

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра физической, органической химии и нанодисперсных технологий

В.Т. Брунов

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ,
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА,
ЭЛЕКТРОХИМИЯ И КИНЕТИКА
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Методические указания
по решению контрольных заданий
для студентов заочного факультета
специальностей 280202, 240502, 261201
инженерно-экологического факультета
(контрольные работы № 1, 3)
Направление 240100 «Химическая технология и биотехнология»

Екатеринбург
2008

Печатается по рекомендации методической комиссии инженерно-экологического факультета.

Протокол № 3 от 24 ноября 2007г.

Рецензент доцент кафедры О и НХ, канд. хим. наук А.С. Михалев

Редактор Е.Л. Михайлова

Оператор А.А. Сидорова

Подписано в печать 10.09.08

Плоская печать

Заказ №

Формат 60×84 1/16

Печ. л. 1,86

Поз. 50

Тираж 100 экз

Цена 6 руб. 20 коп.

Редакционно-издательский отдел УГЛТУ

Отдел оперативной полиграфии УГЛТУ

Методические указания изданы для оказания помощи студентам заочного факультета при решении контрольных заданий по разделам «Молекулярные спектры», «Химическая термодинамика» (контрольная работа №1) и «Электрохимия», «Химическая кинетика» (контрольная работа №3).

Физическая химия – наука о закономерностях химических процессов и физических явлений. Таким образом, физическая химия изучает химические процессы в неразрывной связи с сопровождающими их физическими явлениями. Знание физической химии дает инженеру ключ к пониманию механизма химических процессов и, следовательно, к сознательному регулированию их и выбору условий, наиболее благоприятных для проведения этих процессов, к созданию новых технологических процессов и совершенствованию существующих.

Данные методические указания ни в коей мере не могут заменить учебников, задачников и общих методических указаний по физической химии.

Данные методические указания призваны помочь студенту самостоятельно выполнить первую контрольную работу по разделам «Молекулярные спектры» и «Основы химической термодинамики» (контрольная работа №1) и «Электрохимия» и «Химическая кинетика и катализ» (контрольная работа №3).

Вариант каждого номера задачи выбирается по двум последним цифрам шифра, написанного на студенческом билете и в зачетной книжке, и числу вариантов данной задачи. Если последние две цифры шифра меньше или равны числу вариантов задачи, нужно решить задачу, номер варианта которой равен последним двум цифрам шифра. Например, если последние цифры шифра 20, то студентом выполняется задача 20-го варианта. В том случае, когда последние две цифры больше числа вариантов задачи, решается задача, номер варианта которой равен остатку от деления последних двух цифр шифра на число вариантов задач. Например, если последние

цифры шифра 48, число вариантов 20. то студентом выполняется задача 8-го варианта. Если последние две цифры делятся без остатка на число вариантов данной задачи, решается задача по последнему варианту. Например, если последние две цифры 75, а число вариантов 25, выполняется задача 25-го варианта.

Контрольная работа №1

Задача 1

По данным вращательных спектров были определены разности волновых чисел соседних полос поглощения или вращательных линий комбинационного рассеяния. Следует рассчитать момент инерции и межъядерное расстояние для молекулы А (табл.1).

Таблица 1

Вариант	А	$\Delta\omega \cdot 10^{-2}, \text{м}^{-1}$	Вариант	А	$\Delta\omega \cdot 10^{-2}, \text{м}^{-1}$
1	H - H	121,6	11	I - I	0,075
2	N - N	4,02	12	H - F	41,88
3	O - O	2,9	13	D - F	31,4
4	F - F	2,16	14	H - ³⁵ Cl	20,88
5	Na - Na	0,31	15	H - ³⁷ Cl	20,85
6	P - P	0,606	16	D - Cl	10,7
7	S - S	0,59	17	H - Br	16,71
8	Cl - Cl	0,49	18	D - Br	8,46
9	K - K	0,112	19	H - I	12,84
10	Br - Br	0,162	20	D - I	6,42

Прежде чем приступить к решению задачи, необходимо внимательно ознакомиться с теоретическим материалом, изложенным в [1, 45-49], [3, с. 47-49], [7, с.22-25], [9, с.150-156].

Момент инерции молекулы можно определить из уравнения

$$I = \frac{h}{8\pi^2 c B},$$

где h - постоянная Планка, равная $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;

c – скорость света, равная $3 \cdot 10^8$ м/с;

B – вращательная постоянная, которую можно определить из уравнения $\Delta\omega = 2B(j+1)$,

где $\Delta\omega$ - разность волновых чисел соседних полос поглощения;

j – вращательное квантовое число (принять $j = 1$).

Межъядерное расстояние в молекуле можно определить из соотношения $I = mr^2$,

где I – момент инерции, кг·м²;

r – межъядерное расстояние, м;

μ - приведенная масса, кг, ее можно рассчитать по уравнению

$$\mu = \frac{A_1 A_2}{A_1 + A_2} \frac{m_C}{12},$$

где A_1 и A_2 – атомные массы;

m_C - масса атома углерода, кг;

$$\frac{m_C}{12} = 1,6604 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Задача 2

По собственным волновым числам атомов в молекуле и коэффициентам ангармоничности x_e (табл.2):

Таблица 2

Вариант	Связь	$\omega_e \cdot 10^{-2},$ m^{-1}	$x_e \omega_e \cdot 10^{-2},$ m^{-1}	Вариант	Связь	$\omega_e \cdot 10^{-2},$ m^{-1}	$x_e \omega_e \cdot 10^{-1},$ m^{-1}
1	H - H	4395,2	117,99	11	B - Cl	839,1	5,11
2	Br - I	267,4	0,78	12	B - N	1514,6	12,3
3	H - Cl	2989,7	52,05	13	B - O	1885,4	11,69
4	H - Br	2649,7	45,21	14	C - N	2068,8	13,18
5	H - I	2309,5	39,73	15	C - O	2170,2	13,46
6	H - B	3266,0	49,0	16	Si - N	1151,7	6,56
7	Na - Na	159,2	0,726	17	Si - F	852,0	4,7
8	K - K	92,6	0,354	18	N - N	2359,6	14,46
9	Ca - F	586,7	2,86	19	N - O	1904,0	13,97
10	B - F	1400,6	1,12	20	N - S	1220,0	7,75

1) определить длину волны λ , волновое число ω и частоту максимумов поглощения, соответствующих переходам $v' \rightarrow v''$ с $v' = 0$ на $v'' = 1$ и на $v'' = v_{\text{макс}}$ при неизменном электронном состоянии (v - колебательное квантовое число);

2) установить, в каком участке спектра (инфракрасном, видимом или ультрафиолетовом) расположены полосы поглощения, соответствующие этим переходам;

3) определить энергию связи (Дж/моль) по спектральным данным;

4) рассчитать $E_{\text{кол}}$ на десяти первых колебательных квантовых уровнях;

5) построить график $E_{\text{кол}} = f(v)$;

6) определить долю молекул, находящихся на десяти первых колебательных квантовых уровнях, при $T=1000\text{K}$.

