Министерство образования и науки Российской Федерации

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

**РАСЧЁТНО-ГРАФИЧЕСКИЕ РАБОТЫ**

**ПО КУРСУ**

**“ЭЛЕКТРОХИМИЯ, КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ”**

Москва

2018

**Содержание**

Введение 3

Задание 1. Слабые электролиты. Электрическая проводимость

растворов электролитов 5

Задание 2. Сильные электролиты 7

Задание 3. Термодинамика гальванического элемента 9

Задание 4. Кинетика необратимых химических реакций. Влияние

температуры на скорость реакции 12

Задание 5. Сложные реакции. Кинетика последовательных реакций 16

Задание 6. Фотохимические, цепные и каталитические реакции 18

Литература 23

**Введение**

В соответствии с новым учебным планом курс “Электрохимия, кинетика и катализ” представляет собой самостоятельную часть физической химии. В рамках рабочей программы данного курса раздел “Электрохимия” состоит из двух частей – равновесные и неравновесные явления в растворах электролитов и электрохимическая термодинамика (электродные потен-циалы и ЭДС гальванических элементов). В разделе “Химическая кинетика и катализ” предлагаются задания по формальной кинетике односторонних формально простых реакций, влиянию температуры на скорость химической реакции, теории кинетики, фотохимическим и цепным реакции и каталитическим процессам.

Важным этапом изучения курса “Электрохимия, кинетика и катализ” является не только усвоение теоретических положений данной учебной дисциплины, но и овладение практическими навыками физико-химических расчётов, аналитическими и графическими методами обработки экспери-ментальных данных. В данном пособии в виде ряда вопросов и заданий предлагаются расчетно-графические работы, которые студенты ЗДО должны выполнить и представить для проверки в установленные сроки в соответствии с рабочим планом по курсу “Электрохимия, кинетика и катализ″ с тем, чтобы быть допущенными к сдаче экзамена.

За каждым студентом закрепляется определенный вариант. Для установления номера варианта используйте номер Вашего студенческого билета в соответствии со следующей схемой:

- если последние две цифры номера студенческого билета или зачет-ной книжки меньше или равны 20, то они соответствуют номеру варианта;

- если последние две цифры номера студенческого билета или зачетной книжки лежат в интервале от 20 до 40, то номер варианта рассчитывается следующим образом: № вар = (21  40) – 20. В интервале от 41 до 60 в соответствии со схемой: № вар = (41  60) – 40, в интервале от 61 до 80 как: № вар = (61 80) – 60, и, наконец, в интервале от 81 до 100 как: № вар = (81  100) – 80. Например, если номер зачетки заканчивается на 47, то номер варианта определяется так: 47 – 40 = 7.

Исходные данные для выполнения предлагаемого варианта Вы найдете в таблицах, которые приведены в конце каждого задания. Для нахождения соответствующих справочных термодинамических данных и физико-химических констант, рекомендуется воспользоваться справоч-ником “Краткий справочник физико-химических величин” под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономарёвой [1].

Если при выполнении того или иного задания у Вас возникают трудности, советуем обратиться к задачнику И. В. Кудряшова, Г. С. Каретникова “Сборник примеров и задач по физической химии” [2], в котором приводятся примеры решения задач и в сжатой форме дается необходимый теоретический материал. В конце каждого расчетно-графического задания Вы найдете ссылки на упражнения и задачи, которые рекомендуется разобрать, прежде чем приступить к выполнению соответствующего задания.

При оформлении расчётно-графических работ следует выполнять следующие требования:

- работа должна быть написана в тонкой тетради или оформлена в сброшюрованном виде на листах формата А4 разборчиво и аккуратно;

- графики необходимо представлять на миллиметровой бумаге или в формате “Excel” ;

- ответы на вопросы заданий надо приводить в той последовательности, в которой они поставлены;

- ответы можно представлять в электронном виде;

- на обложке тетради или титульном листе брошюры должны быть указаны: фамилия, имя и отчество, номер варианта и зачетки (студенческого билета).

- возможно представление ответов в электронном виде (редактор Word); при этом должны соблюдаться правила, указанные выше.

Решение каждого пункта задания следует доводить до конечного численного значения в тех единицах измерения, которые указаны в задании. Все используемые расчетные формулы необходимо указывать в тексте, в них подставляются соответствующие физико-химические величины и, затем, приводится полученный результат. Результаты вычислений следует представлять отдельной строкой.

Список учебной литературы, рекомендуемой для освоения теорети-ческого материала по физической химии приведен в конце пособия. Вся терминология и все обозначения физико-химических величин, использу-емые в пособии, приведены в соответствии с рекомендациями ИЮПАК.

**ЗАДАНИЕ 1**

**Слабые электролиты.**

**Электрическая проводимость растворов электролитов**

1. Что называется удельной  и молярной  электрической проводи-мостью? Приведите уравнение, связывающее между собой эти характери-стики электрической проводимости. Укажите единицы измерения  и .

2. Что понимают под термином “разведение”? Какой объём электро- лита А, концентрации **** (табл. 1), следует залить в сосуд с электродами, находящимися на расстоянии 1 см друг от друга, чтобы измеренная элек-трическая проводимость отвечала молярной электрической проводимости?

