МИНОБРНАУКИ РОССИИ

гоу впо «уральский государственный лесотехнический университет» Кафедра физической, органической химии и нанодисперсных технологий

> В.Т. Брунов В.В. Свиридов

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

(ЧАСТЬ 3)

Методические указания по физической химии для самостоятельной работы студентов инженерно-экологического факультета специальностей 240100 «Химическая технология и биотехнология», 240502 «Технология переработки пластических масс и эластомеров», 280202 «Инженерная защита окружающей среды», 261201 «Технология и дизайн упаковочного производства»

Печатается по рекомендации Протокол № 2 от 27 сентября 201		ссии ИЭФ.
Рецензент – д-р хим. наук Б.Н. Д	рикер	
	· •	
Редактор Е.Л. Михайлова		
Оператор компьютерной верстки	Г.И. Романова	
Подписано в печать 18.05.2011		Поз. 73
Плоская печать	Формат 60х84 1/16	Тираж 140 экз.
Заказ	Печ.л. 2,32	Цена 12 руб. 40 коп.

Редакционно-издательский отдел УГЛТУ Отдел оперативной полиграфии УГЛТУ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Физическая химия служит теоретической основой повседневной практической деятельности современного химика. Физическая химия — наука о закономерностях химических процессов и физических явлений. Она изучает химические процессы в неразрывной связи с сопровождающими их физическими явлениями. Инженер-химик и химик-технолог должны не только знать физико-химические законы, но и уметь применять их для решения конкретных задач. Решение задач помогает студенту усвоить и глубже понять теоретические положения курса.

Сформировать физико-химическое мышление, привить навыки решения конкретных физико-химических задач, научить доводить решение до конечного числового результата, привить ответственность за результат расчета — вот важнейшее и весьма трудное в преподавании физической химии. Успех в этом не может быть достигнут без систематической самостоятельной работы студентов.

Прослушав лекции, изучив соответствующий раздел по учебнику, студент должен показать на практике, как им усвоен теоретический материал, выполнив самостоятельно свой вариант по соответствующему разделу. Каждый вариант включает 2-3 теоретических вопроса и 2-3 задачи. Для облегчения решения задач в конце методических указаний приводится приложение, в котором имеются справочные материалы, требующиеся студенту при решении конкретных задач по соответствующим разделам.

В данных методических указаниях приводятся теоретические вопросы и задачи по следующим разделам: «Растворы электролитов», «Электродные потенциалы. ЭДС гальванического элемента», «Химическая кинетика и катализ».

Растворы электролитов

Вариант 1

- 1. В каком растворителе воде или бензоле степень диссоциации слабого электролита больше и почему?
- 2. Можно ли для измерения сопротивления растворов электролитов использовать постоянный электрический ток? Поясните.
- 3. Две двухосновные органические кислоты при одинаковой концентрации имеют разные степени диссоциации: первая 0,01, вторая 0,02. Константа диссоциации какого электролита больше и во сколько раз?
- 4. Для эквивалентной электропроводности электролита при различных концентрациях получены следующие значения:

C, моль/л 0 ,	0,0	0,003	75 0
$\lambda \cdot 10^4$, См·м ² моль ⁻¹ 1,0	017 1,4	146 2,8	9 351,1

Рассчитать среднее значение константы диссоциации электролита.

5. Рассчитать среднюю ионную активность водного раствора серной кислоты, если концентрация ее равна 0,5 моль на 1 кг воды.

- 1. В чем причина различной подвижности ионов? Показать аналитически.
- 2. Что такое активность и коэффициент активности? В чем их смысл?
- 3. Изменится ли константа диссоциации слабого электролита, если в качестве растворителя вместо воды взять ацетон? Если да, то как? Если нет, то почему?
- 4. Рассчитать рН и эквивалентную электропроводность для 0,01 молярного раствора уксусной кислоты. Необходимые данные взять из справочника.
- 5. Абсолютные скорости ионов серебра и ионов нитрата при бесконечном разведении равны соответственно $0.577 \cdot 10^{-7}$ и $0.63 \cdot 10^{-7}$ м²с⁻¹В⁻¹. Удельная электропроводность 0.1 молярного раствора нитрата серебра равна 0.947 См·м⁻¹. Определить отношение эквивалентных электропроводностей при данном и бесконечном разведении.

Вариант 3

- 1. В чем причина аномальной подвижности и какие ионы ей обладают? Объяснить.
- 2. Как выражается предельный закон Дебая и Гюккеля для сильных электролитов? Для какого диапазона концентраций растворов этот закон выполняется?
- 3. Есть ли разница между величинами ионной силы растворов хлорида и сульфата лантана одинаковой концентрации? Если да, то в каком случае эта величина больше? Если нет, то почему?
- 4. Эквивалентная электропроводность водного раствора муравьиной кислоты с разведением 128 л/моль равна $59,2\cdot10^{-4}$ См·м²моль⁻¹. Рассчитать степень диссоциации кислоты в этих условиях, если эквивалентная электропроводность НСООК при бесконечном разведении $128,1\cdot10^{-4}$ См·м²моль⁻¹. Предельные подвижности ионов калия и водорода соответственно равны $73,5\cdot10^{-4}$ и $349,8\cdot10^{-4}$ См·м²моль⁻¹.
- 5. Эквивалентная электропроводность раствора нитрата серебра имеет следующие значения:

Найти графически значение эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении.

- 1. Что такое числа переноса ионов? Кто ввел это понятие? Одинаково ли число переноса в различных соединениях? Привести примеры.
- 2. Что такое ионная сила раствора? Определить ионную силу раствора смеси электролитов: 0,01 моль/л сульфата калия; 0,001 моль/л хлорида калия и 0,002 моль/л фосфата калия.

- 3. Одинаково ли значение pH воды при 0 и при 100 0 C? Если да, то почему оно равно? Если нет, то почему?
- 4. Рассчитать эквивалентную электропроводность 0,05 н водного раствора бензойной кислоты. Необходимые сведения взять из справочника.
- 5. Подвижность ионов натрия $44,4\cdot10^{-4}$, а ионов водорода $315\cdot10^{-4}$ См·м²моль⁻¹. Значения эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении соли ацетата натрия $78,1\cdot10^{-4}$ См·м²моль⁻¹. Найти значение предельной эквивалентной электропроводности для уксусной кислоты и ее степень диссоциации при концентрации 0,001 моль/л, если при этом удельная электропроводность кислоты $4,1\cdot10^{-3}$ См·м⁻¹.

- 1. Дать вывод уравнения Кольрауша. Что такое подвижность иона?
- 2. На чем основан кондуктометрический метод анализа? Какой вид имеет кривая титрования щелочи сильной кислотой? Объяснить.
- 3. Для какого из растворов сульфата натрия или хлорида лантана одинаковой концентрации, ионная сила больше и во сколько раз?
- 4. Константа диссоциации уксусной кислоты в воде $1,76\cdot10^{-5}$. Для 0,1 н раствора рассчитать концентрацию ионов водорода и эквивалентную электропроводность, если при бесконечном разведении она $390,7\cdot10^{-4}$ См·м²моль⁻¹.
- 5. Вычислить значение эквивалентной электропроводности 30 % раствора КОН плотностью 1,2905 г/см 3 , имеющего удельную электропроводность 0,539 См \cdot см $^{-1}$.

- 1. Что такое постоянная (константа) сосуда? Что она учитывает и для чего необходимо ее определять?
- 2. Как записывается уравнение Кольрауша Онзагера, для каких электролитов оно применимо? Дать графическое решение этого уравнения, что при этом можно определить и как?
- 3. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении для водных растворов уксусной кислоты и ацетата натрия составляет соответственно 0,035 и 0,0078 Ом $^{-1}$ м 2 моль $^{-1}$. В чем причина столь больших различий?
- 4. Константа диссоциации уксусной кислоты в воде равна $1,76 \cdot 10^{-5}$. Чему будут равны концентрация ионов водорода и рН раствора, если к 1 л 1 н раствора этой кислоты добавить 16,4 г ацетата натрия?
- 5. Раствор слабой кислоты при разведении 128 л/моль имеет эквивалентную электропроводность $0,0018~\rm Cm\cdot m^2 moль^{-1}$, а при бесконечном разведении она равна $0,0389~\rm Cm\cdot m^2 moль^{-1}$. Рассчитать концентрацию ионов водорода в этом растворе и константу диссоциации кислоты.

- 1. Дать схему и объяснить принцип действия моста Кольрауша.
- 2. Дать понятие эквивалентной электропроводности. Для проводников какого рода вводится это понятие и почему? Какова связь между эквивалентной и удельной электропроводностями?
- 3. Что учитывает фактор геометрии сосуда в константе сосуда при измерении сопротивления раствора электролита? Пояснить.
- 4. Определить числа переноса ионов в разбавленном растворе нитрата калия, зная, что абсолютные скорости таковы: у иона калия $-7,61\cdot10^{-4}$, у иона нитрата $-7,4\cdot10^{-4}$ см 2 с $^{-1}$ В $^{-1}$.
- 5. Удельная электропроводность насыщенного водного раствора хлорида серебра $2,4\cdot10^{-6}$, а удельная электропроводность воды $1,16\cdot10^{-6}$ Ом⁻¹см⁻¹. Эквивалентные электропроводности при бесконечном разведении нитрата серебра, хлорида натрия и нитрата натрия соответственно равны 116,109 и 105,2 Ом⁻¹см²моль⁻¹. Определить растворимость хлорида серебра и произведение растворимости.

Вариант 8

- 1. Что такое изотонический коэффициент Вант-Гоффа и каков его физический смысл?
- 2. Проводники первого и второго рода: что между ними общего и в чем различие?
- 3. Раствор, содержащий 1,632 г трихлоруксусной кислоты в 100 г бензола, кристаллизуется при температуре на $0,35\,^{0}$ С ниже, чем чистый бензол. Определить, происходит ли диссоциация или ассоциация кислоты в бензольном растворе. Молярное понижение температуры кристаллизации бензола равно $5,16\,\mathrm{kr}\cdot\mathrm{K/моль}$.
- 4. Эквивалентная электропроводность раствора малоновой кислоты при разведении 1024 л/моль равна $269,9\cdot10^4$ См·м²моль⁻¹; предельная эквивалентная электропроводность при диссоциации по первой ступени $382\cdot10^4$ См·м²моль⁻¹. Найти степень диссоциации и константу диссоциации этой кислоты.
- 5. Вычислить средний ионный коэффициент активности для ионов соли хлорида бария, если моляльная концентрация раствора 0,001 при 298 К.

- 1. Что такое ионогенные и ионоформные соединения? В чем отличие механизма диссоциации этих веществ?
- 2. Какова связь между константой диссоциации и степенью диссоциации слабого электролита?
- 3. Водный 7,5 % (вес.) раствор хлорида кальция кипит при давлении 1013,3 гПа и 374 К. Вычислить изотонический коэффициент раствора. Давление пара воды при этой температуре 1050 гПа.

