

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева**

**СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ЭЛЕКТРОХИМИЯ, ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА**

**Утверждено Редакционным
советом университета
в качестве учебного пособия**

**Москва
2021**

УДК 541.1
ББК 24.5:24.27,24.542я7
С13

Авторы:

В. Ю. Конюхов, А. В. Гребенник, А. Ю. Крюков, О. И. Воробьева

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор кафедры физической и
коллоидной химии ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы
народов» (РУДН)
И. И. Михаленко

Доктор химических наук, профессор кафедры общей и
неорганической химии Российского химико-технологического
университета им. Д. И. Менделеева
В. В. Щербаков

Сборник задач по физической химии. Электрохимия, химическая кинетика: учебное пособие / В. Ю. Конюхов, А. В. Гребенник, А. Ю. Крюков, О. И. Воробьева. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2021. – 224 с.

ISBN 978-5-7237-1874-6

Учебное пособие представляет собой сборник задач по темам: растворы электролитов, ЭДС электрохимических цепей, формальная кинетика, теории кинетики. Материал каждой главы включает теоретическое введение, задачи с решениями, задачи для самостоятельной работы и многовариантные домашние задания.

Пособие предназначено для подготовки студентов всех специальностей к контрольным работам и экзамену, для выполнения домашних работ в рамках курса «Электрохимия, химическая кинетика».

УДК 541.1
ББК 24.5:24.27,24.542я7

ISBN 978-5-7237-1874-6

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2021
© Конюхов В. Ю., Гребенник А. В.,
Крюков А. Ю., Воробьева О. И., 2021

Введение

Физическая химия – естественная точная наука, формулирующая общие принципы описания химических систем и процессов на основе фундаментальных законов физики. Курс физической химии в учебном плане подготовки химиков всегда является центральным, базой для специальных дисциплин. Ключевым условием успешного овладения им является умение решать практические задачи. Помощь в развитии этого умения может оказать сборник примеров и задач, ориентированный на современного студента и соответствующий учебным программам.

Несколько десятков лет основным учебным пособием такого рода является «Сборник примеров и задач по физической химии» [1], отвечающий современной ему учебной программе. В настоящее время курс физической химии претерпел значительные сокращения, уменьшено время, выделяемое студентам на его освоение. Поэтому подготовка современного сборника задач предъявляет новые требования: развёрнутые теоретические введения, простые и точные определения терминов, понятные алгоритмы решения задач, по возможности, простая математика. Такой сборник не является только дополнением к учебнику – это самостоятельное учебное пособие, в котором вопросы практики решения задач рассмотрены наиболее полно.

Данное пособие содержит разделы по электрохимии и химической кинетике, составляющие вторую часть программы курса физической химии. Каждый раздел включает теоретическое введение, примеры решения задач, а также задачи для самостоятельного решения и многовариантные задачи (домашние задания). Все теоретические введения и большая часть многовариантных задач составлены доц. Гребенником А. В., им же выполнены общая редакция материала, предоставленного другими авторами, и подготовка оригинал-макета книги.

Базовым учебником по физической химии для бакалавров в настоящее время является книга А. В. Вишнякова и Н. Ф. Кизима [2]. Ориентируясь на данный учебник, и принимая во внимание рекомендации ИЮПАК [3], авторы настоящего пособия поставили задачу раскрытия и объяснения общих положений теории на многих конкретных примерах.

ТЕМА 1. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1.1 Основные понятия

Электролиты – вещества, которые в жидком или твёрдом состоянии, в растворах или в расплавах содержат подвижные ионы, способные переносить электрический ток. Такие системы называют *ионными проводниками* или *проводниками II рода* в отличие от проводников I рода (электронных), какими являются, в первую очередь, металлы. Распад электролита на ионы при растворении или при расплавлении называется *электролитической диссоциацией*. Далее мы будем рассматривать особенности растворов электролитов в полярных жидких растворителях.

Степень диссоциации α – отношение количества вещества электролита, распавшегося на ионы, к его исходному количеству.

По природе химической связи и характеру процессов, протекающих при растворении, электролиты делят на *истинные* и *потенциальные*.

Истинные электролиты – это твёрдые вещества с ионной связью (ионные кристаллы). Взаимодействие их с полярным жидким растворителем приводит к выходу ионов из кристалла в раствор с одновременной их сольватацией молекулами растворителя.