Прежде всего необходимо внимательно изучить материал, изложенный в литературе [1, с.49-57], [2, с.49-54], [6, с.33-41], [8, с.156-169].

1. Длина волны λ , частота ν и волновое число ω связаны следующими соотношениями: $\lambda = \frac{1}{\omega}$, $\nu = \frac{c}{\lambda}$, где c – скорость света, равная $3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$.

Переход с нулевого колебательного уровня на первый в колебательном спектре называют основным тоном и записывается он в следующем виде:

$$\omega = \omega_e (1 - 2x_e),$$

где ω_e - собственное волновое число;

x_e - коэффициент ангармоничности.

Волновое число, соответствующее переходу с нулевого колебательного уровня на максимальный, равно: $\omega = \frac{\varepsilon_{\text{max}} - \varepsilon_0}{hc}$,

где ε_{max} и ε_0 - энергия колебательного движения соответственно на максимальном и на нулевом колебательном уровнях;

h - постоянная Планка, равная $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Энергия колебательного движения рассчитывается по уравнению

$$E_{КОЛ} = hc\omega_e(v + \frac{1}{2}) - hc\omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2.$$

Энергию химической связи (Дж/моль) можно определить по уравнению $\varepsilon_{х.с} = \frac{hc\omega_e N_a}{4x_e} (1 - x_e)^2$.

Для определения участка спектра, в котором расположены полосы поглощения, соответствующие различным переходам, следует руководствоваться табл. 3.

Таблица 3

Область спектра	Диапазон длин волн λ , см	Волновое число ω , см ⁻¹
Микроволновая	10 – 10 ⁻¹	10 ⁻¹ - 10
ИК дальняя	10 ⁻¹ - 5·10 ⁻³	10 - 200
ИК средняя	5·10 ⁻³ - 2·10 ⁻⁴	200 - 5000
ИК ближняя	2·10 ⁻⁴ – 0,76·10 ⁻⁴	5000 - 13000
Видимая	0,76·10 ⁻⁴ – 0,4·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁴ – 2,5·10 ⁴
УФ ближняя	0,4·10 ⁻⁴ – 0,2·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁴ - 5·10 ⁴
УФ дальняя	0,2·10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁶	5·10 ⁴ - 10 ⁶

Задача 3

Вычислить стандартную теплоту образования соединения из простых веществ, если известна его теплота сгорания (табл.4) при $T = 298K$ и давлении $1,0133 \cdot 10^5 Pa$. Принять, что продукты сгорания – оксиды $CO_{2(г)}$, $H_2O_{(ж)}$ и N_2 . Теплоты образования $CO_{2(г)}$ и $H_2O_{(ж)}$ равны соответственно $\Delta H_{298,обр.CO_{2(г)}}^0 = -393,51 \text{ Дж/моль}$; $\Delta H_{298,обр.H_2O_{(ж)}}^0 = -285,83 \text{ Дж/моль}$.

При решении задачи необходимо изучить материал, изложенный в [1, с.119-126], [2, с.252-264], [3, с.67-71], [4, с.56-62], [9, с.220-227], [11, с.32-42], [12, с.68-73], [7, с.42-60], [13, с.21-23].

Таблица 4

Ва- риант	Вещество	$\Delta H_{сгор} \cdot 10^{-3}$, Дж/моль	Ва- риант	Вещество	$\Delta H_{сгор} \cdot 10^{-3}$, Дж/моль
1	$CH_4N_2O_{(m)}$ мочевина	-632,20	13	$C_4H_{10(z)}$ бутан	-2877,13
2	$CH_3NO_{2(ж)}$ нитрометан	-708,77	14	$C_5H_{12}O_{(ж)}$ 1 – пентанол	-3320,84
3	$C_2H_5NO_{2(ж)}$ гликокол	-981,85	15	$C_6H_6O_{(m)}$ фенол	-3063,52
4	$C_2H_6O_{2(ж)}$ этиленгликоль	-1180,32	16	$C_6H_6O_{2(m)}$ гидрохинон	-2860,60
5	$C_3H_8O_{3(ж)}$ глицерин	-1661,05	17	$C_6H_7N_{(ж)}$ анилин	-3396,20
6	$C_2H_7N_{(z)}$ диметиламин	-1768,59	18	$C_7H_6O_{2(m)}$ бензойная кислота	-3229,02
7	$C_3H_6O_{(ж)}$ ацетон	-1785,73	19	$C_5H_5N_{(ж)}$ пиридин	-2755,16
8	$C_4H_{6(z)}$ бутадиен – 1,2	-2595,65	20	$C_5H_{10}O_{2(ж)}$ кислота валериановая	-2853,86
9	$C_3H_3N_{(z)}$ акрилонитрил	-1945,699	21	$C_7H_{8(ж)}$ толуол	-3910,28
10	$C_3H_8O_{(ж)}$ 1 – пропанол	-2010,41	22	$C_8H_{18(ж)}$ октан	-5470,58
11	$CH_2O_{(z)}$ формальдегид	-561,07	23	$CH_3O_2N_{(ж)}$ нитрометан	-708,77
12	$C_4H_8O_2$ этилацетат	-2246,39	24	$C_2H_7N_{(z)}$ диметиламин	-1768,59

Для решения задачи необходимо воспользоваться законом Гесса. В задаче даны три уравнения с известными тепловыми эффектами: теплоты образования углекислого газа и жидкой воды, а также теплоты сгорания заданного вещества. Путем комбинации этих термохимических уравнений

необходимо получить искомое термохимическое уравнение реакции образования данного вещества. Под теплотой образования понимается теплота, которая выделяется или поглощается при образовании одного моля соединения из простых веществ при температуре $T=298\text{ К}$ и давлении $P=1\text{ атм}$.

Задача 4

1. Выразить зависимость теплового эффекта реакции (табл. 5) от температуры, если известны тепловой эффект этой реакции при $T=298\text{ К}$ и уравнение $C_p = \varphi(T)$.