- 4. Эквивалентная электропроводность борной кислоты при разведении 22,2 л/моль составляет $3,9\cdot10^{-6}$ См·м²моль⁻¹. Определить степень диссоциации и константу диссоциации, если предельная эквивалентная электропроводность борной кислоты при диссоциации по первой ступени равна $346\cdot10^{-4}$ См·м²моль⁻¹.
- 5. Определить молярность раствора HCl, если 100 мл его титруется кондуктометрически 8 н раствором едкого натра. Результаты титрования приведены ниже:

Объем щелочи, мл 0,6 0,92 1,56 2 2,34 \pm , Ом⁻¹м⁻¹ 0,0256 0,0186 0,0164 0,0238 0,0296

Вариант 10

- 1. Какой физический смысл имеет удельная электропроводность? Как она зависит от концентрации для растворов слабых и сильных электролитов?
- 2. В чем состоит суть основных положений теории электролитической диссоциации Аррениуса? В чем ее недостатки?
- 3. Вычислить температуру замерзания раствора, содержащего 7,308 г хлорида натрия в 0,25 кг воды, если при 291 К осмотическое давление этого раствора 21077 гПа, плотность 1 г/мл, теплота плавления воды 333,48 кДж/кг.
- 4. Определить числа переноса ионов в разбавленном растворе HCl, зная, что абсолютные скорости таковы: у иона водорода $-36,2\cdot10^{-4}$, у иона хлора $-7,92\cdot10^{-4}$ см 2 с $^{-1}$ В $^{-1}$.
- 5. Вычислить удельную электропроводность насыщенного раствора труднорастворимой соли хромата бария, имеющего произведение растворимости $2,3\cdot10^{-10}$, а предельная эквивалентная электропроводность $126,4\cdot10^{-4}$ См·м²моль-1. Удельная электропроводность воды $4,4\cdot10^{-8}$ Ом-1см-1.

- 1. Зависит ли радиус ионной атмосферы от концентрации раствора сильного электролита? Если да, то как? Если нет, то почему?
- 2. Выразить константу полной диссоциации фосфорной кислоты через степень диссоциации и общую концентрацию электролита.
- 3. Давление пара раствора, содержащего 2,21 г хлорида кальция и 0,1 кг воды, при 293 К равно 2319,8 Па, а давление пара воды при той же температуре 2338,5 Па. Вычислить кажущуюся молекулярную массу и кажущуюся степень диссоциации этой соли.
- 4. Водный раствор слабой кислоты при разведении 64 л/моль имеет эквивалентную электропроводность $11,1\cdot10^{-4}~\rm Om^{-1}m^2$ моль⁻¹, а при бесконечном разведении $386,6\cdot10^{-4}$. Определить концентрацию ионов водорода в этом растворе и константу диссоциации кислоты.

5. Вычислить значение эквивалентной электропроводности 20 % раствора едкого натра удельным весом $1,225 \text{ г/см}^3$, имеющего удельную электропроводность $0,327 \text{ Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Вариант 12

- 1. Что называется абсолютной скоростью движения иона в растворе? В каких единицах измерения она выражается?
- 2. Зависит ли радиус ионной атмосферы от величины эаряда иона? Если да, то как? Если нет, то почему?
- 3. Определить процентную концентрацию раствора глицерина, если давление пара этого раствора равно давлению пара раствора, содержащего 0,0089 кг нитрата натрия в 1 кг воды. Кажущаяся степень диссоциации соли равна 64,9 %.
- 4. Пользуясь справочными данными, рассчитать рН 0,01 молярного водного раствора соляной кислоты при 298 К.
- 5. Удельная электропроводность водного раствора уксусной кислоты при разведении 20 л/моль и температуре 298 К составляет 0,0362 Ом⁻¹м⁻¹. Рассчитать степень диссоциации и рН раствора. Необходимые данные взять из справочника.

Вариант 13

- 1. Радиус ионной атмосферы в миллимолярном растворе бинарного электролита при 298 К равен 6 нм. Изменится ли радиус ионной атмосферы при увеличении концентрации раствора? Если да, то как? Если нет, то почему?
- 2. Понижение температуры замерзания растворов электролитов. Чем оно отличается от понижения температуры растворов молекулярных? Привести примеры. Как рассчитать молярное понижение температуры замерзания растворителя?
- 3. Как растворимость малорастворимой соли зависит от добавления в раствор одноименных с малорастворимой солью ионов? Объяснить.
- 4. Исследовать применимость закона разведения Оствальда по данным электропроводности азотной кислоты в метаноле и этаноле:

$C \cdot 10^4$, моль/л, в метаноле 0	0,9662	1,814	3,075
$\lambda \cdot 10^4$, См·м ² моль ⁻¹	178,7	165,5	151
$C \cdot 10^4$, моль/л, в этаноле 0	1,033	2,202	3,896
$\lambda \cdot 10^4$. См·м ² моль ⁻¹	52.56	42,44	35.14

- 1. Как меняется удельная электропроводность раствора электролита при увеличении разведения?
- 2. Подвижность иона в растворе зависит от его кристаллографического радиуса? Если да, то как? Если нет, то почему?
- 3. Раствор, содержащий 0,001 моль хлорида цинка в 1 кг воды, замерзает при 273,1545 К, а раствор 0,0819 моль в 1 кг воды при 272,7746 К. Вычислить изотонический коэффициент. Криоскопическая константа воды 1,86 кг⋅К/моль.
- 4. Пользуясь справочными данными, рассчитать рН водного раствора соляной кислоты с моляльной концентрацией 0,1 при 298 К.
- 5. Абсолютные скорости движения ионов K^+ и ClO_4^- в воде при 293 К и бесконечном разведении соответственно равны 6,6·10⁻⁸ и 6,1·10⁻⁸ м²/(В·с). Определить предельные эквивалентные электропроводности и числа переноса ионов, а также эквивалентную электропроводность КСlO₄ при бесконечном разведении.

Вариант 15

- 1. Дать графическую зависимость удельной электропроводности от концентрации для сильного и слабого электролитов и объяснить ход кривых.
- 2. Осмотическое давление растворов. В чем суть явления осмоса ионогенных растворов?
- 3. Определить кажущуюся степень диссоциации HIO_3 в растворе, содержащем 0,506 г кислоты в 22,48 г этанола. Раствор кипит при 351,624 К, чистый спирт кипит при 351,46 К, эбуллиоскопическая постоянная спирта 1,19 кг \cdot К/моль.
- 4. Удельная электропроводность водного раствора аммиака при концентрации $0{,}011$ моль/л равна $0{,}0122$ См·м⁻¹. Рассчитать эквивалентную электропроводность и pH раствора. Необходимые данные взять из справочника.
- 5. Рассчитать рН раствора, содержащего 0,01 моль на 1 кг воды HCl и 0,02 моль на 1 кг воды серной кислоты при 298 К.

- 1. Эквивалентная электропроводность водного миллимоляльного раствора хлорида кальция составляет 0,01304, а децимоляльного 0,01025 $\text{Cm} \cdot \text{m}^2 \text{моль}^{-1}$. Объяснить причину уменьшения электропроводности.
- 2. Какой вид имеет зависимость сопротивление раствора объем кислоты при кондуктометрическом титровании щелочи сильной кислотой? Одинаковы ли углы наклона у восходящей и нисходящей ветвей этой зависимости? Доказать.

- 3. Есть ли разница между величинами ионной силы водных растворов нитрата и сульфата натрия одинаковой концентрации? Если да, то какая? Если нет, то почему?
- 4. Для малоновой кислоты при разведении 64 л/моль эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении $382,4\cdot10^{-4}~\rm Om^{-1}m^2$ моль Найти степень диссоциации, концентрацию ионов водорода и константу диссоциации.
- 5. При титровании 100 мл раствора уксусной кислоты 0,5 н раствором едкого натра получены результаты:

Объем щелочи, мл 10	11	12	13	14	15
Сопротивление, Ом 62	57	53	43	35	45
Вычислить концентрацию укс	усной	кислот	Ы.		

- 1. Зависит ли радиус ионной атмосферы от температуры? Если да, то как? Если нет, то почему?
- 2. Как по данным об изменении электропроводности раствора электролита в зависимости от концентрации определить его силу?
- 3. Отношение моляльностей водных растворов сульфата и хлорида натрия равно 1:1. Чему равно отношение средних ионных активностей этих растворов?
- 4. Удельная электропроводность 0,02 н водного раствора уксусной кислоты $0,0231~{\rm Cm^{-1}m^{-1}}$. Определить степень диссоциации и концентрацию ионов водорода в растворе. Необходимую информацию взять из справочника.
- 5. Удельная электропроводность насыщенного водного раствора хлорида серебра $3,1\cdot10^{-6}$, а удельная электропроводность воды $-1,3\cdot10^{-6}$ Ом⁻¹см⁻¹. Какова растворимость соли в г/л, если предельная эквивалентная электропроводность хлорида серебра 137,5 Ом⁻¹см²моль⁻¹?

- 1. Изменится ли степень диссоциации уксусной кислоты в водном растворе, если добавить ацетат натрия? Если да, то как? Если нет, то почему?
- 2. Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя ионогенных растворов. Чем оно отличается от относительного понижения давления молекулярных растворов?
- 3. Определить концентрацию водного раствора глюкозы, если этот раствор при 291 К изоосмотичен с раствором, содержащим 0,5 моль/л хлорида кальция, причем кажущаяся степень диссоциации последнего при указанной температуре составляет 65,4 %.
- 4. Сопротивление 0,01 н водного раствора нитрата калия равно 423 Ом. Рассчитать величины удельной и эквивалентной электропроводностей, если константа сосуда 0,6 см⁻¹.

5. Константа диссоциации водного раствора аммиака равна $1,77 \cdot 10^{-5}$. Определить pH раствора с моляльной концентрацией 0,1.

Вариант 19

- 1. Какой вид имеет зависимость удельная электропроводность объем щелочи при кондуктометрическом титровании смеси сильной и слабой кислот щелочью? Пояснить.
- 2. Повышение температуры кипения ионогенных растворов. Чем оно отличается от повышения температуры кипения растворов молекулярных? Как рассчитать молярное повышение температуры кипения растворителя?
- 3. Абсолютные скорости движения ионов Sr^{2+} и Cl^- в разбавленном растворе при 291 К равны соответственно $5,2\cdot 10^{-8}$ и $6,8\cdot 10^{-8}$ м $^2/(c\cdot B)$. Определите эквивалентные электрические проводимости и числа переноса ионов в растворе $SrCl_2$.
- 4. Удельная электропроводность водного раствора аммиака 0,1 моляльного раствора составляет 0,037 Ом⁻¹м⁻¹. Рассчитать эквивалентную электропроводность и рН раствора. Данные о подвижностях ионов взять из справочника.
- 5. В сосуд налит раствор 0.02 н КСl, удельная электропроводность которого $2.397 \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Сопротивление этого раствора 515.6 Ом. Найти значение эквивалентной электропроводности для 0.05 н раствора нитрата натрия, если через раствор при напряжении 0.5 В идет переменный ток силой 1.85 мА.

- 1. Напишите математическое выражение предельного закона Дебая-Гюккеля для раствора $Co(NO_3)_2$.
- 2. Один и тот же электролит растворен в воде и хлороформе. Где степень его диссоциации (при прочих равных условиях) больше и почему?
- 3. Чистая вода кипит при 373,2 К и атмосферном давлении 760 мм рт. ст. Определить температуру кипения раствора, содержащего 3,291 г хлорида кальция в 100 г воды. Кажущаяся степень диссоциации соли 68 %, а мольное повышение температуры кипения воды 0,516 кг·К/моль.
- 4. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении водного раствора $KClO_3$ равна $0.01481~Om^{-1}m^2monb^{-1}$, предельная электропроводность иона калия $0.00735~Om^{-1}m^2monb^{-1}$. Вычислить предельную электропроводность хлората и его число переноса.
- 5. В сосуде для измерения электропроводности два электрода площадью 1,25 см² расположены на расстоянии 10,5 см; электрическое сопротивление раствора, залитого в сосуд, 1995,6 Ом. Вычислить константу сосуда и удельную электропроводность электролита.

