциации K_d , степень диссоциации α ;

б) концентрацию, при которой степень диссоциации будет равна 10 %, и рН раствора;

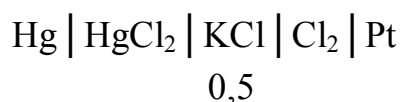
Электропроводность при бесконечном разбавлении рассчитать по справочным данным в приложении.

4. Привести схематическую запись гальванического элемента, в котором протекает следующая реакция:



5. Температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента величина $dE/dT = 0$. Определить изменение энтропии в этом элементе

6. Написать уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе и рассчитать ЭДС элемента:



Концентрации электролитов указаны в моль/л. В газовых электродах давление газа равно 1 атм. Температура 298 К. Стандартные электродные потенциалы и средний коэффициент активности взять из справочника в приложении. Диффузионные потенциалы не учитывать.

Задание 14

1. Ионная сила раствора KCl равна 0,2. Какова молярность этого раствора? Какой должна быть молярность водного раствора BaCl₂, чтобы ионная сила раствора была такой же?

2. Как по данным об изменении электрической проводимости раствора электролита с концентрацией C определить природу электролита – сильный он или слабый?

3. При 298 К удельная электропроводность 0,001 М раствора иодной кислоты (HIO₄) $\kappa = 3,88 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить:

а) молярную электропроводность электролита λ (см²/Ом·моль·экв), константу диссоциации K_d , степень диссоциации α ;

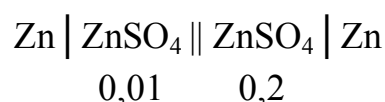
б) концентрацию, при которой степень диссоциации будет равна 10 %, и pH раствора;

Электропроводность при бесконечном разбавлении рассчитать по справочным данным в приложении.

4. При каких условиях ЭДС гальванического элемента называют стандартной ЭДС?

5. Пользуясь таблицами стандартных потенциалов, рассчитать ЭДС и показать, в каком направлении пойдет реакция $2\text{K} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{Zn}$ в стандартных условиях.

6. Написать уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, и рассчитать ЭДС элемента:



Концентрации электролитов указаны в моль/л. В газовых электродах давление газа равно 1 атм. Температура 298 К. Стандартные электродные потенциалы и средний коэффициент активности взять из справочника в приложении. Диффузионные потенциалы не учитывать.

Задание 15

1. Ионная сила раствора Na₂SO₄ равна 0,05. Какова молярность этого раствора? Какой должна быть молярность водного раствора MgSO₄,

чтобы ионная сила раствора была такой же?

2. Влияет ли присутствие посторонних ионов на коэффициент активности данного иона в растворе? Почему?

3. При 298 К удельная электропроводность 0,002 М раствора диметилмышьяковой кислоты – $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$ – $\kappa = 9,3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить:

а) молярную электропроводность электролита λ ($\text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль} \cdot \text{экв}$), константу диссоциации K_d , степень диссоциации α ;

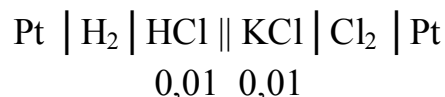
б) концентрацию, при которой степень диссоциации будет равна 10 %, и pH раствора;

Электропроводность при бесконечном разбавлении рассчитать по справочным данным в приложении.

4. От чего зависит величина стандартного электродного потенциала (природа электродной реакции, температура, активность потенциал определяющих ионов, присутствие посторонних ионов и веществ).

5. Почему ЭДС измеряют компенсационным методом, а не с помощью вольтметра, имеющего малое внутреннее сопротивление?

6. Написать уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, и рассчитать ЭДС элемента:



Концентрации электролитов указаны в моль/л. В газовых электродах давление газа равно 1 атм. Температура 298 К. Стандартные электродные потенциалы и средний коэффициент активности взять из справочника в приложении. Диффузионные потенциалы не учитывать.

Задание 16

1. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего 0,05 молей AlCl_3 и 0,02 моля K_2SO_4 в 1000 г воды.

2. Что называется активностью, коэффициентом активности? Какова связь между ними?

3. При 298 К удельная электропроводность 0,001 М раствора метилбензойной кислоты $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})$ $\kappa = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить:

а) молярную электропроводность электролита λ ($\text{см}^2/\text{Ом}\cdot\text{моль}\cdot\text{экв}$), константу диссоциации K_d , степень диссоциации α ;

б) концентрацию, при которой степень диссоциации будет равна 10 %, и рН раствора;

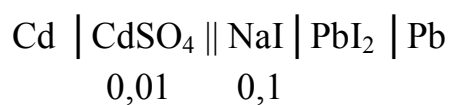
Электропроводность при бесконечном разбавлении рассчитать по справочным данным в приложении.

4. Пренебрегая диффузионным потенциалом, сделать вывод о том, у какого из следующих двух элементов, взятых при одинаковой температуре, ЭДС больше:



5. Какая реакция (окисления или восстановления) протекает на положительном электроде гальванического элемента?

6. Написать уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, и рассчитать ЭДС элемента:



Концентрации электролитов указаны в моль/л. В газовых электродах давление газа равно 1 атм. Температура 298 К. Стандартные электродные потенциалы и средний коэффициент активности взять из справочника в приложении. Диффузионные потенциалы не учитывать.