Потенциальные электролиты – вещества, имеющие молекулы с полярной ковалентной связью. При взаимодействии с полярным растворителем они диссоциируют на ионы, находящиеся в равновесии с нераспавшимися молекулами. Этот процесс характеризуется термодинамической константой равновесия – *константой диссоциации* K_a (подробнее см. разд. 1.2). В теории электролитической диссоциации (С. Аррениус, 1887) утверждение о частичной равновесной диссоциации на ионы относилось ко всем электролитам.

По значениям степени диссоциации и константы диссоциации выделяют *сильные* электролиты, *слабые* электролиты и электролиты *средней силы*. Сильными принято считать электролиты, степень диссоциации которых в 0,1 М растворе $\alpha > 0,3$, слабыми – электролиты, для которых в тех же условиях $\alpha < 0,03$. Электролиты, для которых в 0,1 М

растворе $0,03 \leq \alpha \leq 0,3$ называют электролитами средней силы [4].

Сильные электролиты диссоциированы на ионы полностью ($\alpha = 1$) в растворах невысоких концентраций. Сильными электролитами в водных растворах являются истинные электролиты (ионные кристаллы – соли, щёлочи), у которых молекул нет ни в кристалле, ни в растворе (константа диссоциации $K_a \rightarrow \infty$). Сильными электролитами в водных растворах будут также потенциальные электролиты с высокой константой диссоциации, например, многие одноосновные неорганические кислоты, равновесие диссоциации которых сильно сдвинуто вправо и степень диссоциации α близка к единице.

Слабые электролиты частично диссоциируют на ионы, находящиеся в равновесии с молекулами электролита. Степень диссоциации слабого электролита в растворе быстро уменьшается при увеличении его концентрации. Количество ионов в растворе невелико, взаимодействием между ионами можно пренебречь. Слабыми электролитами в водных растворах являются, например, многие карбоновые кислоты, гидроксид аммония и замещённые аммонийные основания, фенолы.

Электролиты средней силы также частично диссоциируют на ионы, но количество ионов в их растворах заметно выше, чем в случае слабых электролитов, взаимодействием между ионами пренебречь нельзя.

Более строгое разделение электролитов на сильные, слабые и средней силы может быть дано по значению константы диссоциации [4]. Ниже приведены значения степени диссоциации α в 0,1 М водных растворах при 25 °С, вычисленные для электролитов, диссоциирующих на два однозарядных иона, в зависимости от значения константы диссоциации K_a :

K_a	∞	100	10	1	0,1	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
α	1	0,9994	0,994	0,948	0,700	0,313	0,106	0,033	0,010	0,003	0,001

Из приведённых значений α можно сделать следующие выводы. Слабыми при указанных условиях являются электролиты с константой диссоциации $K_a < 1 \cdot 10^{-4}$, для которых степень диссоциации в 0,1 М растворе менее 0,03. Электролиты, для которых $K_a \geq 1 \cdot 10^{-2}$ должны быть отнесены к группе сильных, так как в этом случае $\alpha > 0,3$.

Потенциальные электролиты с константой диссоциации $K_a \geq 10$ при концентрациях $c \leq 0,1$ М практически полностью диссоциированы на ионы.

Одновременно с диссоциацией электролита в растворе происходит *сольватация ионов* в результате их взаимодействия с полярными молекулами растворителя. Сольватированный ион имеет вокруг себя *сольватную оболочку* – несколько ориентированных молекул растворителя, непрочно связанных с ним. Взаимодействие молекул растворённого вещества с полярными молекулами растворителя и сольватация ионов являются главными причинами диссоциации потенциальных электролитов в растворах.

В растворах сильных электролитов и электролитов средней силы наблюдается электростатическое *взаимодействие ионов* друг с другом, которое выражено тем сильнее, чем выше концентрация раствора. Это взаимодействие в термодинамике растворов электролитов учитывают введением понятия активности. Активность компонента раствора зависит от стандартного состояния, выбранного для этого компонента.

Выбор стандартного состояния – возможность указать некоторое состояние компонента раствора как стандартное, относительно которого будет производиться отсчёт активности и коэффициента активности компонента. По определению в стандартном состоянии активность и коэффициент активности компонента одновременно равны единице.

Для растворов неэлектролитов в качестве стандартного состояния каждого компонента обычно выбирают состояние чистого вещества при температуре раствора (*симметричная система стандартных состояний*). Такой выбор стандартных состояний особенно удобен в случаях систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов, когда агрегатное состояние раствора и его компонентов одно и то же (например, жидкое).