- 1. Напишите два закона, найденных Кольраушем, для электропроводности растворов электролитов.
- 2. Меняется ли и как константа диссоциации электролита с ростом диэлектрической проницаемости растворителя?
- 3. Раствор слабой кислоты НА при 298 К и разведении 32 л/моль имеет эквивалентную электропроводность 9,2 Ом⁻¹см²моль⁻¹, а при бесконечном разведении она равна 389 Ом⁻¹см²моль⁻¹. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в этом растворе и константу диссоциации кислоты.
- 4. Рассчитайте среднюю ионную активность водного раствора $LaBr_3$ с концентрацией 0,2 моль/кг.
- 5. Удельная электропроводность 0,05 н раствора уксусной кислоты при 298 К равна 0,000362 Ом⁻¹см⁻¹. Рассчитайте степень диссоциации кислоты. Величину эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении найдите с помощью справочных данных.

Вариант 22

- 1. Изобразите два графика зависимости удельной электропроводности при титрования сильной кислоты и слабой кислоты щелочью. В чем различие в их изображении?
- 2. Какова главная отличительная особенность электрической схемы для измерения электропроводности растворов электролитов по сравнению со схемой для измерения электропроводности проводников 1-го рода? Чем вызвано различие в схемах?
- 3. Константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,75 \cdot 10^{-5}$. Для 0,1 молярного раствора CH_3COOH рассчитайте концентрацию ионов водорода и эквивалентную электропроводность, если известно, что для этой кислоты эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении равна $390,7\cdot 10^{-4}$ $Cm\cdot m^2$ моль⁻¹.
- 4. Рассчитайте средний ионный коэффициент активности CdI_2 в водном растворе с концентрацией 0,002 моль/кг при 313 K, если при той же температуре и моляльной концентрации 0,005 он равен 0,506.
- 5. Произведение растворимости AgBr в воде при 25 0 C равно 4,8·10⁻¹³. Рассчитайте растворимость AgBr в чистой воде и в растворе NaBr с концентрацией 0,01 моль/кг.

- 1. Как меняется эквивалентная электропроводность сильного электролита при увеличении разведения? Показать на рисунке.
- 2. Как изменяется подвижность иона в растворе по мере увеличения собственного (кристаллографического) радиуса иона, если сравнивать ряд близких по свойствам ионов одинаковой зарядности? Ответ пояснить.

- 3. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении при 25 0 С для водных растворов CH₂ClCOOH и CH₂ClCOONа составляет соответственно 389,5 и 89,8 Ом⁻¹см²моль⁻¹, хотя кислота слабый, а соль сильный электролит. В чем причина такой большой разницы в величине λ_{∞} ?
- 4. Пользуясь справочными данными, рассчитайте pH раствора фенола в воде с концентрацией 0.05 моль/л при 25 0 C.
- 5. При 291 К удельная электропроводность насыщенного раствора хлористого серебра в воде равна $1,37\cdot10^{-6}~\mathrm{Om^{-1}cm^{-1}}$. Удельная электропроводность воды при этой температуре равна $4\cdot10^{-8}~\mathrm{Om^{-1}cm^{-1}}$. Рассчитайте концентрацию хлористого серебра в чистой воде. Воспользуйтесь справочными данными.

- 1. Что называется эквивалентной электропроводностью раствора электролита?
- 2. Изменится ли и как произведение растворимости малорастворимой соли, если в раствор ввести электролит, имеющий одноименный с солью ион?
- 3. Сопоставьте ионные силы двух растворов при одинаковой концентрации: а) раствора $AgNO_3$ и б) раствора $Co(ClO_4)_2$. Для какого раствора ионная сила больше и во сколько раз?
- 4. Константа диссоциации уксусной кислоты в воде при 25 0 C равна $1,75\cdot10^{-}5$. Чему будут равны концентрация ионов водорода и рН раствора, если к 1 л однонормального раствора уксусной кислоты добавить 8,2 г ацетата натрия? Принять, что объем раствора при введении соли практически не изменился.
- 5. Пользуясь справочными данными, рассчитайте, на сколько изменится pH раствора $HClO_4$ в воде при 25 0 C, если концентрацию изменить от 0,1 до 0,5 моль/кг.

- 1. Как меняется растворимость малорастворимой соли цианистого серебра в растворе цианистого калия. Объяснить.
- 2. Изобразите схематически график зависимости удельная электропроводность объем щелочи при кондуктометрическом титровании смеси муравьиной и соляной кислот. Объяснить ход кривых титрования.
- 3. Две одноосновные органические кислоты при некоторой концентрации имеют разные степени диссоциации: первая 0,2, вторая 0,5. Константа диссоциации какой кислоты больше и во сколько раз?
- 4. Эквивалентная электропроводность циануксусной кислоты в воде при 298 К при разных концентрациях равна:

С, моль/л	0,007335	0,001856	0,000466	0
λ , Om ⁻¹ cm ² моль ⁻¹			347,0	386,1
Doggruppovija opostija	011011011110 140	HOTOHTH THOO	011110111111	

5. Эквивалентная электропроводность раствора монохлоруксусной кислоты с разведением 512 л/моль при 25 0 C равна 219,4 Ом $^{-1}$ см 2 моль $^{-1}$. Рассчитайте степень диссоциации кислоты в этих условиях, если эквивалентная электропроводность монохлоруксусного натрия при 25 0 C и бесконечном разведении равна 89,8 Ом $^{-1}$ см 2 моль $^{-1}$. Предельные подвижности ионов натрия и водорода соответственно равны 50,1 и 349,8 Ом $^{-1}$ см 2 моль $^{-1}$.

Электродные потенциалы. ЭДС гальванического элемента

Вариант 1

- 1. Как называется электрод, на котором в гальваническом элементе протекает реакция окисления? Привести примеры окислительных реакций.
- 2. Влияет ли давление газообразного хлора на величину потенциала хлорного электрода? Если да, то как? Если нет, то почему?
- 3. Приведите схематическую запись гальванического элемента, в котором протекает реакция

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$$

- 4. Известно, что с увеличением температуры ЭДС гальванического элемента уменьшается. При работе такого элемента теплота выделяется или поглощается? Доказать.
- 5. ЭДС цепи, составленной из стандартного водородного электрода и хингидронного, в исследуемом растворе равна 0,544 В при 298 К. Определить рН этого раствора. Воспользоваться справочником.

Вариант 2

- 1. Что представляет собой каломельный электрод? Чему равен его потенциал при стандартных условиях?
 - 2. При 298 К ЭДС элемента
- $Pt \mid Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid KCl, 0,1 \ H \mid H^+$ нас. хингидроном $\mid Pt$ равна 0,15 В. Рассчитать pH раствора в правом полуэлементе. Воспользоваться справочником.
- 3. Привести схематическую запись элемента, в котором протекает реакция

$$2Ag^+ + SO_4^{2-} \rightarrow Ag_2SO_4$$

4. Написать уравнение Нернста для окислительно-восстановительной реакции, протекающей на электроде:

$$2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = S_2O_6^{2-} + 2H_2O$$

5. Величина dE/dT для элемента меньше нуля. Определить, выделяется или поглощается тепло при работе такого элемента? Как изменяется энтропия в этом элементе?

- 1. ЭДС гальванического элемента увеличивается с увеличением температуры. Определить, выделяется или поглощается теплота при работе этого элемента?
- 2. Из двух электродов: никеля, опущенного в раствор сернокислого никеля, и кадмия, опущенного в раствор сернокислого кадмия, составлен гальванический элемент. Какой из этих электродов образует при 298 К отрицательный полюс гальванического элемента, если активность ионов никеля в растворе и активность ионов кадмия в растворе равны 1?
- 3. Пользуясь справочными данными, рассчитать ЭДС элемента при 298 К.

- 4. Как связана величина стандартной ЭДС с величиной константы равновесия реакции, протекающей в элементе?
- 5. ЭДС гальванического элемента, составленного из насыщенного хлорсеребряного электрода и хингидронного в растворе, рН которого неизвестен, при 298 К равна 0,163 В. Пользуясь справочными данными, рассчитать рН раствора, если электрод сравнения отрицательный.

Вариант 4

- 1. Воспользовавшись справочным материалом, вычислить электродный потенциал системы Cl $^-$ | AgCl $^-$ | Ag при 298 К в растворе КСl с концентрацией 0,2 моль/л.
- 2. Каково должно быть соотношение химических потенциалов ионов в металле и ионов в растворе, для того чтобы металл, опущенный в раствор, содержащий ионы этого металла, заряжался положительно?
- 3. Дать схему двойного электрического слоя, образующегося на границе раздела фаз электрод электролит.
 - 4. ЭДС элемента

Нg | Hg₂Cl₂ | KCl, 0,1 моль/кг | AgNO₃, 0,1 моль/кг | Ag при 298 К равна 0,399 В. Определить стандартный потенциал серебряного электрода, если известно, что потенциал 0,1 моль/кг каломельного электрода 0,334 В, а средний ионный коэффициент активности нитрата серебра в 0,1 моляльном растворе 0,734.

5. Пользуясь справочными данными, рассчитать константу равновесия реакции

$$2Fe^{3+} + 2I^{-} = 2Fe^{2+} + I_{2}$$

протекающей в гальваническом элементе при 298 К.

- 1. Вычислить потенциал электрода $Cl^- \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$ при 298 К в 0,2 моль/кг растворе хлорида натрия со средним ионным коэффициентом активности 0,735. Стандартный электродный потенциал 0,268 В.
 - 2. Вычислить ЭДС элемента при 298 К: Ag | AgCl | KCl, a = 0.61 | KCl, a = 0.009 | AgCl | Ag
- 3. Написать уравнение Нернста для газового электрода, обратимого относительно аниона.
 - 4. Рассчитать константу равновесия реакции

$$Fe(CN)_{6}^{4-} + 1/2 I_2 = Fe(CN)_{6}^{3-} + I^{-}$$

при 298 К. Воспользоваться справочными данными.

5. Температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента равен нулю. Каково изменение энтальпии для реакции, протекающей в этом элементе, если ЭДС равна 1 В, а число электронов 3?

Вариант 6

- 1. Какой метод применяется для измерения ЭДС гальванического элемента? Дать принципиальную электрическую схему измерения ЭДС.
- 2. ЭДС некоторого гальванического элемента, как функции T, выражается уравнением $E = 0.225 6.8 \cdot 10^{-4} T$.

Вывести уравнения для расчета величин ΔG , ΔH , ΔS реакции, протекающей в этом элементе при T, если z=2.

- 3. Написать уравнение химической реакции, протекающей в элементе: $\Pr\left(\mathbf{H}_{2}\right) \left\|\mathbf{H}^{+}\right\| \operatorname{Fe}^{2+}, \operatorname{Fe}^{3+}\left(a_{Fe^{2+}} = a_{Fe^{3+}} = 1\right) \right| \operatorname{Pt}$
- 4. Пользуясь справочником, рассчитать ЭДС элемента при 298 К: Zn $\left| \text{ZnSO}_4 \left(0,01 \text{ моль/кг} \right) \right| \left| \text{ZnSO}_4 \left(0,1 \text{ моль/кг} \right) \right|$ Zn
- 5. Рассчитать рН раствора, если ЭДС элемента, составленного из стандартного водородного электрода и хингидронного в исследуемом растворе при 298 К, равна 0,521 В. Воспользоваться справочником.

Вариант 7

1. Написать уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода, на котором протекает реакция

$$MnO_{4}^{-} + 8H^{+} + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_{2}O$$

2. Вычислить ЭДС элемента при 298 К:

Необходимые данные взять из справочника.

3. Вычислить потенциал электрода Ag⁺ | Ag при 298 K, погруженного в раствор с концентрацией 1 моль/кг нитрата серебра со средним ионным коэффициентом активности 0,429.

- 4. Зависит ли потенциал электрода от температуры? Если да, то как? Если нет, то почему?
- 5. Будет ли меняться и как потенциал окислительновосстановительного электрода Fe^{2+} , Fe^{3+} | Pt, если активность ионов в растворе меняется, как показано ниже?