Задание 17

1. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего 0,05 молей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 0,01 моль H_2SO_4 в 1000 г воды.

2. Меняется ли и как константа диссоциации электролита с ростом диэлектрической проницаемости растворителя, если сравнивать растворители, близкие по свойствам?

3. При 298 К удельная электропроводность 0,001 М раствора фтороводородной кислоты (HF) $\kappa = 2,24 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить:

а) молярную электропроводность электролита λ ($\text{см}^2/\text{Ом}\cdot\text{моль}\cdot\text{экв}$), константу диссоциации K_d , степень диссоциации α ;

б) концентрацию, при которой степень диссоциации будет равна

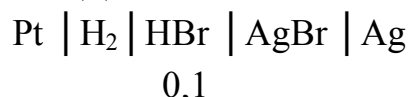
10 %, и pH раствора;

Электропроводность при бесконечном разбавлении рассчитать по справочным данным в приложении.

4. Какие типы электродов вам известны?

5. Привести схематическую запись гальванического элемента, в котором протекает следующая реакция: $2\text{AgCl} + \text{Cd} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CdCl}_2$

6. Написать уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, и рассчитать ЭДС элемента:



Концентрации электролитов указаны в моль/л. В газовых электродах давление газа равно 1 атм. Температура 298 К. Стандартные электродные потенциалы и средний коэффициент активности взять из справочника в приложении. Диффузионные потенциалы не учитывать.

Задание 18

1. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего 0,01 моль Li_3PO_4 и 0,03 моля K_2SO_4 в 1000 г воды.

2. Объясните ход зависимости молярной электрической проводимости от разведения для слабых и сильных электролитов.

3. При 298 К удельная электропроводность 0,001 М раствора синильной кислоты (HCN) $\kappa = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить:

а) молярную электропроводность электролита λ ($\text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль} \cdot \text{экв}$), константу диссоциации K_d , степень диссоциации α ;

б) концентрацию, при которой степень диссоциации будет равна 10 %, и pH раствора;

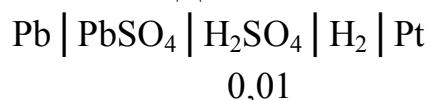
Электропроводность при бесконечном разбавлении рассчитать по справочным данным в приложении.

4. Какие элементы называются концентрационными? Как рассчитывается их ЭДС?

5. Что является причиной возникновения диффузионного потенциала? Как он может быть рассчитан (на примере простейшего электролита 1:1)?

6. Написать уравнение химической реакции, протекающей в гальва-

ническом элементе, и рассчитать ЭДС элемента:



Концентрации электролитов указаны в моль/л. В газовых электродах давление газа равно 1 атм. Температура 298 К. Стандартные электродные потенциалы и средний коэффициент активности взять из справочника в приложении. Диффузионные потенциалы не учитывать.

Вариант 19

1. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего 0,1 моль $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и 0,2 моля KCl в 1000 г воды.

2. Что называют степенью и константой диссоциации? Как они связаны между собой?

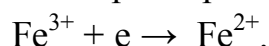
3. При 298 К удельная электропроводность 0,001 М раствора хлорноватистой кислоты (HClO) $\kappa = 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить:

а) молярную электропроводность электролита λ ($\text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль} \cdot \text{экв}$), константу диссоциации K_d , степень диссоциации α ;

б) концентрацию, при которой степень диссоциации будет равна 10 %, и pH раствора;

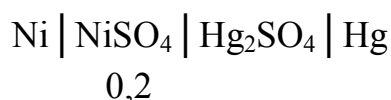
Электропроводность при бесконечном разбавлении рассчитать по справочным данным в приложении.

4. Напишите уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода, на котором протекает реакция:



5. Как изменяется электродный потенциал газового электрода при увеличении давления газа? Приведите примеры.

6. Написать уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, и рассчитать ЭДС элемента:



Концентрации электролитов указаны в моль/л. В газовых электродах давление газа равно 1 атм. Температура 298 К. Стандартные электродные потенциалы и средний коэффициент активности взять из справочника в

приложении. Диффузионные потенциалы не учитывать.

Вариант 20

1. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего 0,01 моль FeCl_3 и 0,02 моля K_2SO_4 в 1000 г воды.

2. Что называется числом переноса катиона, аниона?

3. При 298 К удельная электропроводность 0,001 М раствора диметилбензойной кислоты $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$ $\kappa = 1,85 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить:

а) молярную электропроводность электролита λ ($\text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль} \cdot \text{экв}$), константу диссоциации K_d , степень диссоциации α ;

б) концентрацию, при которой степень диссоциации будет равна 10 %, и pH раствора;

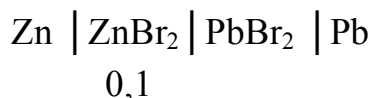
Электропроводность при бесконечном разбавлении рассчитать по справочным данным в приложении.

4. Приведите пример окислительно-восстановительного электрода.