В случае растворов электролитов для растворителя и растворённых веществ выбирают разные стандартные состояния (*несимметричная система стандартных состояний*). Для растворителя в качестве стандартного также используют состояние чистого вещества при температуре раствора. Но для растворённых веществ в этом случае в качестве стандартного состояния выбирают их состояние в *гипотетическом*

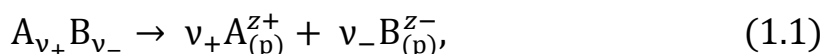
бесконечно разбавленном растворе, в котором взаимодействие между ионами отсутствует. Это гипотетическое состояние, в котором растворённое вещество при стандартной концентрации ($m^0 = 1$ моль/кг) ведёт себя так же, как в бесконечно разбавленном растворе [5].

При любом выборе стандартного состояния все относящиеся к нему величины и функции обозначают надстрочным символом «°».

Активность электролита как компонента раствора (компонента «2») стоит под логарифмом в уравнении его химического потенциала:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$$

Для сильного электролита, полностью диссоциированного в растворе на ν_+ катионов A^{z+} и ν_- анионов B^{z-} по уравнению



химические потенциалы ионов каждого вида в растворе (μ_i) связаны с активностями ионов (a_i):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

и с химическим потенциалом электролита (μ_2):

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- = \nu_+ (\mu_+^0 + RT \ln a_+) + \nu_- (\mu_-^0 + RT \ln a_-) = \\ &= \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0 + \nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- RT \ln a_- = \\ &= \mu_2^0 + RT \ln (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}) = \mu_2^0 + RT \ln a_2 \end{aligned}$$

Из последнего равенства имеем связь активности электролита a_2 с активностями ионов

$$a_2 = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

Моляльный коэффициент активности электролита (γ_2) или ионов (γ_i) – отношение активности к моляльной концентрации:

$$\begin{aligned} \gamma_2 &= \frac{a_2}{m_2/m^0} = \frac{a_2}{m_2} \\ \gamma_i &= \frac{a_i}{m_i/m^0} = \frac{a_i}{m_i} \end{aligned}$$

Моляльный коэффициент активности является безразмерным, так как в знаменателе записанных выражений стоит «безразмерная моляль-

ность» – моляльная концентрация, отнесённая к $m^0 = 1$ моль/кг, при записи формул m^0 обычно опускают. Активность и коэффициент активности электролита тем ближе к единице, чем более разбавлен раствор (в стандартном состоянии a_2 и γ_2 одновременно равны единице).

Ионы не являются компонентами растворов, так как нельзя добавить в раствор или извлечь из него только один вид ионов. Поэтому для ионов в растворах экспериментально определяют *средние ионные величины* – активность и коэффициент активности.

Средние ионные величины – моляльность $m_{\pm}$, активность $a_{\pm}$ и коэффициент активности $\gamma_{\pm}$ выражают через соответствующие характеристики катионов и анионов. Для сильного электролита $A_{v_+}B_{v_-}$, в растворе полностью диссоциированного на ионы по уравнению (1.1), при моляльности раствора m_2 концентрации ионов составляют $m_+ = v_+ \cdot m_2$, $m_- = v_- \cdot m_2$. Выражения для средних ионных величин имеют вид:

$$m_{\pm} = \sqrt[v]{m_+^{v_+} m_-^{v_-}} = \sqrt[v]{(v_+ \cdot m_2)^{v_+} (v_- \cdot m_2)^{v_-}} = m_2 \sqrt[v]{v_+^{v_+} v_-^{v_-}} = m_2 v_{\pm}$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[v]{\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}}$$

$$a_{\pm} = \sqrt[v]{a_+^{v_+} a_-^{v_-}} = \sqrt[v]{a_2} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$$

где $v = v_+ + v_-$ (сумма числа катионов и анионов), а коэффициент $v_{\pm}$ выражается формулой

$$v_{\pm} = \sqrt[v]{v_+^{v_+} v_-^{v_-}}$$

т.е. формально представляет собой средний ионный стехиометрический коэффициент иона, рассчитанный по коэффициентам v_+ и v_- в уравнении диссоциации электролита (1.1).