- 1. Каково соотношение между химическими потенциалами ионов в металле и в растворе, если металл, опущенный в раствор, содержащий ионы этого металла, заряжается отрицательно?
- 2. Как узнать, где катод, а где анод в концентрационном гальваническом элементе?
- 3. Написать соотношение, связывающее ЭДС равновесной электрохимической цепи с изменением энергии Гиббса в ходе соответствующей химической реакции.
- 4. При 298 К ЭДС цепи, составленной из насыщенного каломельного электрода и водородного (P_{H_2} = 1 атм), равна 0,604 В. Каково рН раствора электролита в водородном электроде? Воспользоваться справочными данными.
 - 5. Определить знаки электродов в элементе

Pt
$$(H_2)$$
 | HC1 | Pt (H_2) ,
 P'_{H_2} $a_{H^+} = 1$ P''_{H_2} ,

если $P_{H_2}^{"} < P_{H_2}^{'}$.

- 1. Вычислить потенциал электрода SO_4^{2-} | Hg_2SO_4 | Hg при 298 K, погруженного в 0,1 молярный раствор серной кислоты со средним ионным коэффициентом активности 0,265. Стандартный электродный потенциал 0,615 B.
 - 2. Вычислить ЭДС элемента при 298 К: Pt (H₂) \mid HCl, a =0,5 моль/кг \mid HCl, a =2 моль/кг \mid Pt (H₂) P_{H_2} =1 атм
- 3. Зависит ли потенциал газового электрода от парциального давления этого газа? Если да, то как? Если нет, то почему? Рассмотреть на примере водородного электрода.
- 4. Каков физический смысл константы Фарадея? Чему она равна и в каких единицах измеряется?
- 5. В каком из растворов КС1 при 298 К потенциал хлорсеребряного электрода будет больше: в санти-, деци-, одномолярном или насыщенном?

- 1. Что представляет собой хлорсеребряный электрод? К какому типу электродов он относится? Чему равен его потенциал при стандартных условиях?
- 2. Привести схематическую запись элемента Вестона. Для каких целей он применяется?
- 3. Гальванический элемент работает с выделением тепла в окружающую среду. Как изменяется его ЭДС с увеличением температуры?
- 4. Привести схематическую запись элемента, в котором протекает реакция $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ (раствор).
- 5. Под каким давлением поступает водород в правый полуэлемент, если ЭДС элемента при 298 К равна 0,059 В?

Pt (H₂) | HCl (0,01H) | Pt (H₂)

$$P_{\mu_2} = 1$$
 atm $P_{\mu_2} = ?$

Вариант 11

1. Написать уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода, на котором протекает реакция

$$PbO_2 + 4H^{+} + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$$

2. ЭДС элемента

 $Zn \mid ZnSO_4(0,005 \text{ моль/л}) \mid ZnSO_4(0,05 \text{ моль/л}) \mid Zn$ при 298 К равна 0,0183 В. Коэффициент активности сульфата цинка в 0,005 молярном растворе 0,477. Чему он равен в 0,05 молярном растворе?

- 3. Вычислить потенциал электрода $Cl^- \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$ при 298 К, погруженного в 0,1 н раствор КСl, имеющий средний коэффициент активности 0,77. Стандартный электродный потенциал 0,268 В.
- 4. Температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента с одноэлектронным переходом равен нулю. Каково изменение энтальпии для реакции, протекающей в этом элементе, если ЭДС равна 1,1 В?
- 5. Воспользовавшись величинами стандартных электродных потенциалов, приведенных в справочнике, найти произведение растворимости сульфида одновалентной меди.

- 1. Вычислить потенциал электрода H^+ \mid Pt (H_2) при 298 К в 0,1 н растворе HCl со средним ионным коэффициентом активности 0,796. Давление водорода 0,1 атм.
 - 2. Вычислить ЭДС элемента при 298 К: Ag | AgNO₃ (a=0,001) || AgNO₃ (a=0,8) | Ag

- 3. Написать уравнение Нернста для газового электрода, обратимого относительно катиона.
 - 4. Методом ЭДС рассчитать константу равновесия реакции

$$2Ag + Sn^{4+} = 2Ag^{+} + Sn^{2+}$$

при 298 К в водном растворе. Возможно ли самопроизвольное протекание этой реакции в указанном направлении, если $a_{Sn^{4+}}=1,\ a_{Sn^{2+}}=0.01,\ a_{Ao^+}=0.1?$

5. Привести схематическую запись гальванического элемента, в котором протекает реакция

$$2Ag + Hg_2Cl_2 = 2AgCl + 2Hg$$

Вариант 13

1. Написать уравнение Нернста для электрода, на котором протекает реакция

$$1/2 \text{ Cl}_2 + e = \text{Cl}^-$$

- 2. Стандартный потенциал серебряного электрода при 298 К +0,799 В. Как будет заряжена (знак) поверхность металла, если его опустить в раствор нитрата серебра? Объяснить.
- 3. Привести схематическую запись элемента, в котором протекает следующая химическая реакция:

$$Cu + 2Fe^{3+} = Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$$

- 4. У какого из элементов ЭДС больше:
 - 1. Co $| \text{CoCl}_2(a=0.05) | | \text{CoCl}_2(a=0.1) | \text{Co}$
 - 2. Cd $| CdSO_4 (a=0.02) | | CdSO_4 (a=0.06) | Cd ?$
- 5. Пользуясь справочными данными, рассчитать ЭДС элемента $Pt \mid Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid KCl(0,1 H) \mid KCl(0,01 H) \mid Pt(Cl_2) P_{Co_7} = 1,5 amm)$.

Написать уравнение реакции, протекающей самопроизвольно в этом элементе.

Вариант 14

1. Написать уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода, на котором протекает реакция

$$ClO_{4}^{-} + 2H^{+} + 2e = ClO_{3}^{-} + H_{2}O$$

- 2. Медный электрод погружен в 0,01 молярный раствор медного купороса при 298 К. Изменится ли электродный потенциал меди, если раствор разбавить вдвое? Если да, то насколько? Если нет, то почему? Ответ обосновать, пользуясь табличными данными.
- 3. Окислительно-восстановительный потенциал системы Fe^{2+} , Fe^{3+} при отношении концентраций Fe^{2+}/Fe^{3+} , равном $1,22\cdot10^7$ раз, равен 0,387 В. Вычислить стандартный потенциал этой системы, если $\gamma_{Fe^{2+}}=0,08$, а $\gamma_{Fe^{3+}}=0,3$.
 - 4. Вычислить ЭДС цепи при 298 К:

$$Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid KCl(1 H) \mid HCl(0,1 H) \mid Pt(Cl_2), 1 атм.$$

Стандартный потенциал хлорного электрода +1,358 B, средний ионный коэффициент активности HCl 0,796, потенциал каломельного электрода 0,2812 B.

5. Что представляет собой стеклянный электрод? Где он используется?

Вариант 15

- 1. Типы электродов, используемые в гальванических цепях. Краткая характеристика каждого типа. Привести примеры.
- 2. Стандартный электродный потенциал золотого электрода при 298 К равен +1,5 В. Как будет заряжена поверхность (знак) металла, если его опустить в раствор, содержащий ионы золота? Пояснить.
 - 3. Дать схематическую запись элемента, в котором протекает реакция $Co + 2Fe(CN)_6^{3-} = Co^{2+} + 2Fe(CN)_6^{4-}$
- 4. Определить активность HCl в водном растворе, если при 298 К ЭДС цепи

равна 0,458 В. Давление водорода 1 атм. Воспользоваться справочником.

5. ЭДС цепи, составленной из насыщенного каломельного электрода и водородного (давление 1 атм), равна 0,36 В. Рассчитать рН раствора электролита в водородном электроде. Воспользоваться справочными данными.

Вариант 16

- 1. Вычислить потенциал электрода Ag⁺ | Ag при 298 К в 0,01 молярном растворе нитрата серебра со средним ионным коэффициентом активности 0,9. Стандартный электродный потенциал 0,799 В.
- 2. Изменяется ли и как с ростом температуры ЭДС гальванического элемента, если в обратимых условиях он работает с выделением тепла?
- 3. Воспользовавшись величинами стандартных электродных потенциалов, приведенными в справочнике, найти произведение растворимости йодида серебра.
- 4. Пользуясь справочными данными, рассчитать константу равновесия реакции

$$MnO_{4}^{-} + 5Fe^{2+} + 8H^{+} = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_{2}O$$

протекающей в гальваническом элементе при 298 К.

5. Водородный стандартный электрод соединен в электрохимическую цепь с каломельным электродом. Привести условную запись этого элемента.

Вариант 17

1. Как называется электрод, на котором в гальваническом элементе протекает реакция восстановления? Привести примеры восстановительных реакций.

- 2. Поверхность металла, опущенного в раствор своей соли, заряжена отрицательно. Каково соотношение химических потенциалов ионов в металле и в растворе?
- 3. Что называется концентрационным гальваническим элементом? Дать пример такого элемента.
 - 4. ЭДС элемента

 $Pt \mid Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid KCl(0,1 H) \parallel H^+$ (нас. хингидроном) $\mid Pt$ равна 0,15 В. Пользуясь справочником, рассчитать pH раствора в правом полуэлементе.

5. Написать уравнение реакции, протекающей в элементе $Zn \mid ZnCl_2$ (2 моль/кг) $\parallel KCl$ (0,1 моль/кг) $\mid AgCl \mid Ag$ Пользуясь справочными данными, рассчитать его ЭДС.

Вариант 18

- 1. Какие гальванические элементы называются химическими?
- 2. Что представляет собой хингидронный электрод? К какому типу электродов он относится? Для каких целей используется?
- 3. Как узнать, какой электрод в биметаллическом гальваническом элементе является катодом, а какой анодом? Показать на примере.
 - 4. Напишите уравнение реакции, протекающей в элементе Zn | ZnCl $_2$ | AgCl | Ag

Моляльная концентрация хлористого цинка в растворе равна 2 моль/кг. Воспользовавшись справочными данными определить E^0 и E при 298 K.

5. Изменяется ли ЭДС гальванического элемента с ростом температуры, если он работает с выделением тепла? Если да, то как? Если нет, то почему?

- 1. Что представляет собой электролитический ключ? Каково его назначение в гальваническом элементе?
- 2. Написать уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода, на котором протекает реакция

$$PbO_{2,(TB)} + 4H^{+} + SO_{4}^{2-} + 2e = PbSO_{4,(TB)} + 2H_{2}O$$

- 3. Цинковый электрод погружен в 0,1 н раствор сульфата цинка при 298 К. На сколько изменится электродный потенциал цинкового электрода, если этот раствор разбавить в 10 раз? Необходимые данные взять из справочника.
 - 4. Какова ЭДС цепи при 298 К: Pt (H₂) | CH₃COOH | HCOOH | Pt (H₂) 1 атм 1 моль/кг 0,5 моль/кг 1 атм $K_{CH_3COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5}$; $K_{HCOOH} = 1,77 \cdot 10^{-4}$.

5. Воспользовавшись величинами стандартных электродных потенциалов, приведенных в справочнике, найти произведение растворимости хлорида свинца.

Вариант 20

- 1. Как изменяются электродные потенциалы водородного и хлорного электродов при увеличении давления соответственно водорода и хлора?
- 2. Потенциал какого электрода условно принят за нуль? Дать схему такого электрода, указать условия.
- 3. Написать уравнение химической реакции, которая самопроизвольно протекает в гальваническом элементе:

Активности всех компонентов равны единице.

4. Элемент составлен из двух водородных электродов:

Под каким давлением должен поступать водород в левый электрод, чтобы ЭДС этого элемента при 298 К была равна 0,384 В.