5. Пренебрегая диффузионным потенциалом, сделать вывод о том, у какого из следующих двух элементов, взятых при одинаковой температуре, ЭДС больше:



6. Написать уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, и рассчитать ЭДС элемента:



Концентрации электролитов указаны в моль/л. В газовых электродах давление газа равно 1 атм. Температура 298 К. Стандартные электродные потенциалы и средний коэффициент активности взять из справочника в приложении. Диффузионные потенциалы не учитывать.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Задание 1

1. Могут ли величины молекулярности и порядка реакции быть меньше единицы, дробными или отрицательными? В каких случаях?

2. Какую информацию о химической реакции можно получить из зависимости концентрации реагирующего вещества от времени?

3. Сопоставьте (что больше?) энергии активации двух реакций одного порядка (E_1 и E_2), если при одинаковых начальных концентрациях скорость первой реакции увеличилась в 2,5 раза при повышении температуры от 300 до 310 К, а скорость второй реакции увеличилась во столько же раз, но при нагревании от 1000 до 1010 К.

4. Константа скорости некоторой реакции I порядка равна $2,06 \cdot 10^{-3} = \text{мин}^{-1}$. Рассчитайте, сколько процентов исходного вещества разложится за 25 мин.

5. Реакция димеризации бутадиена в газовой фазе контролировалась хроматографически по количеству бутадиена. Определить порядок и константу скорости реакции, пользуясь данными о ходе процесса со временем τ (с начала реакции). Указать размерность рассчитанной константы скорости.

Реакция	τ , мин	c , моль /л
$2\text{C}_4\text{H}_6 = (\text{C}_4\text{H}_6)_2$	0	0,02
	10	0,016
	40	0,0082

6. Константа скорости разложения N_2O_5 в газовой фазе при температуре 338 К $k_{338} = 0,292 \text{ мин}^{-1}$. Энергия активации 103,4 кДж/моль. Определить период полураспада при 353 К.

Задание 2

1. Что называется молекулярностью и порядком реакции? Дайте сравнительную характеристику этим понятиям. Возможно ли их совпадение для химической реакции?

2. Какие экспериментальные данные необходимы для расчета пред-

экспоненциального множителя в уравнении Аррениуса?

3. Сопоставьте периоды полупревращения односторонних реакций I, II и III порядков при одинаковых численных значениях констант скорости и равенстве начальных концентраций исходных веществ ($c_0 = 1$ моль/л). Какая из этих реакций имеет наибольший период полупревращения?

4. Для реакции $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ определить порядок и константу скорости реакции, пользуясь данными о ходе процесса со временем τ по изменению парциального давления ацетона. Указать размерность рассчитанной константы скорости

τ , мин	0	6,5	13,0	18,4
P , Па	41589,6	34186,1	28159,2	23927,1

Доказать, что эта реакция является реакцией I порядка и определить среднее значение константы скорости при $V, T = \text{const}$.

5. Некоторая реакция второго порядка проходит за 20 минут на 10 %, за какое время она пройдет на 60 %, если концентрации исходных веществ одинаковы?

6. Энергия активации реакции декарбоксилирования трихлоруксусной кислоты равна 180 кДж/моль. Определить значение температурного коэффициента этой реакции при 350 К.

Задание 3

1. Физический смысл скорости и константы скорости химической реакции? Дайте сравнительную характеристику этим понятиям.

2. Энтропия активации (в теории переходного комплекса) – что это?

3. Как зависит от исходной концентрации реагирующего вещества период полупревращения для реакции I порядка?

4. Определите порядок реакции омыления ацетоуксусного эфира щелочью, если известно, что

τ , мин	5	10	25
c_{NaOH} , моль/м ³	6,34	4,64	2,58

Начальные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны 10 моль/м³.

5. Скорость реакции второго порядка равна, $4,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с при

концентрации одного реагента $1,5 \cdot 10^{-2}$ и другого $2,5 \cdot 10^{-1}$. Рассчитайте константу скорости.

6. Для некоторой реакции I порядка период полураспада при 653 К равен 360 мин, а энергия активации 210,0 кДж/моль. Сколько времени потребуется для разложения 75 % исходного вещества при 723 К?

Задание 4

1. Как называют величину k в кинетическом уравнении реакции $w = kc_A^{n_A}c_B^{n_B}$? Каков физический смысл этой величины?

2. Что такое псевдопорядок реакции?

3. Начальную концентрацию вещества, вступающего в реакцию II порядка, увеличили в 10 раз. Как и во сколько раз изменится период полупревращения для этой реакции?

4. Во сколько раз потребуется больше времени, чтобы в мономолекулярной реакции прореагировало 90 % исходного вещества по сравнению с тем временем, которое необходимо на первую половину реакции?

5. При термическом разложении N_2O скорость реакции при начальной концентрации 0,0225 моль/л равна 0,0033 моль/л·с, а при концентрации 0,0157 моль/л – 0,0016 моль/л·с. Определить порядок реакции.

6. Константа скорости разложения N_2O_5 зависит от температуры следующим образом:

T, K	308	328	338
k, c^{-1}	$1,48 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,87 \cdot 10^{-3}$

Определить средний температурный коэффициент скорости реакции, энергию активации.

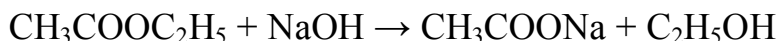
Задание 5

1. Охарактеризуйте термин «порядок реакции». Может ли изменяться эта кинетическая характеристика в зависимости от условий проведения реакции?