Валентный тип электролита – сочетание зарядовых чисел катиона и аниона, например: «1-1» (HCl, NaCl, KOH, HCOOH), «1-2» (Na_2SO_4), «2-1» (CaCl_2), «2-2» (CuSO_4), «3-1» (AlCl_3) и др. Валентный тип электролита определяет значения коэффициентов v_+ , v_- и конкретный вид выражений для средних ионных величин. Примеры выражений

средних ионных величин для сильных электролитов различных валентных типов представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

**Примеры выражений средних ионных величин
сильных электролитов различных валентных типов**

Валентный тип электролита	Примеры	$\nu_{\pm}$	$\gamma_{\pm}$	$m_{\pm}$	$a_{\pm}$
Бинарные 1-1; 2-2; 3-3	KCl, ZnSO ₄ , LaFe(CN) ₆	1	$(\gamma_+\gamma_-)^{1/2}$	m	$m^2\gamma_{\pm}^2$
Тернарные 2-1; 1-2	CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄	$\sqrt[3]{4} = 1,587$	$(\gamma_+\gamma_-^2)^{1/3}$ $(\gamma_+^2\gamma_-)^{1/3}$	$4^{1/3}m$	$4m^3\gamma_{\pm}^3$
Квартернарные 3-1; 1-3	LaCl ₃ , K ₃ Fe(CN) ₆	$\sqrt[4]{27} = 2,279$	$(\gamma_+\gamma_-^3)^{1/4}$ $(\gamma_+^3\gamma_-)^{1/4}$	$27^{1/4}m$	$27m^4\gamma_{\pm}^4$
4-1; 1-4	Th(NO ₃) ₄ K ₄ Fe(CN) ₆	$\sqrt[5]{256} = 3,031$	$(\gamma_+\gamma_-^4)^{1/5}$ $(\gamma_+^4\gamma_-)^{1/5}$	$256^{1/5}m$	$256m^5\gamma_{\pm}^5$
3-2	Al ₂ (SO ₄) ₃	$\sqrt[5]{108} = 2,551$	$(\gamma_+^2\gamma_-^3)^{1/5}$	$108^{1/5}m$	$108m^5\gamma_{\pm}^5$

Водородный показатель рН раствора – отрицательный десятичный логарифм активности ионов H⁺:

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

В случае разбавленных водных растворов слабых электролитов (при отсутствии в растворе посторонних сильных электролитов) можно допустить, что $a_{\text{H}^+} \approx m_{\text{H}^+} \approx c_{\text{H}^+}$, где c_{H^+} – молярная концентрация ионов H⁺ в моль/дм³. В этом случае

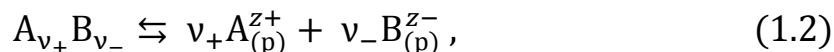
$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}$$

Средние ионные коэффициенты активности электролитов в водных растворах приведены в справочнике [6] (табл. 72, с. 130 и табл. 73, с. 133).

1.2 Равновесие диссоциации электролитов

Константа диссоциации K_a – термодинамическая константа равновесия ионов с нераспавшимися молекулами электролита.

Для потенциальных электролитов диссоциацию на ионы можно выразить уравнением



в соответствии с которым выражение константы диссоциации через равновесные активности ионов и недиссоциированных молекул имеет вид:

$$K_a = \frac{a_+^{v_+} a_-^{v_-}}{a_{AB}}$$

Для слабых электролитов в разбавленных растворах количество ионов мало и взаимодействием между ионами можно пренебречь. При этом ионные коэффициенты активности $\gamma_i \approx 1$ и активности ионов численно близки к их моляльным концентрациям. Для таких электролитов вместо K_a можно использовать эмпирическую константу диссоциации K_m , выраженную через равновесные моляльности (m_i , моль/кг):

$$K_m = \frac{m_+^{v_+} m_-^{v_-}}{m_{AB}}$$

В случае разбавленных водных растворов при $m_i \approx c_i$ возможно перейти и к эмпирической константе диссоциации K_c , выраженной через равновесные молярные концентрации (c_i , моль/дм³):

$$K_c = \frac{c_+^{v_+} c_-^{v_-}}{c_{AB}}$$

Выражая концентрации молекул и ионов из материального баланса диссоциации электролита в разбавленном растворе при начальной концентрации раствора c

$$c_{AB} = c - \alpha c = (1 - \alpha)c$$

$$c_i = v_i \alpha c,$$

получаем выражение для константы диссоциации K_c :

$$K_c = \frac{v_+^{v_+} v_-^{v_-} \alpha^{v_+ + v_-} c^{v_+ + v_- - 1}}{1 - \alpha}$$