5. ЭДС цепи, составленной из насыщенного каломельного электрода и хингидронного в исследуемом растворе, равна 0,135 В при 298 К. Рассчитать рН исследуемого раствора. При необходимости пользоваться справочными данными.

Вариант 21

- 1. Какие константы и экспериментальные данные необходимо иметь, чтобы рассчитать электрическую работу, совершаемую гальваническим элементом?
- 2. Составьте гальванический элемент, в котором протекает следующая реакция:

$$5PbO_2 + I_2 + 8H^+ + 5SO_4^{2-} = 5PbSO_4 + 2IO_3^- + 4H_2O$$

- 3. Для гальванического элемента, работающего в обратимых условиях, ЭДС при 25 0 С больше, чем при 0 0 С. С выделением или поглощением тепла работает этот элемент?
- 4. По данным справочника рассчитайте при 298 К константу равновесия реакции, приведенной п. 2.
- 5. Пользуясь справочными данными, рассчитайте ЭДС следующего элемента при 298 К:

- 1. Для каких целей используется каломельный электрод?
- 2. На окислительно-восстановительном электроде протекает реакция $CO_2 + 2H^+ + 2e = HCOOH$

Зависит ли потенциал этого электрода от концентрации (активности) ионов водорода в растворе. Написать уравнение Нернста для этого электрода.

3. Составьте гальванический элемент, в котором протекает реакция $2Ag^+ + SO_4^{2-} = Ag_2SO_4$

4. Осуществима ли в водном растворе при 298 К реакция
$$Ag + Fe^{3+} = Fe^{2+} + Ag^+,$$

 $Ag + Fe^{3} = Fe^{2} + Ag^{+},$ если $a_{Ag^{+}} = 1$, $a_{Fe^{3+}} = 0.1$, $a_{Fe^{2+}} = 0.01$? Чему равна константа равновесия этой

реакции при 298 К? Воспользуйтесь справочными данными. 5. Рассчитайте тепловой эффект химической реакции $2IO_3^- + 2H^+ + 5H_2O_2 = I_2 + 6H_2O + 5O_2$

Если эта реакция протекает в гальваническом элементе при 298 K, а величина ЭДС и ее производная по температуре соответственно равны 0,513 B и 0,00067 В/град.

Вариант 23

- 1. Что называется условным электродным потенциалом?
- 2. Напишите уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе в стандартных условиях при 25 0 C:

- 3. Какой из членов правой части уравнения Нернста для электрода 1-го рода ($\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_+$) дает наибольший вклад в величину электродного потенциала при данной активности иона? Доказать на примерах.
 - 4. ЭДС элемента

- при 25 0 C равна 0,675 B, а температурный коэффициент ЭДС этого элемента равен -6,5·10⁻⁴ В/град. Напишите уравнение реакции, протекающей в этом элементе, и рассчитайте ΔG , ΔS и ΔH для этой реакции при 25 0 C.
- 5. ЭДС цепи, составленной из стандартного водородного электрода и хингидронного электрода в исследуемом растворе, равна 0,544 В при 25 ⁰C. Определите рН исследуемого раствора. Воспользоваться справочником.

- 1. Каково термодинамическое условие образования положительного заряда на поверхности металла, опущенного в раствор соли этого металла?
- 2. Изобразите схематически график потенциометрического титрования слабой кислоты щелочью и покажите, как, пользуясь этой зависимостью, определить константу диссоциации слабой кислоты.
- 3. Напишите уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе при 25 ⁰C в стандартных условиях:

- 4. Рассчитайте произведение растворимости бромистого серебра при 25 ⁰C. Воспользоваться таблицей стандартных электродных потенциалов.
- 5. При 298 К ЭДС цепи, составленной из насыщенного каломельного электрода и водородного с давлением водорода, равным 1 атм, равна 0,360 В. Рассчитайте рН раствора электролита в водородном электроде.

- 1. Каково термодинамическое условие образования отрицательного заряда на поверхности металла, опущенного в раствор соли этого металла?
 - 2. Напишите уравнение Нернста для хлорного электрода.
- 3. При 25 ⁰C имеются стандартный водородный электрод и цинковый электрод, помещенный в раствор ZnSO₄. Составьте гальванический элемент из этих электродов и напишите уравнение реакции, протекающей в этом элементе.
- 4. Пользуясь справочными данными, рассчитать при 25 0 C ЭДС следующего элемента:

$$Pt (H_2)$$
 | NH₄OH || CH₃COOH | Pt (H₂)
 $P_{_{H_2}} = 1$ атм 1 моль/л 0,01 моль/л $P_{_{H_2}} = 1$ атм.

5. Пользуясь справочником, рассчитать ЭДС следующего гальванического элемента:

Химическая кинетика и катализ

Вариант 1

- 1. Зависит ли и как от исходных концентраций реагирующих веществ период полупревращения для реакции 2-го порядка?
- 2. Какие экспериментальные данные необходимы для расчета предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса?
- 3. Вывести выражение для расчета времени половинного превращения в реакциях нулевого порядка.
- 4. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры с 25 до 80 0 С, если энергия активации равна 100 кДж/моль? Определить температурный коэффициент Вант-Гоффа.
 - 5. При разложении этиленоксида в газовой фазе

$$C_2H_4O \rightarrow CH_4 + CO$$

Получены следующие экспериментальные данные:

Робщ, мм рт. ст	116,5	122,6	125,7	133,2	141,0
Время, мин	0	5	7	12	18

Каковы порядок этой реакции и константа скорости?

- 1. Вывести уравнение для константы скорости реакции нулевого порядка.
 - 2. Как меняется lgK с ростом величины 1/Т? Покажите это графически.
- 3. В каком количественном соотношении находятся константы скоростей двух реакций второго порядка, если исходные концентрации обоих реагирующих веществ одинаковы, а значения исходных концентраций и периоды полупревращения для этих реакций следующие:

1-я реакция – 1,5 моль/л; 200 мин;

- 2-я реакция 2,0 моль/л; 300 мин?
- 4. При изменении начальной концентрации реагента A в реакции A \rightarrow B от 0,51 до 1,03 моль/л период полураспада при 25 0 C снизился со 150 до 75 с. Определить порядок и константу скорости этой реакции.
- 5. Энергия активации некоторой реакции равна 154,4 кДж/моль. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 200 до 250 0 C, если исходные концентрации веществ при той и другой температуре равны?

Вариант 3

- 1. Указать размерность констант скоростей от нулевого до n -го порядка.
- 2. Как экспериментально определить порядок реакции по данному компоненту?
- 3. В каком количественном соотношении находятся константы скорости двух реакций первого порядка, если известно, что период полупревращения первой реакции в пять раз больше, чем второй?
 - 4. Реакция первого порядка

$$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \rightarrow 2CH_3COCH_3 + C_2H_6$$

При 147 ⁰C наблюдали следующие изменения общего давления с течением времени:

время, мин 0 6 10 22 38 P_{OBIII} , мм рт.ст. 179,5 198,6 210,5 242,3 280,1 Рассчитать константу скорости реакции.

5. Определить время половинного превращения уксусно-этилового эфира при 500 0 C, если эта реакция описывается уравнением первого порядка, а предэкспоненциальный множитель и энергия активации для нее соответственно равны $3.2\cdot10^{12}$ c⁻¹ и 200,5 кДж/моль.

Вариант 4

1. Чем определяется максимальное количество промежуточного вещества в последовательной реакции первого порядка

$$A \rightarrow B \rightarrow C$$
?

- 2. Какие из кинетических характеристик и как можно определить по графику зависимости lgK = f(1/T)? Каков вид этого графика?
- 3. Вывести выражение для расчета времени полупревращения в реакциях второго порядка при равных концентрациях исходных веществ.
- 4. Перборат натрия разлагается по реакции первого порядка с энергией активации 96,4 кДж/моль. При 308 К константа скорости равна $4,1\cdot10^{-3}$ мин⁻¹. Рассчитать константу скорости этой реакции при 298 К и температурный коэффициент.
- 5. При смешении равных объемов 0.5 молярных растворов H_2O_2 и HCHO (реакция второго порядка) через 20 ч прореагировало 80 % исходных веществ. Сколько времени потребуется для того, чтобы реакция прошла до той же глубины, если исходные вещества (растворы) разбавить вдвое, а затем смешать?

- 1. Вывести уравнение для выражения времени половинного превращения у реакций n-го порядка.
 - 2. Что называется лимитирующей стадией сложной химической реакции?
- 3. Какой основной принцип используется при составлении кинетических уравнений сложных реакций?
- 4. Концентрация атомов трития в воздухе $5 \cdot 10^{-15}$ моль/л. Период полураспада 12 лет. Через сколько лет распадется 90 % трития, содержащегося в воздухе? Пополнение его за счет реакции синтеза не учитывать.
- 5. Константа скорости омыления этилового эфира уксусной кислоты едким натром при $10~^{0}$ C 2,38 л/(моль·мин). Определить время, необходимое для омыления 90 % уксусно-этилового эфира, если смешать при $10~^{0}$ C 1 л 0,05 н раствора эфира с 1 л 0,1 н раствора NaOH.

Вариант 6

- 1. В каких координатах наблюдается линейная зависимость изменения концентрации реагирующих веществ от времени для реакции n-го порядка?
- 2. Вывести уравнение для расчета времени половинного превращения в реакциях третьего порядка при равных концентрациях исходных веществ.
 - 3. Что такое катализ? Особенности катализаторов.
 - 4. Реакция высокотемпературного хлорирования этилена

$$C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow C_2H_3Cl + HCl$$

в диапазоне 320–380 0 С при избытке этилена и при степени превращения хлора не более 25 % подчиняется кинетическому уравнению первого порядка по хлору.

 $K = 7.2 \cdot 10^{12} exp(-16950/T) c^{-1}$.

В течение какого времени от начала процесса при 360 ⁰C кинетику этой реакции можно описывать уравнением первого порядка?

 $5.~{\rm B}~{\rm xoge}$ реакции взаимодействия оксида этилена с бензоилсульфамидом при $105~{\rm ^0C}$ концентрация оксида этилена с течением времени меняется так:

Время, с 0 100 200 400 600 1000 C, моль/л 0,564 0,476 0,401 0,286 0,203 0,103 Определить порядок реакции по оксиду этилена.

Вариант 7

- 1. В чем сущность метода Оствальда-Нойеса при определении порядка реакции?
- 2. Сумма констант скоростей обратимой реакции первого порядка рассчитывается по уравнению

$$K_1 + K_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{D}{D - x}.$$

Имеет ли какой-нибудь физический смысл величина *D*?

- 3. В каких координатах наблюдается линейная зависимость изменения концентрации реагирующих веществ от времени для реакции третьего порядка?
- 4. При повышении температуры от 60 до 70 °C константа скорости реакции возросла в два раза. Вычислить энергию активации этой реакции.
- 5. Перекись водорода в присутствии коллоидальной платины разлагается с выделением кислорода.

Определить порядок реакции и время, в течение которого прореагирует 1/3 доля H_2O_2 .