Таблица 5

Вариант	Реакция	T, К
1	2	3
1	$2H_2 + CO = CH_3OH_{(г)}$	800
2	$4HCl + O_2 = 2H_2O_{(г)} + 2Cl_2$	750
3	$\beta - NH_4Cl = NH_3 + HCl$	455
4	$2N_2 + 6H_2O_{(г)} = 4NH_3 + 3O_2$	1300
5	$4NO + 6H_2O_{(г)} = 4NH_3 + 5O_2$	1000
6	$2NO_2 = 2NO + O_2$	700
7	$N_2O_4 = 2NO_2$	400
8	$Mg(OH)_2 = MgO + H_2O_{(г)}$	500
9	$CaCO_3 = CaO + CO_2$	1000
10	$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O_{(г)}$	500
11	$\frac{1}{2}S_{2(г)} + 2H_2O_{(г)} = SO_2 + 2H_2$	1000
12	$\frac{1}{2}S_{2(г)} + 2CO_2 = SO_2 + 2CO$	900
13	$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$	700
14	$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_{2(г)}$	400
15	$CO + 3H_2 = CH_4 + H_{2(г)}$	1000
16	$2CO + SO_2 = \frac{1}{2}S_{2(г)} + 2CO_2$	900

1	2	3
17	$CO + Cl_2 = COCl_2$	400
18	$CO_2 + H_2 = CO + H_2O_{(г)}$	1200
19	$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O_{(г)}$	1000
20	$2CO_2 = 2CO + O_2$	700
21	$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$	900
22	$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$	400
23	$C_2H_5OH_{(г)} = C_2H_4 + H_2O_{(г)}$	400
24	$CH_3CHO_{(г)} + H_2 = C_2H_5OH_{(г)}$	500
25	$C_6H_{6(г)} + 3H_2 = C_6H_{12(г)}$	600

2. Вычислить тепловой эффект реакции при температуре T и определить, насколько при этой температуре отличаются ΔH и ΔU (тепловой эффект реакции при постоянном давлении от теплового эффекта при постоянном объеме).

При решении этой задачи необходимо изучить материал, изложенный в [1, с. 126-132], [2, с.264-268], [3, с.78-81], [7, с. 42-55], [8], [9, с.227-234], [12, с.67-78].

После изучения рекомендуемого материала решение задачи не должно вызвать затруднений. Необходимо только отметить связь между ΔH и ΔU . Согласно первому закону термодинамики $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$. Запишем уравнение Клаузиуса-Клапейрона для идеального газа $pV = nRT$ или $p\Delta V = \Delta nRT$. Таким образом, первый закон термодинамики можно записать в следующем виде: $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$. Отсюда $\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$, где Δn - разность стехиометрических коэффициентов продуктов реакции и исходных веществ (только газообразных участников реакции), $\Delta n = \sum n_{i, \text{прод.}} - \sum n_{i, \text{исх.}}$.

Задача 5

1. Найти изменение энтропии g кг вещества при нагревании (охлаждении) в интервале температур от T_1 до T_2 , если известны температуры плавления и кипения, средние теплоемкости, теплоты плавления и испарения (табл. 6).

Таблица 6

Вариант	Вещество	g, кг	T_1, K	T_2, K	Плавление		Испарение		Удельная теплоемкость Дж/(кг·K)		
					$T_{пл}, K$	$\Delta H_{пл} \cdot 10^{-3}, Дж/моль$	$T_{нтк}, K$	$\Delta H_{исп} \cdot 10^{-3}, Дж/моль$	$C_p^T \cdot 10^{-3}$	$C_{ж}^T \cdot 10^{-3}$	$C_2^T \cdot 10^{-3}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Br	20	240	350	265,9	10,551	332,2	20,733	0,674	0,461	0,225
2	H ₂ O	27	260	400	273,2	6,138	373,2	45,069	0,570	4,187	1,919
3	Hg	50	220	650	234,3	2,332	620,2	63,642	0,137	0,139	0,104
4	CCl ₄	15	250,3	370	250,3	2,512	349,9	30,021	–	0,846	0,543
5	HCOOH	20	260	400	281,5	12,687	373,7	23,112	1,620	2,135	1,058
6	CH ₃ OH	25	175,3	400	175,3	3,170	337,9	35,296	–	2,512	1,371
7	CH ₃ COOH	30	260	430	289,8	11,724	391,4	24,410	2,039	2,057	1,197
8	CHCl ₃	20	209,7	350	209,7	9,211	334,4	29,323	–	0,963	0,545
9	(CH ₃) ₂ CO	25	160	350	178,6	5,719	329,2	31,886	2,261	2,177	1,129
10	(C ₂ H ₅) ₂ O	20	140	350	156,9	7,537	307,2	26,713	1,256	2,215	1,934
11	H-C ₃ H ₁₂	40	143,5	330	143,5	8,421	309,3	25,813	–	2,261	1,667
12	C ₆ H ₆	25	260	400	278,7	9,836	353,3	30,774	1,468	1,842	1,046
13	H-C ₆ H ₁₄	30	177,8	350	177,8	13,038	341,9	28,890	–	2,248	1,162
14	C ₆ H ₅ CH ₃	50	160	400	178,2	6,624	383,8	33,538	0,921	1,884	1,281
15	C ₆ H ₁₂	40	260	400	279,7	2,679	354,2	30,733	1,507	1,842	1,233
16	C ₁₀ H ₈	50	300	550	353,5	19,302	491,2	43,541	1,612	2,094	1,023
17	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	25	286,5	450	286,5	17,125	411,4	36,691	–	1,964	1,891
18	C ₈ H ₁₀	30	277,9	450	277,9	11,282	419,2	36,720	–	1,717	1,226

2. Вычислить изменения энтропии, энергии Гиббса, энергии Гельмгольца, внутренней энергии, энтальпии и работу расширения, если 1 моль вещества, пары которого подчиняются законам идеальных газов, перехо-

дит при нормальной температуре кипения из жидкого в парообразное состояние.

Перед решением задач необходимо изучить теоретический материал, изложенный в [1, с.132-139], [4, с.91-102], [7, с.69-88], [8], [13, с.48-51].

1. Общее изменение энтропии определяется как сумма изменений энтропии при нагревании (охлаждении) и фазовых превращений.

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5,$$

где ΔS_1 - изменение энтропии при нагревании от температуры T_1 до температуры плавления;

ΔS_2 - изменение энтропии при плавлении;

ΔS_3 - изменение энтропии при нагревании от температуры плавления до температуры кипения;

ΔS_4 - изменение энтропии при испарении;

ΔS_5 - изменение энтропии при нагревании от температуры кипения до температуры T_2 .

2. При ответе на второй вопрос необходимо вспомнить основные определительные соотношения термодинамических функций:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V,$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T},$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

Для идеального газа работу расширения можно представить как $W = p\Delta V$. Уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева-

Клапейрона) $pV = RT$. Следовательно, работу можно представить как $W = RT$.

Контрольная работа № 3

Задача 1

На основании приведенных в табл. 7 данных о свойствах водных растворов вещества А выполнить следующие задания.

1. Построить график зависимости удельной и эквивалентной электрических проводимостей от разведения.

2. Проверить, подчиняется ли водный раствор вещества А закону разведения Оствальда.

3. Если раствор вещества является раствором слабой кислоты или слабого основания, определить, при какой концентрации степень диссоциации вещества в растворе равна 0,1 и чему равно рН данного раствора.

4. Если раствор является сильной кислотой или основанием, вычислить его рН при $c = 0,1$ моль/л.

5. Для слабого электролита вычислить константу диссоциации $K_{\text{дис}}$ и эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении.

6. Для сильного электролита на основании зависимости эквивалентной электропроводности от \sqrt{c} , которая дается уравнением Кольрауша $\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{c}$, рассчитать графическим методом эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении и постоянную уравнения.