2. Какие из следующих факторов влияют на константу скорости химической реакции: природа реагирующих веществ, концентрация реагирующих веществ, катализатор, растворитель, температура?

3. Для двух разных реакций при температуре T_1 $k_1 = k_2$, а $E_1 < E_2$, Каково соотношение (что больше?) между константами скорости этих реакций при $T_1 < T_2$, если механизм реакции при изменении температуры не меняется?

4. Константа скорости реакции



$k = 5,4 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{мин}$. Сколько процентов эфира прореагирует за 10 мин, если исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны $0,02 \text{ кмоль}/\text{м}^3$?

5. Для приведенной реакции определить порядок и константу скорости реакции, пользуясь данными о ходе процесса со временем τ (с начала реакции). Указать размерность рассчитанной константы скорости.

Реакция	τ , с	A
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_4$	0	1,0
A – концентрация уксусноэтилового эфира, моль/л.	300	0,802
	500	0,693

6. Для некоторой реакции I порядка период полураспада при 380 К равен 360 мин. Энергия активации равна 218 кДж. Определить, сколько времени потребуется для разложения 75 % исходного вещества при 450 К.

Задание 6

1. Приведите кинетическое уравнение изменения концентрации реагирующего вещества для реакции второго порядка.

2. Что такое катализ? Оказывает ли катализатор влияние на энергию активации химической реакции?

3. Изменится ли (и как) скорость химической реакции (кроме цепной) с течением времени, если в реакционную смесь не поступает новых количеств исходных веществ?

4. Из приведенных данных для реакции $\text{NH}_4\text{CNO} \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ определить порядок реакции

$c_{\text{NH}_4\text{CNO}}$, моль/л	0,05	0,10	0,20
$\tau_{1/2}$, мин	37,03	19,15	9,45

5. Разложение N_2O_5 – реакция I порядка. Константа скорости этой

реакции 0,002 мин. Рассчитайте, сколько % N_2O_5 разложится за 120 мин.

6. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 298 до 373 К, если энергия активации равна 125,6 кДж/моль?

Задание 7

1. Что называется порядком химической реакции? Как определить его по экспериментальным данным «концентрация реагента – время»?

2. Что называется истинной скоростью химической реакции? Напишите математическое выражение истинной скорости реакции $A \rightarrow B$ через концентрации исходного вещества и конечного продукта.

3. В каком количественном соотношении находятся константы скорости двух реакций I порядка, если известно, что период полупревращения первой реакции в два раза больше, чем второй?

4. Период полураспада радиоактивного изотопа азота равен 9,93 мин. Какая часть его разложится в течение часа?

5. Каталитическое разложение перекиси водорода является реакцией I порядка. Кинетика разложения изучалась путем титрования проб раствором $KMnO_4$. Результаты титрования приведены в таблице. Определить константу скорости реакции разложения перекиси водорода.

Реакция	τ , мин	A
$2 H_2O_2 = O_2 + 2 H_2O$	0	$2,28 \cdot 10^{-3}$
A – концентрация перекиси водорода, моль/л	10	$1,38 \cdot 10^{-3}$
	30	$5,0 \cdot 10^{-4}$

6. Константы скорости реакции разложения органической кислоты в водном растворе следующие:

T , К	293	313	333
$k \cdot 10^5$, мин ⁻¹	47,5	567	5480

Определить энергию активации этой реакции и период полураспада этой кислоты при 313 К, если эта реакция I порядка.

Задание 8

1. Каков физический смысл скорости химической реакции? Что называется истинной и средней скоростью химической реакции?

2. Какой вид имеет график зависимости логарифма константы скоро-

сти реакции от T^{-1} ?

3. Какое специфическое условие необходимо соблюдать при использовании химических методов анализа для изучения скорости реакции по сравнению с физико-химическими методами анализа?

4. Распад оксида азота $N_2O \rightarrow N_2 + 0,5 O_2$ при 980 К характеризуется следующими данными:

Время, с	1800	3880	6030
Степень превращения оксида азота – x , %	32	57	73

Определить порядок реакции и среднее значение константы скорости.

5. Период полураспада одного из радиоактивных изотопов кобальта равен 5,3 года. Определить константу распада.

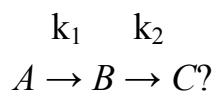
6. Константа скорости реакции при 300 К $k_{300} = 0,02 \text{ с}^{-1}$, а при 350 К $k_{350} = 0,6 \text{ с}^{-1}$. Какова энергия активации этой реакции? Чему равен предэкспоненциальный коэффициент в уравнении Аррениуса?

Задание 9

1. Что такое общий порядок реакции и порядок реакции по данному веществу? Чем эти понятия отличаются друг от друга?

2. Зависит ли (и как) период полупревращения для реакции II порядка от начальной концентрации реагирующего вещества?

3. От чего зависит время достижения максимальной концентрации промежуточного вещества B в последовательной реакции первого порядка



Написать соответствующую формулу.

4. Бимолекулярная реакция с равными концентрациями исходных веществ осуществляется за 10 мин на 25 %. Сколько времени потребуется, чтобы реакция прошла на 50 % при той же температуре?