Вариант 8

- 1. Как, используя интегральный метод, графически определить значение константы скорости реакции третьего порядка при равных начальных концентрациях реагирующих веществ? Какова ее размерность?
 - 2. В чем сущность подстановки при определении порядка реакции?
- 3. Выведите формулу для расчета константы скорости реакции первого порядка.
- 4. Реакция первого порядка проходит на 30 % за 35 мин. Какова скорость реакции в моль/ $(л\cdot ч)$ при концентрации реагирующего вещества 0,01 моль/л?
 - 5. Для реакции

$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_3Cl + HCl$$

экспериментально наблюдаемая константа скорости реакции имеет значения:

T, K 340 380 K, c⁻¹ 6,73 32,6

Рассчитать энергию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

- 1. Дать вывод уравнения $K = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$.
- 2. В чем сущность графического способа определения порядка реакции?
- 3. Что такое фотохимические реакции? Типы фотохимических реакций. Дать примеры.
- 4. Некоторое вещество A смешано в равных количествах с веществами B и C ($c_0 = 1 \text{ моль/л}$). По истечении 1000 с половина вещества A прореагировала. Сколько останется вещества A по истечении 2000 с, если эта реакция нулевого, первого или второго порядка?
- 5. Константа скорости реакции при 25 и 50 0 С соответственно равна 0,0093 и 0,806 мин $^{-1}$. Определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

Вариант 10

- 1. В чем сущность метода избытка реагента при определении порядка реакции?
- 2. Какие экспериментальные данные необходимы для определения порядка реакции?
- 3. Вывести уравнение константы скорости реакции второго порядка для случая равенства начальных концентраций исходных веществ.
- 4. При 298 К константа скорости одной реакции 2,1 моль 1л·мин 1, а другой 5500 моль 1л·мин 1. Чему равна разность энергий активации этих реакций, если предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для них одинаков?
- 5. Пероксид водорода в водном растворе каталитически разлагается на кислород и воду, причем полное разложение дает 6,18 мл кислорода при н.у. Объемы кислорода, собранного за различные промежутки времени, приведены ниже:

- 1. Как графически определить значение константы скорости реакции второго порядка при равных начальных концентрациях реагирующих веществ?
- 2. Реакция А $\xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C$ первого порядка. Построить график изменения концентрации во времени веществ A, B, C, если $K_2 >> K_1$.
- 3. Что такое цепные реакции? Привести примеры. Дать анализ уравнения Семенова Н.Н.

4. Вычислите энергию активации и предэкспоненциальный множитель по следующим данным:

Температура, К	356	427	508
K, c ⁻¹	0,0295	1,15	39,6

5. В сосуде протекает реакция гидрогенизации окиси азота. Если исходные газы взять в эквивалентных количествах при $P = 0,454 \cdot 10^5$ Па, то давление их уменьшается вдвое в течение 102 с, если же начальное давление $0,384 \cdot 10^5$ Па, то оно уменьшается вдвое по истечении 140 с. Определить порядок реакции.

Вариант 12

- 1. Что называется порядком реакции? Что понимают под молекулярностью реакции?
- 2. Рассчитать энергию активации реакции, для которой при повышении температуры от 298 до 308 К скорость реакции возрастает в 3 раза.
- 3. В каких координатах наблюдается линейная зависимость изменения концентрации реагирующих веществ от времени для реакций второго порядка?
- 4. Рассчитайте величину предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса при 450 К, если при этой температуре константа скорости равна $5,4 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹, а при 470 К она $30 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹.
- 5. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 500 до 600 К, если энергия активации этой реакции равна 80 кДж/моль? Во сколько раз изменится период полуреакции, если порядок реакции первый?

Вариант 13

- 1. Как определить скорость реакции в данный момент если есть кинетическая зависимость $C = f(\tau)$?
 - 2. Укажите размерность константы скорости реакции второго порядка.
- 3. Сформулировать эмпирическое правило Вант-Гоффа. Что показывает температурный коэффициент скорости?
- 4. В реакции термического распада циклопентана (реакция первого порядка) время четвертичного (25 %) превращения зависело от температуры так:

Т, К	482,8	518,9	547,4
t _{25%} , мин	44,3	7,03	1,89

Вычислить энергию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

5. По мере течения реакции $CO + Cl_2 = COCl_2$ наблюдалось уменьшение общего давления в системе с течением времени:

Время, мин 0	5	10	15	21
$P \cdot 10^{-5}$, H/m ² 0,965	0,9	0,829	0,779	0,735
Эпределить порядок реакции				

- 1. Как зависит скорость реакции от температуры? Правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса в интегральной и дифференциальной формах.
- 2. Для двух разных реакций при T_1 : $K_1 = K_2$, а $E_1 < E_2$. Какая из констант скоростей этих реакций больше при $T_2 < T_1$, если механизм реакции при изменении температуры не изменяется?
- 3. Что такое актор, индуктор, акцептор? Чем объясняется химическая индукция согласно теории Шилова? Приведите примеры сопряженных реакций.
- 4. Вычислите энергию активации реакции на основании следующих данных:

Чему равен предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса?

5. Определить порядок реакции $2\text{CO} = 2\text{CO}_2 + \text{C}$ при 583 K, если в одном случае давление за 30 мин уменьшилось с $1,049 \cdot 10^5$ до $0,924 \cdot 10^5$ Н/м², а в другом за тот же период с $0,714 \cdot 10^5$ до $0,628 \cdot 10^5$ Н/м².

Вариант 15

- 1. Зависит ли период полупревращения для реакции первого порядка от начальной концентрации реагирующего вещества? Если да, то как? Если нет, то почему?
 - 2. В интервале температур 200 330 ⁰C метанол окисляется по схеме:

$$CH_3OH + 0.5O_2 = CH_2O + H_2O$$
 (1)

$$CH_2O + 0.5O_2 = CO + H_2O.$$
 (2)

С ростом температуры константа скорости первой реакции растет быстрее, чем второй. Какая из этих реакций обладает большей энергией активации?

- 3. В каких координатах наблюдается линейная зависимость изменения концентрации реагирующих веществ от времени для реакции нулевого порядка?
- 4. При изучении кинетики бимолекулярной реакции были получены следующие данные:

Рассчитать энергию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

5. Для реакции превращения *пара*водорода в *орто*водород была получена следующая зависимость:

P_0 •10 ⁻⁴ , Па	0,67	1,33	2,67	5,33
τ _{1/2} , мин	10,8	7,5	5,3	3,7

 $(P_0 -$ начальное давление *пара*-водорода).

Определить порядок реакции.

- 1. Порядок реакции $A \to B$ равен нулю. Изменяется ли концентрация вещества B во времени? Если да, то как изменяется? Если нет, то почему?
- 2. В каком соотношении находятся константы скорости двух реакций второго порядка, если значения начальных концентраций и периода полупревращений для них следующие:
 - 1) $C_A^0 = C_B^0 = 0,1$ моль/л $\tau_{1/2} = 10$ мин,
 - 2) $C_A^0 = C_B^0 = 0.02$ моль/л $\tau_{1/2} = 2$ мин.
- 3. Вывести кинетическое уравнение реакции *n*-го порядка в интегральной форме для случая равенства концентраций исходных веществ.
- 4. Реакция аммиака с диоксидом азота на начальной стадии следует кинетике второго порядка. Константа скорости этой реакции при 600 К равна 0,385 л·моль⁻¹·с⁻¹, а при 716 К она 16 л·моль⁻¹·с⁻¹. Определить энергию активации этой реакции и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.
- 5. Реакция первого порядка проходит за 30 мин на 40 %. Какова скорость реакции в моль/л·ч при концентрации вещества 0,05 моль/л?

Вариант 17

- 1. В каком случае реакцию можно считать кинетически обратимой?
- 2. Начальную концентрацию вещества, вступающего в реакцию второго порядка, увеличили в 10 раз. Как и во сколько раз изменится период полупревращения для этой реакции?
- 3. Вывести кинетическое уравнение реакции первого порядка в интегральной форме.
- 4. При 180 ⁰C жидкая диметилмалоновая кислота разлагается с выделением углекислого газа (реакция первого порядка). Рассчитать константу скорости и период полураспада для этой реакции, если объем системы при постоянном давлении изменяется с течением времени так:

5. Реакция образования дифенилгидразона является реакцией второго порядка. При 0 0 С константа скорости 0,69 л/(моль·с), а при 20 0 С – 1,69 л/(моль·с). Рассчитать энергию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

Вариант 18

1. Как называется величина K в кинетическом уравнении: $V = KC_A^n C_B^m$? Каков ее физический смысл? Укажите размерность этой величины, если n = m = 1.

- 2. Как зависит от исходных концентраций реагирующих веществ период полупревращения для реакции второго порядка?
- 3. В каких координатах наблюдается линейная зависимость изменения концентрации реагирующих веществ от времени для реакции первого порядка?
- 4. При изучении кинетики распада диэтилперекиси получены следующие константы скорости реакции при различных температурах:

T, K 340 356,5 384,5
$$K, c^{-1}$$
 $1,75\cdot10^{-4}$ $6,67\cdot10^{-4}$ $7,88\cdot10^{-3}$

Рассчитать энергию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

5. Реакция термического разложения этана является реакцией первого порядка. При 823 К константа скорости этой реакции равна $2,5\cdot10^5$ с⁻¹, а при 903 К - 141,5·10⁵ с⁻¹. Рассчитайте период полупревращения для этой реакции при 873 К.

Вариант 19

- 1. Перечислите основные положения мультиплетной теории катализа Баландина А.А.
- 2. Что представляют собой последовательные реакции? Приведите график изменения концентраций всех участников реакций.
- 3. В чем состоит существо теории активных столкновений? Что такое стерический фактор?
- 4. Реакцию окисления бромистого водорода исследовали при различных температурах, при этом получена следующая зависимость:

Т, К	700	762	800
K , $cm^3/моль$	5,1	46,2	151

Рассчитать энергию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

5. Реакция A + B = C второго порядка. Если исходные концентрации равны, то за 500 с реакция проходит на 20 %. За какое время она пройдет на 60 %?

- 1. Могут ли величины молекулярности и порядка реакции быть меньше единицы или дробными? Если могут, то в каких случаях? Если нет, то почему?
- 2. Как зависит константа скорости реакции от температуры согласно уравнению Аррениуса? Представить эту зависимость в «аррениусовых» координатах.
- 3. Вывести уравнение для константы скорости реакции третьего порядка в интегральной форме для случая равенства концентраций исходных веществ.

4. При изучении кинетики реакции между фтором и окисью углерода была получена следующая зависимость:

Т, К	415	430	445
$K \cdot 10^2$, л/(моль · c)	2,6	8,37	24,16

Рассчитать энергию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для этой реакции.

5. При одной и той же концентрации реагирующих веществ скорость реакции при $40~^{0}$ С втрое выше, чем при $30~^{0}$ С. Вычислить производную от натурального логарифма константы скорости реакции по температуре при $310~\mathrm{K}$.

Вариант 21

- 1. Как изменяется концентрация исходного вещества со временем, если реакция нулевого порядка. Показать на графике.
- 2. Как экспериментально определить порядок реакции по данному компоненту?
- 3. Как графически определить константу скорости реакции второго порядка при равных исходных концентрациях реагирующих веществ?
- 4. Пользуясь зависимостью между временем полураспада и начальным давлением, определите порядок реакции конверсии *пара*водорода в *орто*водород при температуре 923 К.

Р ₀ , мм рт. ст	50	100	200	400
τ _{1/2} , c	. 648	450	318	222

5. Константа скорости разложения йодистого водорода при 356 0 C равна $8,09\cdot10^{-5}$ л·моль $^{-1}$ с $^{-1}$, а при 389 0 C - 58,8·10 $^{-5}$ л·моль $^{-1}$ с $^{-1}$. Рассчитайте константу скорости реакции при 374 0 C.

Вариант 22

- 1. Что называется лимитирующей стадией сложной химической реакции?
- 2. Укажите размерности констант скорости реакций нулевого, первого, второго порядков. Можно ли сравнивать константы скорости реакций разных порядков?
- 3. При изучении реакции разложения ацетона в газовой фазе были получены экспериментальные данные:

Р ₀ , торр	300	500
τ _{1/2} , мин	23,8	24,0

Определите порядок реакции и константу скорости.