3. Изобразите графические зависимости удельной и молярной элек-трической проводимости слабого и сильного электролитов от:

а) концентрации , б) разведения .

4. Приведите выражение закона разведения Оствальда для слабого электролита  и слабого электролита валентного типа 1-1.

5. Запишите выражение закона независимого движения ионов для 2-х типов слабого и сильного электролитов:

а) , б) бинарного электролита .

6. На основании данных об электрической проводимости водного раствора слабого электролита А при  и различном разведении (табл. 1) постройте графики  и .

7. Используя графическую зависимость  (п. 6) найдите молярную электрическую проводимость при бесконечном разведении  в  и константу диссоциации  электролита А при 298 K.

8. На основании справочных данных о молярных электрических проводимостях ионов [3] вычислите молярную электрическую проводи-мость электролита А при бесконечном разведении  в  при 298 K и сопоставьте ее с значением, найденным в п. 7.

9. По графику  определите  в  электролита А при концентрации  (табл. 1).

10. На основании значения  (п. 7), рассчитайте (по закону разве-дения Оствальда) степень диссоциации  электролита А (в %) в растворе с концентрацией .

Таблица 1

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № вари-  анта | Электролит А | при | | | | | | , |
| 32 | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 |
| 1 | изо-С3Н7СООН | 8,0 | 11,4 | 15,9 | 22,2 | 30,8 | 42,6 | 1,0 |
| 2 | С6Н5СООН | 18,2 | 25,8 | 34,9 | 47,2 | 64,8 | 96,2 | 2,0 |
| 3 | н-С3Н7СООН | 8,2 | 11,6 | 16,3 | 22,7 | 31,5 | 43,3 | 3,0 |
| 4 | СН3СООН | 8,6 | 12,9 | 18,1 | 25,4 | 34,3 | 49,0 | 4.,0 |
| 5 | НСООН | 31,2 | 43,3 | 59,2 | 80,6 | 108,8 | 143,0 | 5,0 |
| 6 | С2Н5СООН | 7,8 | 11,1 | 15,5 | 21,7 | 30,1 | 41,3 | 5,0 |
| 7 | NH3·H2O | 6,7 | 9,5 | 13,5 | 18,2 | 29,3 | 41,5 | 4,0 |
| 8 | С4Н9СООН | 6,2 | 8,9 | 12,8 | 17,0 | 28,0 | 38,7 | 3,0 |
|  |  | при | | | | | |  |
| 8 | 16 | 32 | 64 | 128 | 256 |
| 9 | СН3CH2NH2·H2O | 14,8 | 21,0 | 28,9 | 39,2 | 52,9 | 70,2 | 7,0 |
| 10 | СН3СООН | 5,0 | 6,8 | 9,2 | 12,9 | 18,1 | 25,4 | 8,0 |
| 11 | С3Н7NH2·H2O | 13,2 | 18,7 | 25,6 | 35,4 | 47,8 | 63,8 | 10,0 |
| 12 | HNO2 | 21,0 | 33,1 | 44,3 | 60,2 | 80,1 | 110,3 | 1,0 |
| 13 | (СН3)2NH·H2O | 17,2 | 24,0 | 33,2 | 45,3 | 61,2 | 80,7 | 6,0 |
| 14 | (СН3)3NH·H2O | 5.6 | 8,0 | 11,2 | 15,4 | 21,4 | 29,4 | 5,0 |
| 15 | СН3CH2)2NH·H2O | 20,4 | 28,8 | 39,7 | 53,8 | 71,8 | 92,7 | 6,0 |
| 16 | С2Н5СООН | 4,0 | 5,5 | 7,8 | 11,1 | 15,5 | 21,7 | 7,0 |
| 17 | CH2(CH2)4NH·H2O | 23,0 | 32,3 | 44,2 | 59,2 | 77,8 | 99,7 | 8,0 |
| 18 | С6Н5СООН | 8,3 | 13,5 | 18,2 | 25,8 | 34,9 | 47,2 | 9,0 |
| 19 | NH3·H2O | 3,4 | 4,8 | 6,7 | 9,5 | 13,5 | 18,2 | 10,0 |
| 20 | СН3NH2·H2O | 15,1 | 21,0 | 28,9 | 39,3 | 53,0 | 70,0 | 7,0 |

11. Рассчитайте степень диссоциации  электролита А (в %) для концентрации  (табл. 1), используя величины  и , определённые на основе экспериментальных данных в п.п. 7 и 9.

12. Определите концентрацию ионов водорода и рH раствора электролита А с концентрацией .

Если Вы затрудняетесь выполнить это задание, то обратитесь к лите-ратуре [2], с. 291 – 312, примеры 9,10,11 (задачи с решениями).

**ЗАДАНИЕ 2**

**Сильные электролиты**

1. Приведите уравнения для расчёта активности , средней ионной активности , средней ионной моляльности  и среднего ионного коэффициента активности  сильного электролита.

2. Ионная сила раствора. Правило ионной силы Льюиса–Рендалла.

3. Запишите уравнения предельного закона Дебая–Хюккеля, 2-го и 3-го приближений теории Дебая–Хюккеля для водных растворов. Укажите область применимости этих уравнений.