5. Реакция взаимодействия триэтиламина с бромистым этилом, взятых в стехиометрическом соотношении, протекающая в бензоле,



контролировалась хроматографически по концентрации бромистого этила.
Данные измерений:

τ , мин	0	2	5	10
c , моль/л	2,0	0,81	0,43	0,24

6. При $T = 300$ К среднее значение температурного коэффициента Вант-Гоффа равно 3,5. Чему равна энергия активации этой реакции?

Задание 10

1. Какой минимум экспериментальных данных необходим для расчета энергии активации реакции?

2. Порядок реакции $A \rightarrow B$ равен нулю. Изменяется ли (и как) концентрация вещества В с течением времени?

3. Как зависит от исходной концентрации реагирующего вещества период полупревращения для реакции I порядка?

4. Для приведенной реакции определить порядок и константу скорости реакции, пользуясь данными о ходе процесса со временем τ (с начала реакции). Указать размерность рассчитанной константы скорости.

Реакция	τ , мин	A
$\text{CH}_3\text{I} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{CH}_3\text{NaS}_2\text{O}_3 + \text{NaI}$	0	0,02
A – концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль/л, (начальные концентрации исходных веществ равны)	0,18	0,014
	0,513	0,009

5. Некоторая реакция первого порядка проходит на 20 % за 10 мин., за какой промежуток времени эта реакция пройдет на 70 %?

6. Температурный коэффициент реакции $\gamma = 3,5$. Константа скорости этой реакции при 288 К $k = 0,2 \text{ с}^{-1}$. Какова константа скорости при $T = 313$ К?

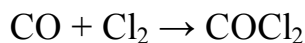
Задание 11

1. Какие из следующих факторов влияют на скорость химической реакции: природа реагирующих веществ, концентрация, катализатор, растворитель, температура?

2. Что такое энергия активации? Какие возможны способы активации молекул?

3. Как зависит от исходных концентраций реагирующих веществ период полупревращения для реакции III порядка?

4. Образование фосгена, которое происходит согласно уравнению



является бимолекулярной реакцией. Воспользовавшись нижеприведенными данными, вычислите константу скорости этой реакции и найдите концентрацию исходных веществ через 120 мин после начала реакции

τ , мин	0	30	42
$c_{\text{Cl}_2} = c_{\text{CO}}$, моль/л	0,01873	0,01704	0,01644

5. Для приведенной реакции определить порядок и константу скорости реакции, пользуясь данными о ходе процесса со временем τ (с начала реакции). Указать размерность рассчитанной константы скорости.

Реакция	τ , час	A
$2\text{PH}_3 = 3\text{H}_2 + 2\text{P}$	0	700
($T = 298 \text{ K}$)	1	428
A – парциальное давление PH_3 , мм рт.ст.	2	261

6. При одной и той же концентрации реагирующих веществ константа скорости реакции при 303 К вдвое выше, чем при 293 К. Вычислить энергию активации этой реакции.

Задание 12

1. Написать выражение для константы скорости реакции I порядка и объяснить смысл входящих в него величин.

2. Какие реакции называются обратимыми? Как скорость обратимой реакции связана со скоростями прямой и обратной реакции?

3. Показать графически, как изменяются со временем концентрации A , B , C в реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$.

4. Реакция $A + B = C$ II порядка. Если исходные концентрации равны, то за 500 с реакция происходит на 20 %. За какое время реакция пройдет на 60 %?

5. Для приведенной реакции определить порядок и константу скорости реакции, пользуясь данными о ходе процесса со временем τ (с начала реакции). Указать размерность рассчитанной константы скорости.

Реакция	τ , мин	A
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	0	0,00002
A – концентрация этилена, моль/л	120	0,0000173
	300	0,0000144

6. При 823 К константа скорости реакции термического разложения этана $k_{823} = 2,5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$, а при 903 К $k_{903} = 141,5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. Рассчитать период полупревращения этой реакции I порядка при 873 К.

Задание 13

1. Имеет ли размерность константа скорости реакции? Существует ли зависимость размерности константы скорости от порядка реакции?

2. Цепную реакцию осуществляют при одинаковых условиях в двух реакторах, равных по объему, но разных по форме: сферическом и цилиндрическом. Будут ли и как различаться скорости реакций в этих сосудах при условии, что обрыв цепи происходит преимущественно на стенках, а реакторы изготовлены из одинакового материала?

3. Написать уравнение зависимости константы скорости от температуры в дифференциальной форме.

4. Сопоставить константы скоростей двух реакций I порядка k_1 и k_2 , если период полупревращения 2-ой реакции в три раза меньше, чем первой.

5. Для реакции омыления метилуксусного эфира щелочью, протекающей по уравнению $CH_3COOCH_3 + KOH = CH_3COOK + CH_3OH$ при 298 К, изменение концентрации щелочи со временем показано в таблице. Исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны 0,01 моль/л.

Определить порядок и константу скорости реакции.

τ , мин.	10	15	20
c , моль/л	0,0046	0,00362	0,00298

6. Рассчитать предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса при 393 К, если при этой температуре константа скорости реакции равна $k_{393} = 4,02 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а при 413 К $k_{413} = 19,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Задание 14

1. Что называется молекулярностью химической реакции? Какие значения она может принимать?