4. Рассчитайте величину предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса при 393 K, если при этой температуре константа скорости реакции равна $4.02 \cdot 10^{-4}$ c⁻¹, а при 413 K $- 19.83 \cdot 10^{-4}$ c⁻¹.

5. Реакция разложения перекиси водорода в водном растворе протекает как реакция первого порядка. Период половины превращения H_2O_2 при заданных условиях равен 15,86 мин. Определить, какое время потребуется для разложения (при тех же условиях) 99 % H_2O_2 .

Вариант 23

- 1. Назовите стадии гетерогенной реакции.
- 2. Поясните термин «молекулярность» реакции. Почему молекулярность реакций не превышает трех?
- 3. Как графически определить значение константы скорости реакции второго порядка при равных исходных концентрациях реагирующих веществ?
- 4. Показать, что разложение перекиси водорода в водном растворе является реакцией первого порядка. Использовать данные титрования перманганатом калия остатка неразложившейся перекиси водорода в определенном объеме:

Время, мин	0	15	30
Объем КМnO ₄ , см ³	25,4	9,83	3,81

5. Используя приближенное правило Вант-Гоффа, вычислить, на сколько нужно повысить температуру, чтобы скорость реакция возросла в 80 раз? Температурный коэффициент скорости принять равным 3.

Вариант 24

- 1. В чем суть теории активных ансамблей Кобозева Н.И.?
- 2. Для каких реакций концентрация исходного вещества всегда линейно уменьшается со временем?
 - 3. Основные положения теории активных соударений.
- 4. В реакционный сосуд вводят эквивалентные количества I_2 и натриевой соли фенилпропионовой кислоты. За течением реакции следят, отбирая пробы и титруя йод тиосульфатом натрия. Были проведены 2 опыта, экспериментальные данные для которых следующие:

Время, мин	На отобранную пробу пошло
_	мл $0,1$ н раствора $Na_2S_2O_3$
1-й опыт 0	24,96
29	8,32
2-й опыт 0	21,00
34,5	7,00

Определить порядок реакции, если объем отбираемых проб одинаков в обоих опытах.

5. Для одной из реакций были определены две константы скорости: при 443 0 C 0,00670 и при 497 0 C 0,06857. Определить константу скорости этой же реакции при 508 0 C.

- 1. Что собой представляют каталитические яды? Каков механизм их действия?
- 2. Сопоставьте константы скоростей двух реакций первого порядка K_1 и K_2 , если период полупревращения первой реакции в пять раз больше, чем второй. Доказать.
- 3. Как графически определить значение константы скорости реакции первого порядка?
 - 4. Константа скорости реакции второго порядка

 $CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$

- равна 5,4 л/(моль·с). Сколько эфира прореагирует за 10 мин при одинаковых начальных концентрациях, равных 0,02 моль/л? Какова должна быть исходная концентрация эфира, чтобы за это же время прореагировало 98 % эфира?
- 5. Константа скорости реакции омыления этилацетата едким натром при $9,4\,^{0}$ С равна 2,37, а при $14,4\,^{0}$ С -3,204. Рассчитать температурный коэффициент скорости реакции в указанном интервале температур и энергию активации.

Приложение

Таблица 1 Предельная молярная электрическая проводимость (подвижность) ионов в воде в интервале $0-100~^{0}\mathrm{C}$

В воде в интервале 0 — 100°C						
11	$\lambda_0 \cdot 10^4$, $(C_M \cdot M^2)$ / моль, при температуре, ${}^0\mathrm{C}$					
Ионы	0	18	25	55	100	
Ag^{+}_{2}	33,1	53,5	61,9	-	175	
$1/3 \text{ Al}^{3+}$	29,0	-	63,0	-	-	
$^{1}/_{2} \text{Ba}^{2+}$	34,0	54,6	63,6	-	195	
½ Ca ²⁺	31,2	50,7	59,5	-	180	
¹ / ₂ Cd ²⁺ ¹ / ₂ Co ²⁺	28,0	45,1	54,0	-	-	
½ Co ²⁺	28,0	45,0	54,0	-	-	
$1/3 \text{ Cr}^{3+}$	-	-	67,0	-	-	
½ Cu ²⁺	28,0	45,3	56,6	-	-	
½ Fe ²⁺	28,0	44,5	53,5	-	-	
$1/3 \text{ Fe}^{3+}$	-	-	68,0	-	-	
H^{\dagger}	225,0	315,0	349,8	-	-	
\mathbf{K}^{+}	40,7	63,9	73,5	119,2	195	
Li ⁺	19,4	32,8	38,6	68,7	115	
$^{1}/_{2} \text{ Mg}^{2+}$	28,9	44,9	53,0	-	170	
Na ⁺	26,5	42,8	50,1	86,8	145	
$\mathrm{NH_4}^+$	40,2	63,9	73,5	_	180	
$\frac{1}{2} \text{Ni}^{2+}$	28,0	45,0	54,0	-	-	
$^{1}/_{2} Zn^{2+}$	28,0	45,0	54,0	-	-	
Br	42,6	68,0	78,1	127,8	-	
Cl ⁻	41,0	66,0	76,35	126,4	212	
ClO ₃ -	36,0	55,0	64,6	-	172	
ClO ₄	36,9	58,8	67,3	-	179	
CN ⁻	_	_	78,0	-	-	
¹⁄₂ CO₃²-	36	60,5	69,3	-	-	
F ⁻	-	47,3	55,4	-	-	
$1/3 \text{ Fe}(\text{CN})_6^{3}$	-	_	99,1	-	-	
1/4 Fe(CN)6 ⁴ -	-	-	111,0	-	-	
½ HPO ₄ ² -	-	-	57,0	-	-	
H_2PO_4	-	28,0	36,0	-	-	
HS ⁻	40,0	57,0	65,0	-	-	
HSO ₄			52,0	-	-	
I.	41,4	66,5	76,8	125,4	-	
MnO_4	36,0	53,0	61,3		-	
NO ₃	40,0	62,3	71,46	-	195	
OH-	105,0	171,0	198,3	-	450	
1/3 PO ₄ ³⁻			69,0	-	-	
½ SO ₄ ² -	41	68,4	80,0	-	260	
HCOO-	-	47,0	54,6	-	-	
CH ₃ COO	20,3	34,0	40,9	-	130	
$C_2H_5COO^{-}$			35,8	-	-	
$C_3H_7COO^{-1}$	-	-	32,6	-	_	
$C_6H_5COO^{-1}$	17	_	32,3	_	_	
HOOC-COO	_	-	40,2	-	_	
(оксалат-ион)						
(= =====)	1		l	l .	l .	

Таблица 2 Средние ионные коэффициенты активности сильных электролитов в водных растворах при 25 $^{0}\mathrm{C}$

Электро-					Концен	трация, і	моль/кг	воды				
ЛИТ	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0
AgNO ₃	-	-	0,925	0,897	0,86	0,793	0,734	0,657	0,536	0,429	0,316	0,252
BaCl ₂	0,881	0,84	0,774	0,716	0,651	0,564	0,5	0,444	0,397	0,395	-	-
Ba(OH) ₂	-	0,853	0,773	0,712	0,627	0,526	0,443	0,37	-	-	-	-
CaCl ₂	0,889	0,852	0,789	0,731	0,668	0,583	0,518	0,472	0,448	0,5	0,792	-
Ca(NO ₃) ₂	0,88	0,84	0,77	0,71	0,64	0,545	0,485	0,426	0,363	0,336	0,345	0,38
CdCl ₂	0,819	0,743	0,623	0,524	0,456	0,304	0,228	0,164	0,101	0,0669	0,0441	0,0352
CdSO ₄	0,726	0,639	0,505	0,399	0,307	0,206	0,15	0,102	0,061	0,041	0,032	0,033
CoCl ₂	-	-	-	-	-	-	0,522	0,479	0,462	0,531	0,86	1,458
Co(NO ₃) ₂	0.000	0.040	0.792	0.722	0.650	0.577	0,518	0,471	0,445	0,49	0,726	1,182
CuCl ₂ CuSO ₄	0,888 0,74	0,849	0,783 0,573	0,723 0,438	0,659 0,317	0,577 0,217	0,508 0,154	0,455 0,104	0,411 0,062	0,417 0,043	0,466	0,52
HBr	0,74	_	0,575	0,438	0,317	0,217	0,134	0,782	0,062	0,043	1,183	1,693
HCl	0,965	0,952	0,93	0,900	0,879	0,838	0,803	0,762	0,789	0,871	1,009	1,316
HClO ₄	0,903	0,932	0,928	0,904	0,873	0,83	0,790	0,767	0,769	0,809	1,009	1,448
HF	0,544	_	0,3	0,224	_	0,106	0,803	0,778	-	0,024	1,033	1,440
HNO ₃	0,965	0,951	0,927	0,902	0,871	0,100	0,791	0,754	0,72	0,024	0,793	0,909
H ₂ SO ₄	0,83	0,757	0,639	0,544	0,453	0,34	0,751	0,734	0,72	0,132	0,733	0,142
KBr	0,965	0,952	0,927	0,903	0,872	0,822	0,772	0,722	0,657	0,617	0,593	0,595
KCl	0,965	0,952	0,927	0,902	0,869	0,822	0,772	0,722	0,649	0,604	0,573	0,569
KclO ₄	0,965	0,951	0,924	0,895	0,857	-	-	-	-	-	-	-
K ₃ Fe(CN) ₆	-	-	(0,7)	(0,589)	(0,495)	(0,355)	0,268	0,212	0,155	0,128	_	_
K_4 Fe(CN) ₆	_	_	(0,525)	(0,398)	(0,305)	0,19	0,139	0,1	0,062	-	_	_
KI	0,952	_	0,928	0,903	0,872	0,82	0,778	0,733	0,676	0,645	0,637	0,652
KNO ₃	0,965	0,951	0,926	0,898	0,862	0,799	0,739	0,663	0,545	0,443	0,333	0,269
KOH	_	_	_	_	_	0,824	0,798	0,76	0,732	0,756	0,888	1,081
LiCl	0,963	0,948	0,921	0,895	0,865	0,819	0,79	0,757	0,739	0,774	0,921	1,156
$MgCl_2$	-	-	-	-	-	-	0,529	0,489	0,481	0,57	1,053	2,32
$MgSO_4$	-	-	-	-	-	-	0,15	0,108	0,068	0,049	0,042	0,049
NH ₄ Cl	-	-	0,924	0,896	0,862	0,808	0,77	0,718	0,649	0,603	0,57	0,561
NH ₄ NO ₃	-	-	0,925	0,897	0,86	0,799	0,74	0,677	0,582	0,504	0,419	0,368
NaBr	0,97	0,96	0,94	0,91	0,89	0,85	0,782	0,741	0,697	0,687	0,731	0,812
NaCl	0,965	0,952	0,928	0,903	0,872	0,822	0,778	0,735	0,681	0,657	0,668	0,714
NaH ₂ PO ₄	-	-	-	-	-	-	0,744	0,675	0,563	0,468	0,371	0,32
NaI	-	-	-	-	-	-	0,787	0,751	0,723	0,736	0,82	0,963
NaNO ₃	0,966	0,953	0,929	0,905	0,873	0,821	0,762	0,703	0,617	0,548	0,478	0,437
NaOH	-	-	-	0,905	0,871	0,818	0,766	0,727	0,69	0,678	0,709	0,784
Na_2SO_4	0,887	0,847	0,778	0,714	0,642	0,536	0,445	0,365	0,266	0,201	0,152	0,137
NiSO ₄	-	-	-	-	-	-	0,15	0,105	0,063	0,042	0,034	-
SnCl ₂	0,809	0,716	0,624	0,512	0,398	0,283	0,233	-	-	-	-	-
ZnCl ₂	0,88	0,84	0,77	0,71	0,64	0,56	0,515	0,462	0,394	0,339	0,289	0,287
ZnSO ₄	0,7	0,608	0,477	0,387	0,298	0,202	0,15	0,104	0,063	0,043	0,035	0,041
HCOONa	-	-	-	-	-	-	0,778	0,734	0,685	0,661	0,658	0,678
CH ₃ COONa	-	-	-	-	-	-	0,791	0,757	0,735	0,757	0,851	0,982