Перед решением задачи необходимо изучить материал, изложенный в [2, с. 516-559], [3, с.225-247], [7, с.291-304], [10, с. 6-10, 37-49], [11, с.146-175], [12, с.201-227].

2. Закон разведения Оствальда $K_{\text{дис}} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$ справедлив только для растворов слабых электролитов, следовательно, константы диссоциации, рассчитанные для растворов различной концентрации, должны быть одинако-

выми или близкими. Таким образом, константа диссоциации слабого электролита не зависит от концентрации электролита. Для сильных электролитов эта зависимость не выполняется.

3. pH раствора определяется как отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода $pH = -\lg a_{H^+}$. Но слабые электролиты диссоциируют слабо, т.е. концентрация ионов водорода в растворе слабого электролита мала и ее можно приравнять активности ионов водорода. В этом случае можно записать $pH = -\lg c_{H^+}$.

В качестве примера рассмотрим диссоциацию слабой кислоты в общем виде.



Запишем константу диссоциации:

$$K_{\text{дис}} = \frac{c_{H^+} c_{A^-}}{c_{HA}}$$

Согласно уравнению реакции $c_{H^+} = c_{A^-}$, поэтому константу диссоциации можно записать

$$K_{\text{дис}} = \frac{c_{H^+}^2}{c_{HA}}$$

Решим это уравнение относительно концентрации ионов водорода:

$$c_{H^+} = \sqrt{K_{\text{дис}} \cdot c_{HA}}$$

Рассмотрим диссоциацию слабого основания:



$$\text{Константа диссоциации } K_{\text{дис}} = \frac{c_{B^+} c_{OH^-}}{c_{BOH}}$$

Согласно уравнению реакции $c_{B^+} = c_{OH^-}$, и тогда константа диссоциации запишется $K_{\text{дис}} = \frac{c_{OH^-}^2}{c_{BOH}}$.

Связь между концентрациями ионов водорода и гидроксила устанавливается через ионное произведение воды:

$$K_{H_2O} = c_{H^+} \cdot c_{OH^-},$$

$$\text{отсюда } c_{OH^-} = \frac{K_{H_2O}}{c_{H^+}}.$$

Подставим это уравнение в выражение константы диссоциации:

$$K_{дис} = \frac{K_{H_2O}^2}{c_{H^+}^2 \cdot c_{ВОН}}, \text{ отсюда } c_{H^+} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}^2}{K_{дис} \cdot c_{ВОН}}}.$$

4. Для определения рН необходимо определить активность ионов водорода. Активность отдельных ионов не определяется, определяется средняя ионная активность:

$$a_{\pm} = c g_{\pm} \sqrt[n_+^{n^+} n_-^{n^-}],$$

где ν_+ и ν_- - число катионов и анионов, на которое распадается молекула электролита;

$$\nu = \nu^+ + \nu^-$$

6. Уравнение $\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{c}$ представляет собой прямую в координатах $\lambda = f(c)$. Угловым коэффициентом (тангенсом угла наклона) равен постоянной a , а экстраполируя прямую до $c = 0$, определяют вторую константу λ_{∞} .

Таблица 7

Вариант	Раствор электролита	Т, К	$\lambda_+^0 \cdot 10^4$, $\text{Ом}^{-1}\text{м}^2\text{моль}^{-1}$	$\lambda_-^0 \cdot 10^4$, $\text{Ом}^{-1}\text{м}^2\text{моль}^{-1}$	Параметры	Зависимость удельного сопротивления r , Ом·м, электролита от концентрации c , моль/л, при заданной температуре						
						7	8	9	10	11	12	13
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	<i>HF</i>	298	349,8	55,4	c	0,1	0,05	0,03	0,01	0,005	0,003	0,001
					r	3,53	4,50	6,36	11,7	16,2	21,90	45,10
2	<i>HCl</i>	298	349,8	76,35	c	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001
					r	0,256	0,501	1,23	2,43	4,82	11,9	23,7
3	<i>HI</i>	298	349,8	76,8	c	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001
					r	0,254	0,50	1,22	2,43	4,82	11,9	23,8
4	<i>HCN</i>	298	349,8	78	c	0,1	0,05	0,03	0,01	0,005	0,003	0,001
					$r \cdot 10^{-3}$	3,10	4,37	5,84	10,1	14,3	18,3	30,9
5	<i>HNO₂</i>	298	349,8	72	c	0,1	0,05	0,03	0,01	0,005	0,003	0,001
					r	4,32	5,7	7,5	13,4	20,4	26,8	10,0
6	<i>HNO₃</i>	298	349,8	71,46	c	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001
					r	0,261	0,514	1,245	2,47	4,9	12,1	24,2
7	<i>HOCl</i>	298	349,8	5,0	c	0,1	0,05	0,03	0,01	0,005	0,003	0,001
					r	9,27	13,9	18,1	31,2	45,6	55,6	100,0
8	<i>HIO₃</i>	298	349,8	41,0	c	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001
					r	0,36	0,645	1,455	2,78	5,31	13,2	26,0
9	<i>HCOOH</i>	298	349,8	54,6	c	0,1	0,05	0,03	0,01	0,005	0,003	0,001
					r	6,06	8,91	10,3	18,2	25,9	35,8	68,5
10	<i>CH₃COOH</i>	298	349,8	40,9	c	0,1	0,05	0,03	0,01	0,005	0,003	0,001
					r	19,6	27,6	34,8	61,0	87,0	103,0	185,0
11	<i>(CH₃)₂AsO₂H</i>	298	349,8	31,0	c	0,1	0,05	0,03	0,01	0,005	0,003	0,001
					$r \cdot 10^{-2}$	1,31	1,8	2,35	4,02	5,82	7,96	13,1
12	<i>C₃H₇COOH</i>	298	349,8	32,6	c	0,1	0,05	0,03	0,01	0,005	0,003	0,001
					r	19,8	27,7	36,7	63,7	110,0	132,0	234,0

Окончание табл. 7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
13	C_6H_5OH	298	349,8	33,0	c $r \cdot 10^{-4}$	0,1 0,746	0,05 1,09	0,03 1,45	0,01 2,35	0,005 3,27	0,003 4,14	0,001 7,46
14	$nClC_6H_4COOH$	298	349,8	32	c $r \cdot 10^{-4}$	0,1 0,45	0,05 0,622	0,03 0,833	0,01 1,45	0,005 2,01	0,003 2,56	0,001 4,5
15	C_6H_5COOH	298	349,8	32,3	c r	0,1 3,26	0,05 4,73	0,03 6,2	0,01 10,4	0,005 16,3	0,003 19,3	0,001 34,8
16	C_2H_5COOH	298	349,8	35,8	c r	0,1 22,4	0,05 31,6	0,02 49,87	0,01 71,05	0,005 101,7	0,002 166,2	0,001 235,8
17	C_4H_9COOH	298	349,8	28,8	c r	0,1 20,32	0,05 28,71	0,02 45,23	0,01 63,8	0,005 94,33	0,002 146,74	0,001 213
18	$CH_2ClCOOH$	298	349,8	39,8	c r	0,1 2,33	0,05 3,38	0,02 5,6	0,01 8,36	0,005 12,74	0,002 23,3	0,001 38,3
19	H_2CO_3	298	349,8	44,5	c r	0,1 120,8	0,05 170,2	0,02 269,8	0,01 381	0,005 540	0,002 851	0,001 1208
20	H_2S	298	349,8	65	c r	0,1 229,6	0,05 325,8	0,02 517,3	0,01 730,5	0,005 1048	0,002 1629	0,001 2318

Задача 2

Для окислительно-восстановительного элемента типа $Pt / A, B \parallel C, D / Pt$.