4. Рассчитайте ионную силу раствора электролита А с моляльной концентрацией  (моль/кг H2O) (табл. 2).

5. Используя предельный закон Дебая–Хюккеля рассчитайте средний ионный коэффициент активности при 298 K для электролита А с моляльной концентрацией .

6. Определите величины ,  и  сильного электролита А в вод-ном растворе с моляльной концентрацией .

7. Вычислите ионную силу раствора, содержащего одновременно электролит А с концентрацией  и электролит В с концентрацией .

8. По предельному закону Дебая–Хюккеля вычислите средний ион-ный коэффициент активности  электролита А с моляльной концентра- цией  при 298 К, если в растворе также присутствует электролит В с моляльной концентрацией .

9. С помощью предельного закона Дебая–Хюккеля вычислите  электролита В с моляльной концентрацией  при 298 К в присутствии в растворе также электролита А с моляльной концентрацией .

10. На основании справочных данных ([3], табл. 72) о величинах сред-них ионных коэффициентов активности для электролита А начертите график  от  до . На график нанесите зависимость  в соответствии с предельным законом Дебая–Хюккеля. Сделайте вывод о характере изменения коэффициента активности силь-ного электролита с увеличением концентрации.

11. Найдите рН раствора электролита С с концентрацией  (табл. 2).

12. На основании справочных данных о произведении растворимости малорастворимого соединения D рассчитайте его растворимость:

а) в водном растворе этого вещества,

б) в присутствии электролита А с моляльной концентрацией .

Если Вы затрудняетесь выполнить это задание, то обратитесь к лите-ратуре [2], с. 291 – 312, примеры 12,13,14 (задачи с решениями)

Таблица 2

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № варианта | Электролит А |  | Электролит В |  | Соединение | |
| С | D |
| 1 | KI | 0,003 | FeCl2 | 0,002 | HBr | AgI |
| 2 | NaNO3 | 0,002 | CuCl2 | 0,002 |  | ZnS |
| 3 | LiBr | 0,002 | MgSO4 | 0,002 |  | AgBr |
| 4 | CuSO4 | 0,001 | ZnCl2 | 0,001 | HCl | AgCl |
| 5 | KNO3 | 0,002 | H2SO4 | 0,001 |  | AgIO3 |
| 6 | NaNO3 | 0,002 | NaOH | 0,003 | HI | CdCO3 |
| 7 | Li2SO4 | 0,002 | KNO3 | 0,003 | LiOH | BaSO4 |
| 8 | KCl | 0,001 | LaBr3 | 0,001 |  | AgCl |
| 9 | KBr | 0,002 | KCl | 0,001 |  | AgBr |
| 10 | K2S | 0,001 | CuCl2 | 0,001 |  | PbS |
| 11 | NaClO4 | 0,002 | LiCl | 0,002 | HBr | ZnS |
| 12 | KCN | 0,001 | LaCl3 | 0,001 |  | AgCN |
| 13 | H2SO4 | 0,001 | FeCl3 | 0,001 |  | PbSO4 |
| 14 | CuSO4 | 0,001 | NaCl | 0,002 |  | BaSO4 |
| 15 | BaCl2 | 0,001 | CuSO4 | 0,001 | LiOH | AgCl |
| 16 | Na2SO4 | 0,001 | KClO3 | 0,002 |  | BaSO4 |
| 17 | KI | 0,002 | NaCl | 0,005 | HI | AgI |
| 18 | Ca(NO3)2 | 0,001 | KClO4 | 0,002 | HBr | CaCO3 |
| 19 | KIO3 | 0,002 | HCl | 0,004 |  | CuCl |
| 20 | CuCl2 | 0,001 | NaI | 0,002 |  | AgCl |

**ЗАДАНИЕ 3**

**Термодинамика гальванического элемента**

1. Приведите определение электрода, гальванического элемента.

2. Дайте определение электродного потенциала (в водородной шкале). Приведите гальванический элемент, ЭДС которого отвечает потенциалу более положительного электрода элемента, приведенного в табл. 3.

3. Приведите примеры электродов: 1-го рода, 2-го рода, газовых и окислительно-восстановительных. Напишите уравнения электродных полуреакций и уравнение Нернста для потенциала каждого электрода.

4. Для химического гальванического элемента А (табл. 3) укажите значения стандартных электродных потенциалов () и запишите элек- тродные реакции. Рассчитайте стандартное значение ЭДС элемента ().

5. Напишите химическую реакцию, самопроизвольно протекающую в гальваническом элементе А (табл. 3).

6. Рассчитайте ЭДС () гальванического элемента А при .

7. На базе электрода, являющегося положительным полюсом гальва-нического элемента А, составьте концентрационный гальванический эле-мент с переносом (концентрации контактирующих растворов  и ).

8. Запишите суммарный процесс, протекающий в концентрационном гальваническом элементе, рассчитайте ЭДС этого элемента при  и определите полярность электродов.

9. Напишите электрохимическую форму основного уравнения термо-динамики, т.е. уравнение, связывающее стандартную ЭДС () гальва- нического элемента, стандартный тепловой эффект () реакции, про-текающей вэлементе, и температурный коэффициент ЭДС .