Для слабых электролитов, диссоциирующих на два иона (бинарных, например, валентного типа 1-1), в уравнении диссоциации $v_+ = v_- = 1$, выражение для K_c имеет вид:

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{V}$$

Это выражение, а также его вариант с электропроводностью раствора (см. разд. 2.2), называют *законом разведения* В. Оствальда. Для разбавленных растворов слабых кислот и оснований данное выражение применимо, если концентрации ионов в растворе значительно выше наблюдаемых при собственной диссоциации чистого растворителя.

Разведение раствора V – величина, обратная молярной концентрации, численно равная объёму раствора, содержащему 1 моль растворённого вещества:

$$V = \frac{1}{c}$$

Для термодинамической константы диссоциации K_a справедливы основные уравнения, известные для константы химического равновесия. В частности,

уравнение изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H_d^0}{RT^2}$$

уравнение изотермы Вант-Гоффа для условий равновесия:

$$\Delta G_d^0 = -RT \ln K_a$$

и уравнение Гиббса–Гельмгольца:

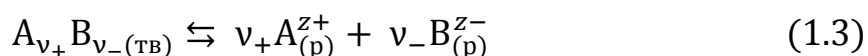
$$\Delta G_d^0 = \Delta H_d^0 - T \Delta S_d^0 = \Delta H_d^0 + T \frac{d \Delta G_d^0}{dT}$$

Определяемые из этих выражений энтальпия (ΔH_d^0), энтропия (ΔS_d^0) и энергия Гиббса (ΔG_d^0) диссоциации учитывают одновременные процессы диссоциации электролита и сольватации ионов.

1.3 Растворимость малорастворимых электролитов

Группа малорастворимых в воде твёрдых соединений включает галогениды серебра, сульфаты и карбонаты щёлочноземельных металлов, а также сульфиды и гидроксиды переходных металлов и др. Все они обычно представляют собой сильные электролиты – при малой растворимости в растворах они полностью диссоциированы на ионы.

Растворимость – концентрация насыщенного жидкого раствора в равновесии с нерастворившейся твёрдой фазой. Это равновесие можно выразить уравнением:



Произведение растворимости электролита – произведение равновесных активностей ионов в его насыщенном растворе, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам ионов в (1.3):

$$K_s = a_+^{v_+} a_-^{v_-} = \gamma_{\pm}^{v_+ + v_-} m_+^{v_+} m_-^{v_-}$$

В случае, когда твёрдая фаза представляет собой чистое вещество, активность компонента в ней равна единице. При этом произведение растворимости электролита K_s равно константе K_a равновесия ионов с твёрдой фазой, выражаемого уравнением (1.3):

$$K_a = \frac{a_+^{v_+} a_-^{v_-}}{a_{A_{v_+} B_{v_-}(\text{ТВ})}} = \frac{a_+^{v_+} a_-^{v_-}}{1} = K_s$$

Поэтому произведение растворимости электролита K_s в конкретном растворителе есть *функция только температуры*. Справочные данные о произведении растворимости приведены в [6, табл. 78, с. 142].

Рассмотрим растворимость m_s малорастворимого электролита $A_{v_+} B_{v_-}$ в чистой воде и в водных растворах индифферентных (не имеющих общих ионов с $A_{v_+} B_{v_-}$) сильных электролитов. В данном случае единственным источником ионов A^{z_+} и B^{z_-} является малорастворимый электролит. Моляльные концентрации ионов связаны с растворимостью электролита: $m_+ = v_+ m_s$, $m_- = v_- m_s$ и выражение для K_s имеет вид

$$K_s = \gamma_{\pm}^{v_+ + v_-} m_+^{v_+} m_-^{v_-} = v_+^{v_+} v_-^{v_-} \gamma_{\pm}^{v_+ + v_-} m_s^{v_+ + v_-}$$

в соответствии с которым растворимость m_s электролита

$$m_s = \frac{1}{\gamma_{\pm}} \left(\frac{K_s}{v_+^{v_+} v_-^{v_-}} \right)^{1/v}$$