2. Какие реакции называются фотохимическими?

3. Какие кинетические характеристики и как можно определить по графику зависимости $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$? Каков вид этого графика?

4. Сопоставить константы скоростей двух реакций II порядка. Значения исходных концентраций и периоды полупревращения для этих реакций:

I реакция – 1,5 моль/л; 200 мин; II реакция – 2,0 моль/л; 300 мин.

5. Для приведенной реакции гидролиза водного раствора сахарозы (вода в избытке) определить порядок и константу скорости реакции, пользуясь данными о ходе процесса со временем τ (с начала реакции). Указать размерность рассчитанной константы скорости.

Реакция	τ , мин	A
$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$	0	0,65
($T = 298\text{ K}$)	57,5	0,63
A – конц. сахара, моль/л	147	0,60

6. Определить энергию активации реакции, для которой при повышении температуры от 295 до 305 К скорость реакции удваивается.

Задание 15

1. В каких единицах выражается скорость химической реакции?

2. Как влияет присутствие катализатора на скорость прямой и обратной реакции, на константу равновесия и энергию активации реакции?

3. Как изменяется концентрация продукта реакции со временем, если реакция имеет нулевой порядок?

4. Константа скорости реакции инверсии тростникового сахара при данной температуре $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$. Определить период полураспада и время, в течение которого прореагирует 90 % сахара.

5. Для приведенной реакции определить порядок и константу скорости реакции, пользуясь данными о ходе процесса со временем τ (с начала реакции). Указать размерность рассчитанной константы скорости.

Реакция	τ , мин	A
$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$	0	1,122
A – парциальное давление SO_2Cl_2 , $P \cdot 10^{-7}$, Па	60	1,113
	120	1,104

6. Реакция I порядка протекает на 30 % при температуре 25 °С за 30 мин, а при температуре 40 °С – за 5 мин. Найти энергию активации.

Задание 16

1. Что называется энергией активации?
2. Кинетическое уравнение реакции II порядка и его размерность.
3. Расшифруйте принцип независимости протекания стадий в сложных реакциях.
4. Как экспериментально определить. В какой области – диффузионной или кинетической протекает при заданных условиях гетерогенная реакция?
5. Для приведенной реакции определить порядок и константу скорости реакции, пользуясь данными о ходе процесса со временем τ (с начала реакции). Указать размерность рассчитанной константы скорости.

Реакция	τ , мин	A
$\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{HCN} + 2\text{H}_2$	0	200
(в газовой фазе),	0,1	79
A – парциальное давление CH_3NH_2 , мм рт.ст.	0,2	31,2

6. Для некоторой реакции первого порядка период полупревращения при 350 К равен 240 мин. Энергия активации равна 120 кДж/моль. Определить константу скорости при $T = 400$ К.

Задание 17.

1. Какие реакции называются параллельными? Приведите примеры.
2. Рассмотрите зависимость скорости химической реакции от температуры (уравнение Аррениуса), Поясните смысл величин, определяющих эту зависимость.
3. В чем заключается закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна?
4. Некоторая реакция первого порядка протекает на 30 % за 30 ми-

нут. За какое время эта реакция пройдет на 60 %?

5. Определите порядок реакции взаимодействия триэтиламина с бромистым этилом, взятых в стехиометрическом соотношении, $(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \rightarrow (C_2H_5)_4NBr$. Реакция контролировалась по концентрации бромистого этила. Начальная концентрация бромистого этила $c_0 = 2,0$ моль/л.

Реакция	τ , мин	A
$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \rightarrow (C_2H_5)_4NBr$	0	2,0
A – концентрация C_2H_5Br , моль/л	2	0,81
	5	0,43

6. Константа скорости разложения вещества A изменяется с температурой следующим образом: $k_{298} = 0,0093 \text{ мин}^{-1}$, $k_{318} = 0,049 \text{ мин}^{-1}$. Вычислить константу скорости k_{308} .

Задание 18.

1. Кинетические особенности гетерогенных реакций. Из каких основных стадий состоит гетерогенная химическая реакция?

2. Как влияет температура на скорость реакции?

3. Что называется скоростью реакции? От каких факторов она зависит?

4. Реакция $A + B = C$ II порядка. Если исходные концентрации равны, то за 500 с реакция происходит на 40 %. За какое время реакция пройдет на 90 %?

5. Реакция изомеризации циклопропана в пропилен, протекающая в газовой фазе, $(CH_2)_3 \rightarrow CH_2=CH-CH_3$, контролировалась по количеству циклопропана. Определить порядок и константу скорости реакции.

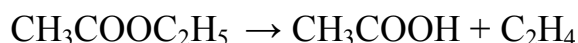
τ , мин	0	40	120	200
c , моль/л	1,0	0,703	0,348	0,172

6. При протекании реакции $NO_2 + CO \rightarrow NO + CO_2$ (исходные концентрации реагентов одинаковы и равны 0,5 моль/л) при $T_1 = 435 \text{ К}$ через 1 час было обнаружено 0,45 молей CO . Сколько молей CO будет обнаружено при температуре $T_2 = 445 \text{ К}$ за тот же промежуток времени, если $E_A = 122,42 \text{ кДж/моль}$?