10. Составьте гальванический элемент без переноса, в котором само-произвольно протекает химическая реакция D (табл. 4).

11. Рассчитайте при 298 K стандартную ЭДС () гальванического элемента без переноса, в котором протекает химическая реакция D, на основании значений стандартных электродных потенциалов [3].

12. Рассчитайте изменение стандартных термодинамических функций химической реакции D при 298 K (, и ) используя зна-чение  (п. 11) и величину температурного коэффициента ЭДС (табл. 4).

Таблица 3

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № варианта | Гальванический элемент А |  |  |
| 1 | Ag | Cu |CuSO4(*m*1) || NaCl(*m*2) | AgCl(s) | Ag | 0,20 | 0,10 |
| 2 | Pt | Pb |PbSO4(s) |Na2SO4(*m*1) || HCl(*m*2) | H2|Pt | 0,20 | 0,01 |
| 3 | Cu | Hg |Hg2Cl2(s) |CdCl2(*m*1) || CuSO4(*m*2) | Cu | 0,10 | 0,02 |
| 4 | Pt|H2 |H2SO4(*m*1) || KCl(*m*2) | Hg2Cl2(s) | Hg | Pt | 0,03 | 0,40 |
| 5 | Ag| Fe |FeCl3(*m*1) || CdSO4(*m*2) |Ag2SO4(s) |Ag | 0.03 | 0,02 |
| 6 | Pb |PbI2 (s) |KI(*m*1) || NiSO4(*m*2) |Ni|Pb | 0,01 | 0,10 |
| 7 | Pt |Cd| CdSO4| || HCl (*m*2) | Cl2 |Pt | 0,30 | 0,03 |
| 8 | Pt |Ag |AgNO3(*m*1) || H2SO4(*m*2) |Hg2SO4(s) | Hg |Pt | 0,01 | 0,01 |
| 9 | Pt | Ag |AgI(s)|NaI(*m*1) || H2SO4 (*m*2) | H2|Pt | 0,10 | 0,30 |
| 10 | Cu | Zn |ZnSO4(*m*1) || HCl (*m*2) | CuCl(s) |Cu | 0,02 | 0,05 |
| 11 | Pb |Cd |Cd(NO3)2 (*m*1) || KOH(*m*2) |PbO(s) |Pb | 0,30 | 0,20 |
| 12 | Pt | Hg |Hg2I2(s) |NaI(*m*1) || ZnSO4(*m*2) | Zn |Pt | 0,10 | 0,02 |
| 13 | Pt |Zn|ZnCl2 (*m*1) || H2SO4(*m*2) |Ag2SO4(s) |Ag|Pt | 0,01 | 0.02 |
| 14 | Ag |AgI(s) |KI(*m*1) || ZnCl2(*m*2) |Zn|Ag | 0,20 | 0,01 |
| 15 | Pt| Cu |Cu(NO3)2 (*m*1) || KCl(*m*2) | Hg2Cl2(s)|Hg|Pt | 0,20 | 0,50 |
| 16 | Ag |Ni|Ni(OH)2(s)|NaOH(*m*1) ||AgNO3(*m*2) |Ag | 0,02 | 0,04 |
| 17 | Pt| Hg |Hg2SO4(s)|K2SO4(*m*1) ||Cu(NO3)2 (*m*2)|Cu|Pt | 0,02 | 0,05 |
| 18 | Ag| Co |CoSO4(*m*1) || CuCl2 (*m*2) | AgCl(s) | Ag | 0,01 | 0,03 |
| 19 | Pt|Hg|HgO(s) |KOH(*m*1) || HCl (*m*2) | Cl2 |Pt | 0,05 | 0,20 |
| 20 | Pt | H2|NaOH |(*m*1) || NiSO4(*m*2) | Ni | Pt | 0,30 | 0,40 |

13. Определите стандартную (термодинамическую) константу рав- новесия  реакции D при .

14. Определите, какое количество теплоты *Q* выделяется (поглоща-ется) при обратимой работе элемента без переноса (). Нагрева-ется или охлаждается при этом гальванический элемент, если он работает в условиях плохого теплообмена с окружающей средой?

15. Составьте гальванический элемент, с помощью которого можно определить средний ионный коэффициент активности электролита A (табл. 4) в водном растворе с концентрацией . Запишите уравнения электродных полуреакций и уравнение самопроизвольной химической реакции, протекающих в гальваническом элементе. Получите выражение для расчета среднего ионного коэффициента электролита A.

16. Составьте гальванический элемент, с помощью которого можно определить pH водного раствора, содержащего электролит В (табл.4) с концентрацией . Запишите уравнения электродных процессов. Полу-чите расчетное выражение для нахождения pH раствора электролита В.