При $T=298K$ по данным, приведенным в справочнике о стандартных электродных потенциалах полуэлементов, написать уравнение и вычислить константу равновесия реакции окисления – восстановления и электродвижущую силу элемента, если активности веществ в растворе равны: a_A, a_B, a_C и a_D (табл.8).

Таблица 8

Вариант	A	B	C	D	a_A	a_B	a_C	a_D
1	$(MnO_4)^-$	Mn^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{2+}	0,10	0,02	0,01	0,01
2	$(MnO_4)^-$	Mn^{2+}	H_3AsO_4	$HAsO_2$	0,005	0,015	0,001	0,03
3	$(MnO_4)^-$	Mn^{2+}	MnO_2	Mn^{2+}	0,009	0,014	0,001	0,07
4	$(MnO_4)^-$	Mn^{2+}	Sn^{4+}	Sn^{2+}	0,02	0,01	0,08	0,15
5	$(MnO_4)^-$	Mn^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{2+}	0,018	0,005	0,1	0,15
6	Fe^{3+}	Fe^{2+}	V^{3+}	V^{2+}	0,005	0,15	0,1	0,001
7	$Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{4-}$	Co^{3+}	Co^{2+}	0,06	0,06	0,04	0,005
8	Cr^{3+}	Cr^{2+}	Tl^{3+}	Tl^+	0,006	0,01	0,08	0,002
9	Co^{3+}	Co^{2+}	$Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{4-}$	0,04	0,009	0,06	0,001
10	Co^{3+}	Co^{2+}	$(MnO_4)^-$	Mn^{2+}	0,1	0,006	0,01	0,007
11	Co^{3+}	Co^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{2+}	0,012	0,01	0,005	0,06
12	Cu^{2+}	Cu^+	UO_2^{2+}	U^{4+}	0,007	0,016	0,002	0,5
13	Cu^{2+}	Cu^+	Sn^{4+}	Sn^{2+}	0,014	0,009	0,002	0,8
14	H_3AsO_4	$HAsO_2$	MnO_2	$(MnO_4)^-$	0,08	0,04	0,02	0,007
15	$(AsO_4)^{3-}$	$HAsO_2$	V^{3+}	V^{2+}	0,15	0,005	0,005	0,01
16	V^{3+}	V^{2+}	Tl^{3+}	Tl^+	0,016	0,007	0,001	0,01
17	Sn^{4+}	Sn^{2+}	$(AsO_4)^{3-}$	$HAsO_2$	0,06	0,008	0,04	0,003
18	Sn^{4+}	Sn^{2+}	Pu^{4+}	Pu^{3+}	0,08	0,06	0,007	0,005
19	Sn^{4+}	Sn^{2+}	Tl^{3+}	Tl^+	0,1	0,05	0,02	0,01

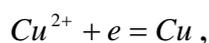
20	Ce^{4+}	Ce^{3+}	Co^{3+}	Co^{2+}	0,08	0,007	0,02	0,005
----	-----------	-----------	-----------	-----------	------	-------	------	-------

Прежде всего необходимо изучить материал, изложенный в [2, с.560-577, 586-589], [3, с.247-265], [7, с.312-328], [8], [10, с.49-74], [11, с.178-197].

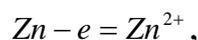
При написании схемы гальванического элемента необходимо помнить правило: слева записывается отрицательный электрод, справа – положительный. В химических гальванических элементах положительным электродом будет тот, потенциал которого выше. Для написания уравнения химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, удобнее всего написать уравнение реакции, протекающей на положительном и отрицательном электродах, и затем их просуммировать. Например, имеется гальванический элемент



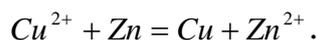
На положительном электроде протекает реакция



на отрицательном электроде



суммарное уравнение реакции



Э.Д.С. элемента можно рассчитать двумя методами.

По первому методу рассчитывают по уравнению Нернста электродный потенциал каждого электрода, а затем рассчитывают разность потенциалов.

По второму методу Э.Д.С. рассчитывают по суммарному уравнению реакции по уравнению Нернста.

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \Pi a_i^{v_i},$$

где E^0 - стандартная Э.Д.С., равная разности стандартных электродных потенциалов;

z - число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе;

$\prod a_i^{v_i}$ - произведение активностей, взятых в степенях соответствующих стехиометрических коэффициентов, взятых с определенными знаками плюс – для появляющихся веществ (находящихся справа от знака равенства) и минус – для исчезающих веществ (находящихся слева от знака равенства).

Например, для реакции $v_1 A_1 + v_2 A_2 = v_3 A_3 + v_4 A_4$

$$\prod a_i^{v_i} = a_{A_1}^{-v_1} a_{A_2}^{-v_2} a_{A_3}^{v_3} a_{A_4}^{v_4} \text{ или } \prod a_i^{v_i} = \frac{a_{A_3}^{v_3} a_{A_4}^{v_4}}{a_{A_1}^{v_1} a_{A_2}^{v_2}}.$$

Если в уравнение Нернста подставить

$$R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}; \quad T = 298\text{К}, \quad F \approx 96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}$$

и переведем натуральный логарифм в десятичный, умножив на 2,3, то получим

$$E = E^0 - \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{A_3}^{v_3} a_{A_4}^{v_4}}{a_{A_1}^{v_1} a_{A_2}^{v_2}}.$$

Константу равновесия можно рассчитать из уравнения

$$\lg K_a = \frac{zE^0}{0,059}.$$

Задача 3

Для реакции, протекающей обратимо в гальваническом элементе, дано уравнение зависимости электродвижущей силы E от температуры (табл. 9).

При заданной температуре T вычислить электродвижущую силу (E), изменение энергии Гиббса (ΔG), изменение энтальпии (ΔH), изменение энтропии (ΔS), изменение энергии Гельмгольца (ΔF) при работе

гальванического элемента. Расчет проводить для 1 моля реагирующего вещества.