Таблица 3 Константы диссоциации слабых кислот и оснований в водных растворах при 25 $^{0}\mathrm{C}$

Кислота К рК					
Кислота		рК			
Бензойная С ₇ Н ₆ О ₂	6,3·10 ⁻⁵	4,201			
Борная Н ₃ ВО ₃	$(1) 5,83 \cdot 10^{-10}$	9,234			
	$(2) 1.8 \cdot 10^{-13}$	12,745			
	$(3) 1,6.10^{-14}$	13,8			
Гидрохинон С ₆ Н ₆ О ₂	$(1) 4,5 \cdot 10^{-11}$	10,347			
Гликолевая $C_2H_4O_3$	1,48·10 ⁻⁴	3,831			
Γ лицин $C_2H_5O_2N$	$(1) 4,47 \cdot 10^{-3}$	2,35			
Дихлоруксусная $C_2H_2O_2Cl_2$	3,32·10 ⁻²	1,479			
Изомасляная С ₄ Н ₈ О ₂	1,42·10 ⁻⁵	4,848			
Каприловая $C_8H_{16}O_2$	1,28·10 ⁻⁵	4,894			
Лимонная $C_6H_8O_7$	$(1) 7,45 \cdot 10^{-4}$	3,128			
	$(2) 1,73 \cdot 10^{-5}$	4,761			
	$(3) 4,02 \cdot 10^{-6}$	5,396			
Малеиновая С ₄ Н ₄ О ₄	$(1) 1,42 \cdot 10^{-2}$	1,848			
	(2) 8,57·10 ⁻⁷	6,067			
Малоновая С ₃ Н ₄ О ₄	$(1) 1,4\cdot 10^{-3}$	2,855			
	$(2) 2,01 \cdot 10^{-6}$	5,696			
Масляная C ₄ H ₈ O ₂	1,51·10 ⁻⁵	4,82			
Молочная С ₃ Н ₆ О ₃	1,37·10 ⁻⁴	3,863			
Муравьиная CH ₂ O ₂	1,772·10 ⁻⁴	3,752			
Пропионовая С ₃ Н ₆ О ₂	1,34·10 ⁻⁵	4,874			
Сероводородная H ₂ S	$(1) 1,1\cdot 10^{-7}$	6,96			
	$(2) 3,63 \cdot 10^{-12}$	11,44			
Угольная H ₂ CO ₃	$(1) 4,45 \cdot 10^{-7}$	6,352			
	$(2) 4,69 \cdot 10^{-11}$	10,329			
Уксусная С2Н4О2	1,754·10 ⁻⁵	4,756			
Фенол С ₆ Н ₆ О	$1,01\cdot10^{-10}$	9,998			
Фосфорная H ₃ PO ₄	$(1) 7,11\cdot10^{-3}$	2,148			
	$(2) 6,34 \cdot 10^{-8}$	7,198			
	$(3) 1,26 \cdot 10^{-12}$	11,9			
Хлоруксусная C ₂ H ₃ O ₂ Cl	1,36·10 ⁻³	2,865			
Щавелевая C ₂ H ₂ O ₄	$(1) 6,5 \cdot 10^{-2}$	1,187			
	$(2) 5,18 \cdot 10^{-5}$	4,296			
Янтарная C ₄ H ₆ O ₄	$(1) 6,21 \cdot 10^{-5}$	4,207			
	$(2) 2,31 \cdot 10^{-6}$	5,636			
Основание	К	рК			
Анилин C₀H7N·H2O	3,82·10 ⁻¹⁰	9,418			
Гидразин N_2H_4 · H_2O	$1,7\cdot10^{-6}$	5,77			
Гидроксид аммония NH ₄ OH	1,77·10 ⁻⁵	4,752			
Диэтиламин $C_4H_{11}N\cdot H_2O$	9,6·10 ⁻⁴	3,018			
Пиридин $C_3H_5N\cdot H_2O$	1,71·10 ⁻⁹	8,767			
Пропиламин С ₃ H ₉ N·H ₂ O	5,62·10 ⁻⁴	3,256			
Этаноламин $C_2H_7ON\cdot H_2O$	$3,0.10^{-5}$	4,523			
Этиламин $C_2H_7N\cdot H_2O$	3,18·10 ⁻⁴	3,498			
OTHUMANINI O/11/14 11/O	5,1010	5,770			

Таблица 4 Произведение растворимости при 25 $^{0}\mathrm{C}$

Твердая фаза	ПР	Твердая фаза	ПР	Твердая фаза	ПР
AgBr	$4.8 \cdot 10^{-13}$	$Ca(OH)_2$	$6,1\cdot10^{-6}$	Ni(OH) ₂	1,2.10-16
AgCl	$1,73 \cdot 10^{-10}$	$CaSO_4$	$1,7\cdot10^{-5}$	PbCl ₂	$1,6\cdot10^{-5}$
AgCN	$1,6\cdot10^{-14}$	CuC1	$3,2\cdot10^{-7}$	PbI_2	8,2.10-9
ĀgI	$8,1\cdot10^{-17}$	CuI	$1,1\cdot 10^{-12}$	$Pb(OH)_2$	$5,1\cdot10^{-16}$
Ag_2SO_4	$1,24\cdot10^{-5}$	CuS	$3,5\cdot10^{-38}$	$PbSO_4$	$1,3\cdot10^{-8}$
Ag_2S	$4,23\cdot10^{-50}$	Cu_2S	$2 \cdot 10^{-47}$	PbS	$6,2\cdot10^{-28}$
$BaSO_4$	$1,0.10^{-10}$	$Fe(OH)_2$	$1,6\cdot10^{-15}$	ZnS	$1,9\cdot10^{-22}$
CaCO ₃	$3,7\cdot10^{-9}$	Hg_2Cl_2	$1,2\cdot 10^{-18}$		
CaHPO ₄	$1,4\cdot10^{-6}$	Hg_2SO_4	$6,4\cdot10^{-7}$		

Таблица 5 Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25 $^{0}\mathrm{C}$

_		
Электрод	Реакция	φ ⁰ , B
	Электроды, обратимые относительно	
	катиона	
Mn ²⁺ , Mn	$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$	-1,180
Cr ²⁺ , Cr	$Cr^{2+} + 2e \rightarrow Cr$	-0,913
Zn^{2+} , Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,763
Cr ³⁺ , Cr	$Cr^{3+} + 3e \rightarrow Cr$	-0,744
Fe ²⁺ , Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0,440
Cd^{2+} , Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$	-0,403
$\operatorname{Co}^{2+}_{2}$, Co	$Co^{2+} + 2e \rightarrow Co$	-0,277
Ni ²⁺ , Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0,250
Fe ³⁺ , Fe	$Fe^{3+} + 3e \rightarrow Fe$	-0,036
Cu ²⁺ , Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	+0,337
Cu ⁺ , Cu	$Cu^+ + e \rightarrow Cu$	+0,521
Hg_2^{2+}, Hg	$\frac{1}{2}$ Hg ₂ ²⁺ + e \rightarrow Hg	+0,798
Ag^+, Ag	$Ag^{+} + e \rightarrow Ag$	+0,799
Hg^{2+}, Hg	$\begin{array}{c} Ag & F \leftarrow Ag \\ Hg^{2+} + 2e \rightarrow Hg \end{array}$	+0,854
Au ³⁺ , Au	$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	+1,498
	Аи + 3€ → Аи Газовые электроды	
H_2 , OH^-	2 $H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0,828
H^+, H_2	$H^{+} + e \rightarrow \frac{1}{2} H_{2}$	0,000
Cl ₂ , Cl ⁻	$\begin{array}{c} 11 + e \rightarrow 72 \Pi_2 \\ \frac{1}{2} \operatorname{Cl}_2 + e \rightarrow \operatorname{Cl}^2 \end{array}$	+1,360
	Электроды второго рода	
Zn, ZnS, S ²⁻	$ZnS + 2e \rightarrow Zn + S^{2}$	-1,405
Cd, CdS, S ²⁻	$CdS + 2e \rightarrow Cd + S^{2}$	-1,175
Pb, PbS, S^{2-}	$PbS + 2e \rightarrow Pb + S^{2}$	-0,930
Cu, Cu_2S, S^{2-}	$Cu2S + 2e \rightarrow 2Cu + S2$	-0,890
Ag, Ag_2S, S^{2-}	$\begin{array}{c} \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Cu} + \text{S} \\ \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{S}^2 \end{array}$	-0,660
Pb, PbSO ₄ , SO ₄ ²⁻	$PbSO_4 + 2e \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0,359
Cu, CuCl, Cl	$CuCl + e \rightarrow Cu + Cl$	+0,137
Ag, AgCl, Cl	$AgCl + e \rightarrow Cu + Cl$ $AgCl + e \rightarrow Ag + Cl$	+0,222
Hg, Hg ₂ Cl ₂ , Cl ⁻	$AgC1 + e \rightarrow Ag + C1$ $\frac{1}{2} Hg_2C1_2 + e \rightarrow Hg + C1$	+0,268*
		ĺ
	*Потенциалы каломельных электродов, В	+0,2415
	Hg, Hg ₂ Cl ₂ , KCl, насыщенный	+0,2812
	Hg, Hg ₂ Cl ₂ , KCl, 1,0 M	+0,3341
	Hg, Hg ₂ Cl ₂ , KCl, 0,1 M	, -

Окончание табл. 5

Электрод	Реакция	φ^0 , B
Hg, Hg ₂ SO ₄ , SO ₄ ²⁻	$Hg_2SO_4 + 2e \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,615
Ag, Ag2SO4, SO42-	$Ag_2SO_4 + 2e \rightarrow 2Ag + SO_4^{2-}$	+0,654
	Окислительно-восстановительные	
	электроды	
$Cr^{3+}, Cr^{2+} (Pt)$	$Cr^{3+} + e \rightarrow Cr^{2+}$	-0,408
$V^{3+}, V^{2+}(Pt)$	$V^{3+} + e \rightarrow V^{2+}$	-0,255
$V^{3+}, V^{2+}(Pt)$ Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ (Pt)	$\operatorname{Sn}^{4+} + 2e \to \operatorname{Sn}^{2+}$	+0,150
Cu^{2+} , Cu^{+} (Pt)	$Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^{+}$	+0,153
$Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4+}(Pt)$	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	+0,360
$H^{+}, C_{6}H_{4}O_{2},$		
$C_6H_4(OH)_2$ (Pt)	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 3e \rightarrow C_6H_4(OH)_2$	+0,699
Fe^{3+}, Fe^{2+} (Pt)	$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	+0,771
H^+ , Mn^{2+} , MnO_2 (Pt)	$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,230
$Tl^{3+}, Tl^{+} (Pt)$	$Tl^{3+} + 2e \rightarrow Tl^{+}$	+1,250
$H^+, Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}$ (Pt)	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,330
H^{+} , MnO ₄ , Mn ²⁺ (Pt)	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,510
$Ce^{4+}, Ce^{3+}(Pt)$	$Ce^{4+} + e \rightarrow Ce^{3+}$	+1,610
H^+ , MnO_4 , MnO_2 (Pt)	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	+1,695
$Co^{3+}, Co^{2+}(Pt)$	$Co^{3+} + e \rightarrow Co^{2+}$	+1,810



В.Т. Брунов

В.В. Свиридов

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ (ЧАСТЬ 3)