Если Вы затрудняетесь выполнить это задание, то обратитесь к лите-ратуре [2], с. 312 – 337, примеры 1, 5, 12, 14 (задачи с решениями)

Таблица 4

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| №  варианта | Химическая реакция D | , | Электролит | |
| А | В |
| 1 | H2+Hg2SO4 = H2SO4+2Hg |  | H2SO4 | CH2ClCOOH |
| 2 | Zn+Hg2SO4 = ZnSO4+2Hg |  | ZnCl2 | CH3COOH |
| 3 | Cd+PbCl2 = CdCl2+Pb |  | CuCl2 | HCl |
| 4 | Cd +Hg2SO4 = CdSO4+2Hg |  | CuSO4 | HNO3 |
| 5 | Pb+2AgI = PbI2+2Ag |  | CdSO4 | (COOH)2 |
| 6 | Cd+2AgCl= CdCl2+2Ag |  | ZnSO4 | H2SO4 |
| 7 | Pb+Hg2Cl2 = PbCl2+2Hg |  | CdCl2 | CHCl2COOH |
| 8 | Zn+Hg2SO4 = ZnSO4+2Hg |  | NiSO4 | HCOOH |
| 9 | Cd+2AgCl = CdCl2+2Ag |  | ZnSO4 | H2CO3 |
| 10 | Pb+Hg2Cl2 = PbCl2+2Hg |  | CoCl2 | HNO3 |
| 11 | Cd +Hg2SO4 = CdSO4+2Hg |  | CuI2 | H3PO4 |
| 12 | H2+Hg2SO4 = H2SO4+2Hg |  | ZnI2 | CCl3COOH |
| 13 | Cd+2AgCl = CdCl2 +2Ag |  | СuSO4 | HClO4 |
| 14 | Cd+PbCl2 = CdCl2+Pb |  | NiCl2 | HCl |
| 15 | Pb+2AgI = PbI2+2Ag |  | CoSO4 | H3PO4 |
| 16 | Cd+2AgCl = CdCl2 +2Ag |  | CdCl2 | CH3COOH |
| 17 | H2+Hg2SO4 = H2SO4+2Hg |  | FeBr2 | HCOOH |
| 18 | Cd + Hg2SO4 = CdSO4+2Hg |  | HI | H2CO3 |
| 19 | Cd+PbCl2 = CdCl2+Pb |  | FeSO4 | (COOH)2 |
| 20 | Pb+2AgI = PbI2+2Ag |  | ZnSO4 | CH3COOH |

**ЗАДАНИЕ 4**

**Кинетика необратимых химических реакций.**

**Влияние температуры на скорость реакции**

1. Что называется скоростью химической реакции? От каких факторов она зависит? Как связана скорость реакции (табл. 5), определённая по веществу, стоящему первым слева от знака равенства в уравнении реакции, со скоростями, выраженными по другим реагентам?

2. Запишите основной постулат химической кинетики (закон дейст- вующих масс) для реакции . Как зависит скорость реакции от концентрации реагирующих веществ?

3. Дайте определение константы скорости химической реакции. Как константа скорости зависит от концентрации и температуры? Какова размерность константы скорости реакций 1-го, 2-го и нулевого порядков?

4. Что называют частным и общим порядком химической реакции? Какие значения может иметь порядок реакции?

5. Молекулярность реакции. Какие значения может принимать эта величина?

6. Приведите кинетические уравнения реакций 1-го, 2-го и нулевого порядков в дифференциальной и интегральной формах (для реакции 2-го порядка начальные концентрации исходных реагентов равны).

7. Запишите уравнения для расчёта времени полупревращения для реакций 1-го, 2-го и нулевого порядков. Для реакции какого порядка снижение концентрации исходного вещества до величины, вдвое меньшей первоначальной, произойдёт быстрее (за меньший промежуток времени), если константы скоростей и начальные концентрации реагентов для реакций всех порядков одинаковы ()?

8. На основании зависимости общего давления реакционной смеси от времени протекания реакции при постоянном объёме 1 м3 и температуре  (табл. 5) найдите парциальные давления исходного вещества () в Па в моменты времени .

9. Используя уравнение Менделеева–Клапейрона рассчитайте концен-трацию исходного вещества (*с*, моль/м3) в моменты времени  проте-кания реакции (табл. 5).

10. Постройте график зависимости концентрации исходного вещества от продолжительности реакции .

11. По тангенсу угла наклона касательной к кривой  опреде-лите скорость реакции в момент времени .

12. Рассчитайте значения  и  для исходного вещества в раз-личные моменты времени  протекания реакции.

13. Постройте графики зависимостей  и .

14. На основании анализа характера полученных зависимостей (п. 10 и п. 13) сделайте вывод о порядке реакции.

15. Определите графически константу скорости изучаемой реакции  при температуре .

16. Определите количество молей исходного вещества, которое про-реагирует к моменту времени  в объёме .

17. Определите время полупревращения  исходного вещества при температуре .

18. Зависимость скорости химической реакции от температуры. При-ближенное правило Вант-Гоффа. Температурный коэффициент константы скорости реакции.

19. Используя величину температурного коэффициента константы скорости реакции  (табл. 5) определите, во сколько раз увеличится скорость изучаемой реакции при повышении температуры на .

20. Приведите уравнение Аррениуса в дифференциальной и инте-гральной формах. Графическая интерпретация уравнения Аррениуса в координатах . Как по этой зависимости определить энергию активации реакции ?

21. Экспоненциальная форма уравнения Аррениуса. Предэкспоненци-альный множитель *А* уравнения Аррениуса.