Задание 19.

1. Какие реакции называются автокаталитическими?
2. Какие факторы влияют на кинетику химических реакций? Сопоставить по этому признаку скорость и константу скорости.
3. Кинетическое уравнение реакции третьего порядка, размерность константы реакции третьего порядка.

4. Реакция разложения уксусноэтилового эфира



в газовой фазе контролировалась по парциальному давлению эфира в системе. Определить порядок и константу скорости реакции.

τ , мин	0	60	150	300
$P \cdot 10^5$, Па	1,030	0,861	0,687	0,469

5. Раствор сахара концентрации 0,3 моль/л за 30 мин инвертируется на 33 %. Сколько времени требуется, чтобы проинвертировалось 80 % сахара?
6. При повышении температуры от 300 К до 320 К скорость реакции возросла 8 раз. Определите энергию активации данной реакции.

Задание 20.

1. В чем заключаются характерные признаки и особенности цепных реакций?
2. Показать графически, как изменяются со временем концентрации реагирующих веществ для параллельной реакции.
3. Какие преимущества имеют непрерывные физико-химические методы анализа по сравнению с химическими при использовании их для изучения скорости реакции?
4. Реакция разложения $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 0,5 \text{O}_2$ в газовой фазе контролировалась по концентрации N_2O_5 . Начальная концентрация N_2O_5 $c_0 = 0,02$ моль/л. Определить порядок реакции по результатам контроля:

τ , мин	10	20	50
c , моль/л	0,01949	0,01899	0,01758

5. Превращение органического вещества (реакция I порядка) при

$T = 333$ К прошло за 10 мин на 75 %. Вычислить константу скорости реакции.

6. Хлористый сульфурин SO_2Cl_2 при высокой температуре необратимо разлагается по реакции I порядка: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$. При $T = 552$ К константа скорости диссоциации $k_{552} = 6,09 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$, а при $T = 602$ К $k_{602} = 2,74 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Определить предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса при $T = 552$ К.

Приложение. Справочные материалы

Таблица 1 – Предельная молярная электропроводность ионов
(при бесконечном разведении) при 298 К

Катион	λ_0^+ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot (\text{моль} \cdot \text{ЭКВ})^{-1}$)	Анион	λ_0^- ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot (\text{моль} \cdot \text{ЭКВ})^{-1}$)
Ag^+	61,9	BrO_3^-	55,4
Cs^+	77,2	Cl^-	76,35
H^+	349,8	ClO_4^-	67,3
K^+	73,5	F^-	55,4
Li^+	38,6	I^-	76,85
NH_4^+	73,5	IO_3^-	40,8
Na^+	50,1	IO_4^-	54,5
		NO_2^-	71,4
		NO_3^-	71,4
		OH^-	198,3
		SCN^-	66,0
		HCO_3^-	44,5
		$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	80,0
		HCOO^-	54,6
		CH_3COO^-	40,9
		$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	39,8
		$\text{CH}_2\text{CNCOO}^-$	41,8
		$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	35,8
		$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}^-$	34,2
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	32,3

Таблица 2 – Коэффициенты активности γ_{\pm} сильных электролитов при 298 К

Элек- тролит	Концентрация, моль/1000 г воды								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
AgNO ₃	–	–	0,925	0,897	0,860	0,793	0,734	0,657	0,536
CdCl ₂	0,819	0,743	0,623	0,524	0,456	0,304	0,228	0,161	0,101
CdI ₂	–	–	0,490	0,379	0,281	0,167	0,106	0,0685	0,0376
CdSO ₄	0,726	0,639	0,505	0,399	0,307	0,206	0,150	0,102	0,061
CuCl ₂	0,888	0,849	0,783	0,723	0,659	0,577	0,508	0,455	0,411
CuSO ₄	0,74	–	0,573	0,438	0,317	0,217	0,154	0,104	0,062
HBr	0,966	–	0,930	0,906	0,879	0,838	0,805	0,782	0,789
HCl	0,965	0,952	0,928	0,904	0,875	0,830	0,796	0,767	0,757
H ₂ SO ₄	0,830	0,757	0,639	0,544	0,453	0,340	0,265	0,209	0,156
KCl	0,965	0,952	0,927	0,902	0,869	0,816	0,770	0,718	0,649
KI	0,952	–	0,928	0,903	0,872	0,820	0,778	0,733	0,676
KOH	–	–	–	–	–	0,824	0,798	0,760	0,723
LiCl	0,963	0,948	0,921	0,896	0,865	0,819	0,790	0,757	0,739
NaI	–	–	–	–	–	–	0,787	0,751	0,723
NaOH	–	–	–	0,905	0,871	0,818	0,766	0,727	0,690
NiSO ₄	–	–	–	–	–	–	0,150	0,105	0,063
ZnBr ₂	–	–	–	–	–	–	0,547	0,510	0,511
ZnSO ₄	0,700	0,608	0,477	0,387	0,298	0,202	0,150	0,104	0,063
ZnCl ₂	0,88	0,84	0,77	0,71	0,64	0,56	0,515	0,462	0,394