Таблица 9

Вариант	Реакция	Уравнение	T, К
1	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e = C_6H_4(OH)_2$	$E = 0,6990 - 7,4 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	273
2	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e = C_6H_4(OH)_2$	$E = 0,699 - 7,4 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	323
3	$Zn + 2AgCl = ZnCl_2 + 2Ag$	$E = 1,125 - 4,02 \cdot 10^{-4}T$	343
4	$Zn + 2AgCl = ZnCl_2 + 2Ag$	$E = 1,125 - 4,02 \cdot 10^{-4}T$	363
5	$Zn + Hg_2SO_4 = ZnSO_4 + 2Hg$	$E = 1,4328 - 0,00199(T - 288)$	278
6	$Zn + Hg_2SO_4 = ZnSO_4 + 2Hg$	$E = 1,4328 - 0,00199(T - 288)$	310
7	$Ag + Cl^- = AgCl + e$	$E = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	273
8	$Ag + Cl^- = AgCl + e$	$E = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	260
9	$2Ag + Hg_2Cl_2 = 2AgCl + 2Hg$	$E = 0,0556 - 3,338 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	309
10	$Cd + Hg_2SO_4 = CdSO_4 + 2Hg$	$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-4}(T - 293)$	373
11	$Cd + 2AgCl = CdCl_2 + 2Ag$	$E = 0,868 - 6,5 \cdot 10^{-4}T$	309
12	$Cd + 2AgCl_2 = CdCl_2 + 2Ag$	$E = 0,868 - 6,5 \cdot 10^{-4}T$	340
13	$Cd + PbCl_2 = CdCl_2 + Pb$	$E = 0,331 - 4,8 \cdot 10^{-4}T$	295
14	$Cd + PbCl_2 = CdCl_2 + Pb$	$E = 0,331 - 4,8 \cdot 10^{-4}T$	320
15	$2Hg + 2Cl^- = Hg_2Cl_2 + 2e$	$E = 0,2438 - 6,5 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	273
16	$2Hg + ZnCl_2 = Hg_2Cl_2 + Zn$	$E = 1 + 0,000094(T - 288)$	275
17	$2Hg + ZnCl_2 = Hg_2Cl_2 + Zn$	$E = 1 + 0,000094(T - 288)$	310
18	$2Hg + SO_4^{2-} = Hg_2Cl_2 + 2e$	$E = 0,6141 - 8,02 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	273
19	$2Hg + SO_4^{2-} = Hg_2Cl_2 + 2e$	$E = 0,6141 - 8,02 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	350
20	$Hg_2Cl_2 + 2KOH = HgO + H_2O + 2KCl$	$E = -0,0947 + 8,37 \cdot 10^{-4}T$	350

Прежде всего необходимо ознакомиться с материалом, изложенным в [2, с. 589-591], [3, с.250-253], [5, с.497-500], [7, с.312-328], [10, с.60-64], [12, с.235-237].

Работа гальванического элемента характеризуется изменением изобарного потенциала

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔH - тепловой эффект реакции при проведении ее вне гальванического элемента;

$T\Delta S$ - теплота, которая выделяется или поглощается при обратимом протекании реакции в гальваническом элементе;

ΔG - это то количество теплоты, которое превращается в электрическую работу в гальваническом элементе.

Запишем уравнение Гиббса-Гельмгольца:

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

Работа гальванического элемента связана с изменением энергии Гиббса соотношением

$$\Delta G = -zFE.$$

Подставим это выражение в уравнение Гиббса-Гельмгольца:

$$-zFE = \Delta H - zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P, \text{ отсюда}$$

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

Таким образом, для нахождения изменения энтальпии надо рассчитать E при заданной температуре, а для нахождения $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$ необходимо продифференцировать по температуре заданное в условии задачи уравнение $E = f(T)$.

Изменение энтропии можно рассчитать по уравнению

$$\Delta S = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P.$$

Энергия Гельмгольца ΔA рассчитывается по уравнению

$$\Delta A = \Delta G - p\Delta V,$$

так как $\Delta V = 0$, то $\Delta A = \Delta G$.

Изменение внутренней энергии можно рассчитать из уравнения

$$\Delta H = \Delta U - T\Delta S.$$

Задача 4

Указать порядок реакции и найти константу скорости данной реакции, протекающей при заданной температуре T , пользуясь данными (табл. 10) о ходе процесса во времени t (с начала реакции).

Таблица 10

Вариант	Реакция	Время	Метод контроля за ходом реакции	T, K														
1	2	3	4	5														
1	$2NCl_3^{ж} \rightarrow N_2 + 3Cl_2$ <p>a – объем N_2, мл, Cl_2 поглощается</p>	4 6 22 ∞	a 10 13 26 28,5	298														
2	$CH_3COOC_2H_5 + H_2O =$ $= CH_3COOH + C_2H_5OH$ <p>a – концентрация эфира, моль/л; b – концентрация щелочи, моль/л</p>	0 3,74 6,28 10,48 13,59 ∞	<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="text-align: center;">a</td> <td style="text-align: center;">b</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,01206</td> <td style="text-align: center;">0,02580</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,00884</td> <td style="text-align: center;">0,02257</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,00729</td> <td style="text-align: center;">0,02103</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,00549</td> <td style="text-align: center;">0,01923</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,00449</td> <td style="text-align: center;">0,01823</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,00000</td> <td style="text-align: center;">0,01374</td> </tr> </table>	a	b	0,01206	0,02580	0,00884	0,02257	0,00729	0,02103	0,00549	0,01923	0,00449	0,01823	0,00000	0,01374	293
a	b																	
0,01206	0,02580																	
0,00884	0,02257																	
0,00729	0,02103																	
0,00549	0,01923																	
0,00449	0,01823																	
0,00000	0,01374																	
3	$C_6H_5C \equiv CCONa + I_2 \rightarrow$ $\rightarrow C_6H_5IC = ClCOONa$ <p>Исходные концентрации эквивалентны. a – количество 0,1 н. раствора гипосульфита, израсходованное на титрование 25 мл</p>	0 29 0 34,5	<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="text-align: center;">a</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">24,29</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">8,32</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">21,00</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">7,00</td> </tr> </table>	a	24,29	8,32	21,00	7,00	293,2									
a																		
24,29																		
8,32																		
21,00																		
7,00																		
4	$C_6H_5N_2Cl = C_6H_5Cl + N_2$ <p>a – объем выделившегося N_2, см³</p>	6 12 18 24 30 ∞	<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="text-align: center;">a</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">19,3</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">32,6</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">41,3</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">46,5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">50,4</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">58,3</td> </tr> </table>	a	19,3	32,6	41,3	46,5	50,4	58,3	323							
a																		
19,3																		
32,6																		
41,3																		
46,5																		
50,4																		
58,3																		
5	$Rn \rightarrow RaA$ <p>a – объем газа Rn, мл</p>	0 70 110 140 165 200 250 360 450 600 750	<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="text-align: center;">a</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,102</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,062</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,044</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,033</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,025</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,019</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,016</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,007</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,003</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,002</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,000</td> </tr> </table>	a	0,102	0,062	0,044	0,033	0,025	0,019	0,016	0,007	0,003	0,002	0,000	293,2		
a																		
0,102																		
0,062																		
0,044																		
0,033																		
0,025																		
0,019																		
0,016																		
0,007																		
0,003																		
0,002																		
0,000																		
6	$2C_2H_5OH + 2Br_2 \rightarrow CH_3COOC_2H_5 +$ $+ 4HBr$ <p>Спирт в большом избытке</p>	0 4 6 10	<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="text-align: center;">a</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">4,24</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">3,14</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">2,49</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">2,24</td> </tr> </table>	a	4,24	3,14	2,49	2,24	298,2									
a																		
4,24																		
3,14																		
2,49																		
2,24																		

	a – концентрация брома $\cdot 10^3$, моль/л	15	1,78	
		0	8,14	
		4	6,10	
		10	4,45	
		15	3,73	