22. На базе значения температурного коэффициента Вант-Гоффа  (температурный интервал от  до ) рассчитайте величину энергии активации реакции  в кДж/моль.

23. Вычислите величину предэкспоненциального множителя *А* урав-нения Аррениуса.

24. Определите время полупревращения  исходного вещества при температуре . Зависит ли  от температуры?

25. Запишите уравнение Аррениуса, описывающее скорость изуча-емой реакции в экспоненциальной форме, подставив в него полученные выше значения энергии активации  (п. 22) и предэкспоненциального множителя *А* (п. 23).

Если Вы затрудняетесь выполнить это задание, то обратитесь к лите-ратуре [2], с. 346 – 368 примеры 3, 4, (задачи с решениями), с. 388 – 395 примеры 1, 2 (задачи с решениями)

Таблица 5

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вариант № 1 | | Вариант № 2 | | Вариант № 3 | | Вариант № 4 | |
|  | |  | |  | |  | |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0  30  60  120  240  300 | 7,78  7,98  8,16  8,52  9,04  9,23 | 0  30  60  120  240  300 | 5,76  6,18  6,56  7,26  8,37  8,81 | 0  100  200  400  600  800 | 26,66  28,13  29,59  32,63  35,62  38,38 | 0  1200  2400  6000  12000  18000  24000 | 49,44  69,13  78,78  88,25  92,92  94,73  95,71 |
| Вариант № 5 | | Вариант № 6 | | Вариант № 7 | | Вариант № 8 | |
|  | |  | |  | |  | |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0  1200  2400  6000  12000  18000  24000 | 4,52  4,66  4,79  5,09  5,43  5,66  5,82 | 0  60  120  150  180  240  300 | 53,50  77,82  96,63  104,36  111,16  122,38  131,05 | 0  30  60  120  240  300 | 7,78  7,98  8,16  8,52  9,04  9,23 | 0  60  120  150  180  240  300 | 5,25  5,69  6,00  6,13  6,24  6,42  6,57 |
| Окончание табл. 5 | | | | | | | |
| Вариант № 9 | | Вариант № 10 | | Вариант № 11 | | Вариант № 12 | |
|  | |  | |  | |  | |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0  100  200  400  600  800 | 26,66  28,13  29,59  32,63  35,62  38,38 | 0  360  600  840  1320  1800  2280 | 23,90  26,47  28,06  29,48  32,30  34,96  37,34 | 0  30  50  70  90  100  120 | 17,61  20,63  22,04  23,11  23,92  24,24  24,77 | 0  1200  2400  6000  12000  18000  24000 | 49,44  69,13  78,78  88,25  92,92  94,73  95,71 |
| Вариант № 13 | | Вариант № 14 | | Вариант № 15 | | Вариант № 16 | |
|  | |  | |  | |  | |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0  30  60  120  240  300 | 7,78  7,98  8,16  8,52  9,04  9,23 | 0  360  600  840  1320  1800  2280 | 23,90  26,47  28,06  29,48  32,30  34,96  37,34 | 0  60  120  150  180  240  300 | 5,25  5,69  6,00  6,13  6,24  6,42  6,57 | 0  1200  2400  6000  12000  18000  24000 | 4,52  4,66  4,79  5,09  5,43  5,66  5,82 |
| Вариант № 17 | | Вариант № 18 | | Вариант № 19 | | Вариант № 20 | |
|  | |  | |  | |  | |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0  30  50  70  90  100  120 | 17,61  20,63  22,04  23,11  23,92  24,24  24,77 | 0  60  120  150  180  240  300 | 53,50  77,82  96,63  104,36  111,16  122,38  131,05 | 0  30  60  120  240  300 | 5,76  6,18  6,56  7,26  8,37  8,81 | 0  100  200  400  600  800 | 26,66  28,13  29,59  32,63  35,62  38,38 |

**ЗАДАНИЕ 5**

**Сложные реакции.**

**Кинетика последовательных реакций**

1. Простые и сложные химические реакции. Приведите примеры и дайте пояснение этих понятий.

2. Назовите основные постулаты химической кинетики, которые используются при составлении уравнений сложных многостадийных химических процессов. Изложите суть этих постулатов.

3. Изобразите кинетическую схему обратимой реакции 1-го порядка. Запишите систему дифференциальных уравнений для описания скоростей отдельных стадий сложной реакции и реакции в целом. Приведите интегральные формы кинетического уравнения обратимой реакции 1-го порядка, на основе которых могут быть рассчитаны константы скоростей прямой  и обратной  реакций.

4. Изобразите кинетическую схему для 2-х параллельных реакций 1-го порядка. Запишите систему дифференциальных уравнений для описа-ния скоростей элементарных стадий процесса и реакции в целом. Приве-дите интегральные формы кинетического уравнения, позволяющие рассчи-тывать константы скоростей ( и ) элементарных стадий реакции.

5. Запишите систему дифференциальных уравнений для описания скоростей последовательной реакции 1-го порядка (реакция D), если реакция протекает в соответствии со схемой .

6. Приведите интегральные формы кинетического уравнения для рас-чёта концентрации каждого из трёх реагентов (А, В и С) последовательной реакции 1-го порядка (реакция D).