Таблица 3 – Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 298 К

№ п/п	Электрод	Реакция	E^0 , В
1	$H^+ H_2$	$H^+ + e \rightarrow 1/2 H_2$	0,000
2	$Zn^{2+} Zn$	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	- 0,763
3	$Cd^{2+} Cd$	$Cd^{2+} + 2 e \rightarrow Cd$	- 0,403
4	$Ni^{2+} Ni$	$Ni^{2+} + 2 e \rightarrow Ni$	- 0,250
5	$Pb^{2+} Pb$	$Pb^{2+} + 2 e \rightarrow Pb$	- 0,126
6	$Cu^{2+} Cu$	$Cu^{2+} + 2 e \rightarrow Cu$	0,337
7	$Ag^+ Ag$	$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0,799
8	$Cl_2 Cl^-$	$1/2 Cl_2 + e \rightarrow Cl^-$	1,360
9	$Pb PbI_2 I^-$	$PbI_2 + 2e \rightarrow Pb + 2 I^-$	- 0,365
10	$Pb PbBr_2 Br^-$	$PbBr_2 + 2e \rightarrow Pb + 2 Br^-$	- 0,284
11	$Pb PbCl_2 Cl^-$	$PbCl_2 + 2e \rightarrow Pb + 2 Cl^-$	- 0,268
12	$Ag AgI I^-$	$AgI + e \rightarrow Ag + I^-$	- 0,152
13	$Hg Hg_2I_2 I^-$	$1/2 Hg_2I_2 + e \rightarrow Hg + I^-$	- 0,040
14	$Ag AgBr Br^-$	$AgBr + e \rightarrow Ag + Br^-$	0,071
15	$Hg Hg_2Br_2 Br^-$	$1/2 Hg_2Br_2 + e \rightarrow Hg + Br^-$	0,140
16	$Ag AgCl Cl^-$	$AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$	0,222
17	$Hg Hg_2Cl_2 Cl^-$	$1/2 Hg_2Cl_2 + e \rightarrow Hg + Cl^-$	0,268
18	$Hg Hg_2SO_4 SO_4^{2-}$	$Hg_2SO_4 + 2e \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	0,615
19	$H_2 OH^- Pt$	$2 H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2 OH^-$	- 0,828
20	$Fe^{3+}, Fe^{2+} Pt$	$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	0,771
21	$Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-} Pt$	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	0,360
22	$Hg Hg_2O OH^-$	$Hg_2O + H_2O + 2 e \rightarrow 2Hg^0 + 2OH^-$	0,098
23	$H^+ C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2 Pt$	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2 e \rightarrow C_6H_4(OH)_2$	0,699
24	$Pb PbSO_4 SO_4^{2-}$	$PbSO_4 + 2 e \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0,353

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стромберг А.Г. Физическая химия : учебник / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко – М. : Высшая школа, 2003. – 495 с.
2. Физическая химия: кн.2 / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др.; под. ред. К.С. Краснова – М. : Высшая школа, 2001. – 319 с.
3. Горшков В.И. Физическая химия : учебник / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов – М. : изд-во МГУ, 1993. – 264 с.
4. Стромберг А.Г. Сборник примеров и задач по физической химии / А.Г. Стромберг , Х.А. Лельчук, А.И. Картушинская. – М. : Альянс, 2009. – 192 с.
5. Лабовиц Л., Аренс Дж. Задачи по физической химии с решениями – М. : Мир, 1972. – 443 с.
6. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія: Пер. з рос./В.П.Ріжко: Підручник. – К.: Либідь, 1993. – 544с.
7. Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии / И.В. Кудряшов, Г.С. Каретников. – М. : Высшая школа, 1991. – 527 с.
8. Краткий справочник физико-химических величин. / А.А. Равдель, А.М. Пономарева ; под ред. А.А. Равделя. – Л. : Химия, 1983. – 199 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Индивидуальные задания. Электрохимия.	
Теоретические сведения и примеры расчетов	5
Электропроводность растворов	5
Варианты заданий	13
Электродвижущая сила гальванического элемента	14
Варианты заданий	19
Индивидуальные задания. Кинетика	
Теоретические сведения и примеры расчетов	23
Варианты заданий	33
Контрольные задания. Электрохимия	44
Контрольные задания. Кинетика	61
Приложение. Справочные материалы	75

Навчальне видання

РУДНЄВА Світлана Іванівна
ДЖЕНЮК Анатолій Володимирович
ДОЛЖЕНКО Юрій Іванович

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ ІНДИВІДУАЛЬНИХ ТА
КОНТРОЛЬНИХ ЗАВДАНЬ
З КУРСУ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ
(ЕЛЕКТРОХІМІЯ, КІНЕТИКА)

Навчально-методичний посібник
для студентів хіміко-інженерних напрямлений освіти

Російською мовою

Роботу до видання рекомендував
проф. Пітак Я.М

В авторській редакції

План 2016 р., поз. 42

Підп. до друку 2016 р. Формат 60x84 1/16. Папір офсетний.
Riso-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 4,6
Наклад 200 прим. Зам. № Ціна договірна

Видавничий центр НТУ «ХП».
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 3657 від 24.12.2009 р.
61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Друкарня НТУ «ХП». 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21