При растворении соединений с очень малыми значениями K_s в чистой воде количество ионов в растворе мало, коэффициент активности $\gamma_{\pm}$ равен 1. В этом случае растворимость m_{s0} электролита в чистой воде

$$m_{s0} = \left(\frac{K_s}{v_+^{v_+} v_-^{v_-}} \right)^{1/v}$$

и в растворе индифферентного сильного электролита, определяющего ион-ионное взаимодействие и значение коэффициента активности $\gamma_{\pm}$

$$m_s = \frac{m_{s0}}{\gamma_{\pm}}$$

Для электролита валентного типа 1-1 ($v_+ = 1, v_- = 1, v = 2$):

$$m_{s0} = \sqrt{K_s}$$

$$m_s = \frac{m_{s0}}{\gamma_{\pm}} = \frac{\sqrt{K_s}}{\gamma_{\pm}}$$

Растворимость малорастворимого соединения будет резко снижаться по сравнению с m_{s0} в случае присутствия в растворе постороннего сильного электролита с одноимённым ионом (с концентрацией этого иона, значительно большей наблюдаемой для малорастворимого соединения в чистой воде). К примеру, если посторонний электролит имеет общий с малорастворимым соединением катион A^{z+} , то концентрация этих катионов m_+ будет задана посторонним электролитом. В этом случае

$$K_s = \gamma_{\pm}^{v_+ + v_-} m_+^{v_+} m_-^{v_-} = \gamma_{\pm}^{v_+ + v_-} m_+^{v_+} (v_- m_s)^{v_-} = \gamma_{\pm}^{v_+ + v_-} m_+^{v_+} v_-^{v_-} m_s^{v_-}$$

$$m_s = \frac{1}{v_-} \left(\frac{K_s}{\gamma_{\pm}^{v_+ + v_-} m_+^{v_+}} \right)^{1/v_-}$$

Для электролита валентного типа 1-1 ($v_+ = 1, v_- = 1, v = 2$):

$$K_s = \gamma_{\pm}^2 m_+ m_s$$

$$m_s = \frac{K_s}{\gamma_{\pm}^2 m_+}$$

1.4 Теоретический расчёт коэффициентов активности электролитов

Ионная сила раствора I – полусумма произведений моляльности¹ ионов каждого вида m_i на квадрат их зарядового числа z_i :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (m_i z_i^2)$$

Правило ионной силы (Г. Льюис, М. Рендалл, США, 1921): *В разбавленных растворах (электролитов в одном и том же растворителе) средний ионный коэффициент активности данного сильного электролита одинаков во всех растворах с одинаковой ионной силой.*

Электростатическая теория Дебая–Хюккеля (П. Дебай, Э. Хюккель, Германия, 1923) описывает взаимодействие ионов в растворе как взаимодействие любого центрального иона с его окружением – *ионной атмосферой*, имеющей сферическую симметрию в отсутствие внешнего поля. Молекулярная структура растворителя не рассматривается, а из всех свойств ионов первое приближение теории учитывает только заряд.

Первое приближение теории Дебая–Хюккеля² для коэффициента активности γ_i данного вида ионов с зарядовым числом z_i и для среднего ионного коэффициента активности $\gamma_{\pm}$:

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

Константа A – теоретически определяемый параметр, зависящий от свойств растворителя и от температуры:

$$A = \frac{N_{\text{AB}}^2 e^3 \sqrt{2\pi\rho}}{(4\pi\epsilon_0 \epsilon RT)^{\frac{3}{2}} \ln 10} = \frac{F^2 e \sqrt{2\pi\rho}}{(4\pi\epsilon_0 \epsilon RT)^{\frac{3}{2}} \ln 10}$$

¹ В литературе существует также вариант подобного выражения для ионной силы, в котором вместо моляльности ионов используется их молярная концентрация, ИЮПАК [3] допускает оба выражения.

² Записанные выражения в учебной литературе называют также «предельным законом Дебая–Хюккеля», хотя математически предельный закон имеет вид предела:

$$\lim_{I \rightarrow 0} \frac{d \lg \gamma_i}{d \sqrt{I}} = -A z_i^2$$

где N_A – число Авогадро в моль⁻¹, e – элементарный электрический заряд, ρ – плотность растворителя, ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя, R – универсальная газовая постоянная, $F = e \cdot N_A$ – постоянная Фарадея, T – абсолютная температура.