Продолжение табл.10

1	2	3	4	5
7	$2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$ В водном растворе a – объем раствора $KMnO_4$, пошедший на титрование пробы, мл	0 10 20	a 22,8 13,8 8,25	303,2
8	$K_2S_2O_8 + 2KI \rightarrow 2K_2SO_4 + I_2$ a – объем 0,01 н. раствора $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование 25 мл пробы, мл	9 16 32 ∞	a 4,52 7,80 14,19 20,05	298,2
9	Раствор N_2O_5 в CCl_4 разлагается с выделением O_2 , мл a – объем O_2 , мл	20 40 60 80 100 ∞	a 11,4 19,9 23,9 27,2 29,5 34,75	313,2
10	H_2O_2 в присутствии коллоидной платины выделением O_2 a - объем O_2 , мл	10 30 ∞	a 3,3 8,1 15,6	353
11	$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$ a и b – начальные концентрации H_5 и $NaOH$, моль/л; x – убыль исходных веществ, моль/л	0 178 273 531 866 1510 1918 2401	$a - x$ $b - x$ 0,00980 0,00486 0,00892 0,00398 0,00864 0,00370 0,00792 0,00297 0,00742 0,00230 0,00646 0,00151 0,00603 0,00109 0,00573 0,00080	291,2
12	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ c – концентрация сахара в данный момент c_0 - начальная концентрация 0,65, моль/л	0 1435 4315 7070 11360 14170 16935 19815 29925 ∞	$\frac{c_0}{c}$ c 1 1,081 1,266 1,464 1,830 2,117 2,466 2,857 4,962 -	298

13	$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow$ $\rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$ <i>a</i> – начальные концентрации $CH_3COOC_2H_5$ и $NaOH$, моль/л <i>x</i> – убыль исходных веществ, моль/л		<i>a</i> – <i>x</i>	293
		0	0,0200	
		300	0,0128	
		900	0,00766	
		1380	0,00540	
		2100	0,00426	
		3300	0,00289	
7200	0,00138			

Окончание табл.10

1	2	3	4	5
14	$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow$ $\rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$ <i>a</i> – объем 0,01н HCl , израсходованный на 1 см ³ смеси, см ³	0	<i>a</i>	298
		4,9	61,95	
		10,4	50,59	
		28,2	42,40	
		∞	29,35	
		∞	14,9	
15	$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow$ $\rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$ <i>a</i> – концентрация щелочи, 0,01 моль/л	3	<i>a</i>	298
		5	0,00740	
		7	0,00634	
		10	0,00550	
		15	0,00464	
		25	0,00363	
16	$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ <i>a</i> – объем 0,0015 моль/л $KMnO_4$, израсходованный на титрование 2 см ³ пробы, см ³	0	<i>a</i>	298
		5	23,6	
		10	18,1	
		15	14,8	
		20	12,1	
		30	9,4	
		40	5,8	
17	$N_2O_5 = N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$ <i>a</i> – объем N_2O_5 , мл.	0	<i>a</i>	303
		2,67	84,85	
		3,05	39,10	
		3,6	32,18	
		3,6	26,55	
18	$H_2O_2 = H_2O + \frac{1}{2}O_2$ <i>a</i> – объем кислорода, мл	2	<i>a</i>	298
		4	1,24	
		6	2,36	
		8	3,36	
		14	3,98	
		∞	5,23	
19	$C_5H_8O_4 = C_3H_8 + 2CO_2$ <i>a</i> – объем CO_2 , см ³	5	<i>a</i>	453
		10	174	
		15	279	
		45	344	
		∞	444	
20		0	<i>a</i>	298
		0	2,33	

$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$ <p>a – концентрация N_2O_5, моль/л</p>	184	2,08	
	319	1,91	
	526	1,67	
	867	1,36	
	1198	1,11	
	1877	0,72	
	2315	0,55	
	3144	0,34	

Перед решением задачи необходимо подробно изучить следующую литературу [2, с.626-637, 643-644], [3, с.296-311], [5, с.17-26], [6, с.393-406], [7, с.346-360], [10, с.105-113], [11, с.205-217], [12, с.258-264].

Порядок реакции определяется как сумма показателей степеней при концентрациях в кинетическом уравнении. Например, имеется следующее кинетическое уравнение

$$-\frac{dc}{d\tau} = Kc_1^{n_1}c_2^{n_2}c_3^{n_3} \dots \text{ В этом уравнении}$$

$$-\frac{dc}{d\tau} \text{ - скорость химической реакции;}$$

K - константа скорости реакции;

c_1, c_2, c_3 - концентрации компонентов;

n_1, n_2, n_3 - порядок реакции по соответствующему веществу.

Сумма порядков реакции по веществу дает суммарный кинетический порядок реакции $\Sigma n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$.

Существует много методов определения порядка реакции, приведенных в рекомендованной литературе. Остановимся подробнее на одном из них – методе подстановки.

Вначале задаются гипотезой о порядке реакции, и в выражение для константы скорости выбранного порядка подставляют экспериментальные данные изменения концентрации во времени. Если полученные в результате расчета константы будут одинаковыми или близкими, то порядок выбран верно. Если же константы оказались разными, то берется уравнение

для другого порядка и рассчитываются константы. Так проделывают до тех пор, пока константы скорости не будут близкими (одинаковыми).

Уравнения констант скоростей реакций различных порядков:

$$k_0 = \frac{c_0 - c}{\tau} \text{ - реакция нулевого порядка;}$$

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c} \text{ - реакция 1-го порядка;}$$

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) \text{ - реакция 2-го порядка, когда начальные концен-}$$

трации реагирующих веществ равны ($c_{1,0} = c_{2,0}$);

$$k_2 = \frac{1}{\tau(c_{1,0} - c_{2,0})} \ln \frac{c_{2,0} \cdot c_1}{c_{1,0} \cdot c_2} \text{ - реакция 2-го порядка, когда началь-}$$

ные концентрации не равны ($c_{1,0} \neq c_{2,0}$);

$$k_n = \frac{1}{\tau(n-1)} \left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right) \text{ - реакция } n\text{-го порядка.}$$

Задача 5

В табл. 11 приведены значения константы скорости k_1 и k_2 реакции при двух различных температурах T_1 и T_2 . Вычислить энергию активации этой реакции, найти константу скорости при температуре T_3 и определить, сколько вещества прореагировало к моменту времени t , если начальная концентрация вещества c_0 (c_0 – начальные концентрации реагирующих веществ одинаковы). Определить температурный коэффициент скорости реакции и проверить применимость правила Вант-Гоффа на этих примерах. Порядок реакции считать по молекулярности.