7. Приведите формулу для расчёта времени достижения максимальной концентрации промежуточного вещества B и рассчитайте  (значения констант скоростей  и  взять в табл. 6)

8. Приведите формулу для расчёта максимальной концентрации про-межуточного вещества В и вычислите .

9. Сделайте вывод о том, как изменяется (возрастает или уменьша-ется) величина максимальной концентрации промежуточного вещества В при изменении отношения констант скоростей промежуточных стадий  последовательной реакции D.

10. Определите время, за которое концентрация исходного реагента А в реакции D снизится вдвое, т.е. прореагирует половина вещества А.

11. Найдите время, отвечающее точке перегиба на кривой зависимо-сти концентрации продукта C реакции D от времени, т.е. .

12. Вычислите концентрации всех трёх реагентов (А, В и С) для реакции D в момент времени .

13. На основе данных (табл. 6) о величинах констант скоростей элементарных стадий ( и ) последовательной реакции 1-го порядка  рассчитайте концентрации ( моль/дм3 ) реагентов A, B и C в различные моменты времени (1, 2, 3, 5, 7, 10, 13 и 20 мин).

14. Постройте графики зависимости  для каждого из реагиру-ющих веществ (А, B и С) последовательной химической реакции D.

15. По графику  приближенно определите координаты поло-жения максимальной концентрации промежуточного вещества В, т.е. величины  и .

Если Вы затрудняетесь выполнить это задание, то обратитесь к литературе [2], с. 369 – 387, примеры 3, 4 (задачи с решениями)

Таблица 6

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| №  варианта |  |  |  | №  варианта |  |  |  |
| 1 | 0,20 | 0,10 | 4 | 11 | 0,20 | 0,40 | 11 |
| 2 | 0,20 | 0,05 | 4 | 12 | 0,30 | 0,50 | 11 |
| 3 | 0,03 | 0,10 | 6 | 13 | 0,40 | 0,60 | 9 |
| 4 | 0,03 | 0,05 | 6 | 14 | 0,50 | 0,60 | 9 |
| 5 | 0,04 | 0,20 | 7 | 15 | 0,60 | 0,80 | 6 |
| 6 | 0,04 | 0,30 | 7 | 16 | 0,70 | 0,30 | 6 |
| 7 | 0,05 | 0,15 | 8 | 17 | 0,40 | 0,15 | 4 |
| 8 | 0,05 | 0,10 | 8 | 18 | 0,50 | 0,10 | 4 |
| 9 | 0,06 | 0,20 | 12 | 19 | 0,70 | 0,20 | 7 |
| 10 | 0,06 | 0,15 | 12 | 20 | 0,60 | 0,20 | 7 |

**ЗАДАНИЕ 6**

**Фотохимические, цепные и каталитические реакции**

**1. Фотохимические реакции**

1. Дайте определение **фотохимической реакции***.* Укажите основные стадии фотохимической реакции. Темновые фотохимические процессы.

2. Что называется квантовым выходом фотохимической реакции. Закон Эйнштейна. Какие значения может принимать квантовый выход?

3. Укажите основные отличия фотохимической реакции от реакций с термическим возбуждением. Порядок фотохимической реакции.

4. Определите квантовый выход реакции, в которой при облучении реакционной системы светом интенсивностью *I* = 20 Дж/с за время *t* образовалось 100 г продукта А. Данные для расчёта возьмите в табл. 7 (λ – длина волны облучающего света,  – коэффициент поглощения света).

Таблица 7

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № варианта | Фотохимическая  реакция | Продукт  А | Время облу- чения (*t*, c) |  | нм |
| 1 |  |  | 13 | 1,0 | 436 |
| 2 |  |  | 21400 | 0,8 | 445 |
| 3 |  |  | 67000 | 0,5 | 313 |
| 4 |  |  | 16450 | 0,8 | 552 |
| 5 |  |  | 1 | 1,0 | 320 |
| 6 |  |  | 323000 | 0,3 | 310 |
| 7 |  |  | 5360 | 0,9 | 240 |
| 8 |  | S | 147400 | 0,6 | 208 |
| 9 |  |  | 122620 | 0,2 | 400 |
| 10 |  |  | 146000 | 0,3 | 210 |
| 11 |  |  | 51550 | 0,4 | 391 |
| 12 |  |  | 500500 | 0,7 | 210 |
| 13 |  |  | 13930 | 0,2 | 330 |
| 14 |  |  | 1207000 | 0,1 | 254 |
| 15 |  | С7H7Cl | 8500 | 0,5 | 405 |
| 16 |  |  | 32140 | 0,6 | 436 |
| 17 |  |  | 16530 | 0,9 | 420 |
| 18 |  |  | 229620 | 0,1 | 207 |
| 19 |  |  | 783500 | 0,4 | 313 |
| 20 |  |  | 18630 | 1,0 | 445 |

**2. Цепные реакции**

5. Дайте определение **цепной химической реакции**.

6. Перечислите основные стадии цепной реакции. Отметьте эти стадии для неразветвлённой цепной реакции D (табл. 8).Назовите механизм обрыва цепи.

7. Поясните, в чём состоит различие неразветвлённых и разветвлён-ных цепных реакций.

8. Укажите лимитирующую (скорость-определяющую) стадию нераз-ветвлённой цепной реакции D.