Таблица 11

Ва- ри- ант	Реакция	T_1 ,	k_1	T_2 , К	k_2	T_3 , К	t ,	c_0 , моль/л
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$	574	0,0856	497,2	0,00036	483,2	60	0,03

2	$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$	550	0,0159	524,6	0,0026	568,2	10	0,1
3	$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	599	0,00146	679,0	0,0568	648,2	28	2,83
4	$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	683	0,0659	716,0	0,375	693,2	27	1,83
5	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	456	$0,942 \cdot 10^{-6}$	700,0	0,00310	923,2	17	2,38
6	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	628	$0,809 \cdot 10^{-4}$	780,4	0,1059	976,2	18	1,87
7	$2NO \rightarrow N_2 + O_2$	152	47059	1251,4	1073	1423,2	45	2,83

Окончание табл. 11

1	2	3	4	5	6	7	8	9
8	$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$	986	6,72	1165,0	977,0	10,53	65	1,75
9	$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$	298	0,00203	288,2	$0,475 \cdot 10^{-3}$	388,2	32	0,93
10	$PH_3 \rightarrow \frac{1}{2}P_2 + \frac{3}{2}H_2$	953	0,0183	918,2	0,0038	988,2	80	0,87
11	$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$	552	$0,609 \cdot 10^{-4}$	593,2	$0,132 \cdot 10^{-2}$	688,2	35	2,5
12	$KClO_3 + 6FeSO_4 +$ $+ 3H_2SO_4 \textcircled{R} KCl +$ $+ 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O^*$	283	1,00	305,2	7,15	323,2	39	1,67
13	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	288	0,00031	313,2	0,00815	303,2	89	3,85
14	$COCl_2 \rightarrow CO + Cl_2$	655	$0,53 \cdot 10^{-2}$	745,0	$67,7 \cdot 10^{-2}$	698,2	104	0,8
15	$(CH_2)_3 \textcircled{R} CH_3CH = CH_2$	833	0,00687	923,2	0,146	956,2	40	1,52
16	$C_2H_5ONa + CH_3 \rightarrow$ $\rightarrow C_2H_5OCH_3 + Na$	273	0,0336	303,2	2,125	288,2	10	0,87
17	$CH_2Cl + KOH \rightarrow RCl +$ $+ CH_2(OH)CH_2OH$	297	0,68	316,8	5,23	303,2	18	0,96
18	$CH_2ClCOOH + H_2O \rightarrow$ $\rightarrow CH_2OHCOOH + HCl$	353	$0,222 \cdot 10^{-4}$	403,8	0,00237	423,2	26	0,50
19	$CH_3COOC_2H_5 + NaOH =$ $CH_3COONa + C_2H_5OH$	282	2,307	318,1	21,65	343,2	15	0,95
20	$CH_3COOCH_3 + H_2O \rightarrow$ $\rightarrow CH_3COOH + CH_3OH$ (в водном растворе катали- затор HCl 0,1н)	298	$0,653 \cdot 10^{-3}$	308,2	$1,63 \cdot 10^{-3}$	313,2	25	1,6
21	$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \textcircled{R}$ $\textcircled{R} CH_3COOH + C_2H_5OH$	273	$2,056 \cdot 10^{-5}$	313,2	$109,4 \cdot 10^{-5}$	298,2	67	3,55

22	$2CH_2O + NaOH \rightarrow$ $\rightarrow HCOONa + CH_3OH$	323	$5,5 \cdot 10^{-3}$	358,2	$294,0 \cdot 10^{-3}$	338,2	5	0,5
23	$(CH_3)_2SO_4 + NaI \rightarrow$ $\rightarrow CH_3I + Na(CH_3)SO_4$	273	0,029	298,2	1,04	285,8	100	3,89
24	$C_6H_5CH_2Br + C_2H_5OH \textcircled{R}$ $\textcircled{R} C_6H_5CH_2OC_2H_5 + HBr$	298	1,44	338,2	2,01	318,2	90	2,67
25	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow$ $\rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$	298	0,765	328,2	35,5	313,2	15	1,85

* Реакция подчиняется уравнению реакции первого порядка.

Перед решением задачи изучить материал, изложенный в [2, с.644-656], [3, с.314-316], [5, с.39-42], [7, с.388-390], [11, с.223-227], [12, с.276-280].

Зависимость скорости реакции от температуры приближенно описывается правилом Вант-Гоффа: при увеличении температуры на 10^0 скорость реакции увеличивается в 2...4 раза:

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = g = 2...4,$$

где γ - температурный коэффициент скорости.

По другому уравнение Вант-Гоффа запишется

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}},$$

где k_{T_1} и k_{T_2} - константы скорости при температурах T_1 и T_2 .

Более строгую зависимость скорости реакции от температуры дает эмпирическое уравнение Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}},$$

где A – предэкспоненциальный множитель;

E – энергия активации.

A и E – константы, не зависящие от температуры.

Уравнение Аррениуса может быть записано в дифференциальной форме

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}.$$

Разделив переменные и проинтегрировав в пределах от T_1 до T_2 и соответственно от $\ln k_1$ до $\ln k_2$, получим

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

По этому уравнению, зная константы скорости при двух температурах, можно рассчитать энергию активации, а определив энергию активации, можно определить константу скорости при любой температуре.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Свиридов, В.В. Физическая химия [Текст] / В.В. Свиридов, В.Т. Брунов, В.Ф. Чернышев, А.В. Свиридов. Екатеринбург, 2003.
2. Киреев, В.А. Курс физической химии [Текст] / В.А. Киреев. М., 1975.
3. Стромберг, А.Г. Физическая химия [Текст] / Д.П. Семченко. М., 1999.
4. Курс физической химии [Текст] / под ред. Я.И.Герасимова. Т.1. М., 1970.
5. Курс физической химии [Текст] / под ред. Я.И.Герасимова. Т. 2. М., 1973.
6. Фролов, Ю.Г. Физическая химия [Текст] / Ю.Г. Фролов. М., 1988.
7. Кудряшов, И.В. Сборник примеров и задач по физической химии [Текст] / И.В. Кудряшов, Г.С. Каретников. М., 1991.
8. Краткий справочник физико-химических величин [Текст] / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л., 2002.

Дополнительная

1. Физическая химия [Текст] / под ред. К.С. Краснова. Кн. 1. М., 1995.
2. Физическая химия [Текст] / под ред. К.С. Краснова. Кн. 2. М., 1995.
3. Горшков, В.И. Физическая химия [Текст] / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. М., 1986.
4. Голиков, Г.А. Руководство по физической химии [Текст] / Г.А. Голиков. М., 1988.
5. Сборник примеров и задач по химической термодинамике [Текст] / под ред. А.Г. Стромберга. М., 1985.