9. Получите кинетическое уравнение для скорости неразветвлённой цепной реакции , Р – продукт реакции.

10. Приведите кинетические кривые, выражающие зависимость ско-рости неразветвлённой и разветвлённой цепной реакции от времени, . На том же графике изобразите кинетическую кривую для реакции с термическим возбуждением.

Таблица 8

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| № варианта | Реакция D | Стадии цепной реакции D |
| 1 | 2 | 3 |
| 1, 11 |  |  |
| 2, 12 |  |  |
| 3, 13 |  |  |
| Окончание табл. 8 | | |
| 1 | 2 | 3 |
| 4, 14 |  |  |
| 5, 15 |  |  |
| 6, 16 |  |  |
| 7, 17 | 2 |  |
| 8, 18 |  |  |
| 9, 19 |  |  |
| 10, 20 |  |  |

**3. Каталитические реакции**

11. Дайте определение катализа. Перечислите основные типы каталитических реакций.

12. Приведите примеры гомогенных и гетерогенных каталитических реакций. Как зависит скорость гомогенной и гетерогенной катали-тической реакции от концентрации катализатора?

13. Как влияет введение катализатора в реакционную систему на сме-щение химического равновесия (константу химического равновесия )? Для обратимой гомогенной реакции 1-го порядка на одном графике приведите зависимость концентрации исходного реагента и продукта от времени протекания реакции для некаталитической и каталитической реакций (рассмотрите случаи ,  и ).

14. Какова основная причина увеличения скорости химической реак-ции в присутствии катализатора?

15. Селективность (избирательность) действия катализатора. Мера се-лективности каталитического действия.

16. Какие из следующих термодинамических и кинетических характе-ристик химической реакции изменяются при введении в реакционную систему катализатора: энергия активации , предэкспоненциальный множитель *А*, изменение энергии Гиббса , тепловой эффект , изменение энтропии , константа скорости , энтальпия активации , энтропия активации , энергия Гиббса активации ?

17. Во сколько раз увеличится скорость реакции В (табл. 10) при температуре *Т* в присутствии катализатора по сравнению со скоростью некаталитической реакции при условии неизменности величины предэкспоненциального множителя *А*?

18. Приведите схему (совокупность элементарных стадий) слитного механизма каталитической химической реакции и изобразите энергети-ческую диаграмму (изменение энергии реакционной системы как функцию координаты реакции) для рассматриваемого случая.

19. Приведите кинетическую схему раздельного (поэтапного) меха-низма каталитической химической реакции и изобразите энергетическую диаграмму.

Таблица 10

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| №  варианта | Реакция B | Катализатор | ,  кДж/моль | ,  кДж/моль | *T*, K |
| 1 |  |  | 120 | 80 | 450 |
| 2 |  |  | 150 | 120 | 500 |
| 3 |  |  | 200 | 130 | 400 |
| 4 |  |  | 90 | 80 | 420 |
| 5 |  |  | 140 | 90 | 480 |
| 6 |  |  | 110 | 70 | 600 |
| 7 |  |  | 80 | 60 | 380 |
| 8 |  |  | 130 | 110 | 520 |
| 9 |  |  | 160 | 120 | 540 |
| 10 |  |  | 180 | 130 | 460 |
| 11 |  |  | 150 | 80 | 450 |
| 12 |  |  | 180 | 120 | 550 |
| 13 |  |  | 220 | 150 | 440 |
| 14 |  |  | 120 | 80 | 460 |
| 15 |  |  | 140 | 100 | 580 |
| 16 |  |  | 130 | 70 | 650 |
| 17 |  |  | 120 | 60 | 480 |
| 18 |  |  | 150 | 110 | 620 |
| 19 |  |  | 160 | 130 | 550 |
| 20 |  |  | 190 | 120 | 490 |

Если Вы затрудняетесь выполнить это задание, то обратитесь к лите-ратуре [2], с. 416 – 432, примеры 1, 3, 4 (задачи с решениями), с. 445 – 461, примеры 2,3 (задачи с решениями)

Литература

1. Краткий справочник физико-химических величин /под ред. А. А. Рав- деля и А. М. Пономаревой. – СПб. : Химия, 2002. – 240 с.

2. *Киселева Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В.* Сборник примеров и задач по физической химии. – М. : Высшая школа, 1991. – 527 с.

3. Задания по физической химии для самостоятельной работы студентов /под ред. И. В. Кудряшова. – М. : МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1986. – 36 с.

4. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля /под ред. С. Ф. Белевского. – М. : Высшая школа, 1979. – 119 с.

5. Практикум по физической химии /под ред. И. В. Кудряшова. – М. : Высшая школа,1986. – 495 с.

7. *Стромберг А. Г.*, *Семченко Д. П.* Физическая химия. – М. : Высшая школа, 2006. – 528 с.

8 *Вишняков А. В.*, *Кизим Н. Ф.* Физическая химия. – М. : Химия, 2012. – 840 с.

9. *Мерецкий А. М., Белик В. В.* Растворы электролитов. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – 126 с.

10. *Мерецкий А. М., Белик В. В.* Основы электрохимической термодина- мики. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. – 180 с.