При температуре 298,15 К для водных растворов значение A составляет 0,5114 кг^{1/2}·моль^{-1/2} ($\rho = 997,07$ кг/м³, $\epsilon = 78,25$) и уравнения первого приближения теории Дебая–Хюккеля применимы при ионной силе не более 0,01 моль/кг, область их применимости та же, что и у правила ионной силы.

Второе приближение теории Дебая–Хюккеля для среднего ионного коэффициента активности электролита (учитывает размеры ионов):

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}$$

где в числителе записано выражение первого приближения теории, a – расстояние наибольшего сближения ионов (эмпирически определяемый параметр), B – функция температуры и свойств среды, вычисляемая теоретически. Для водных растворов произведение aB часто близко к единице. Допущению $aB = 1$ соответствует уравнение Гюнтельберга:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

В случае водных растворов электролитов валентного типа 1-1 при температуре 298 К это уравнение обычно применимо при $I \leq 0,1$ моль/кг.

Третье приближение теории Дебая–Хюккеля для среднего ионного коэффициента активности электролита (учитывает изменение диэлектрической проницаемости среды вблизи ионов, параметры aB и C определяют обработкой экспериментальных данных):

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + CI$$

На рис. 1.1 показаны графики функций трёх приближений теории Дебая–Хюккеля (линии) в сравнении с экспериментальными данными.

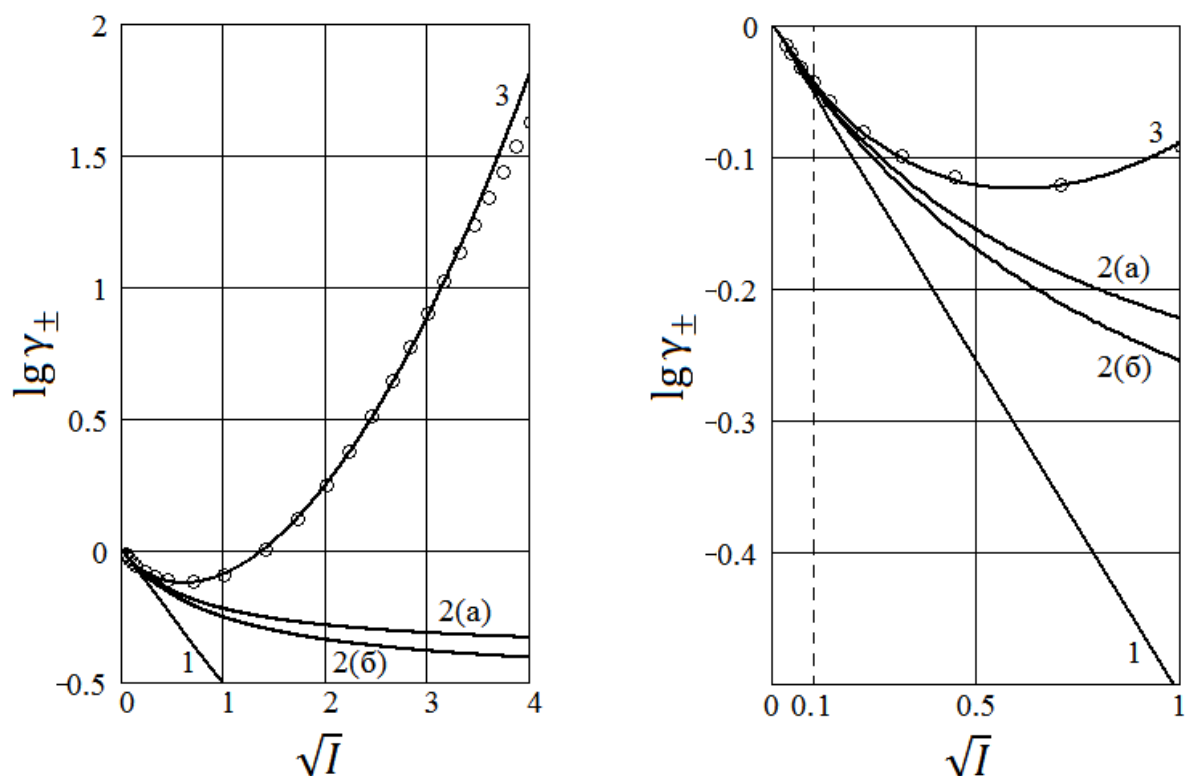


Рис. 1.1. Описание экспериментальных данных о средних ионных коэффициентах активности HCl в водных растворах при 25 °С (точки по данным [6, табл. 72, с. 130]) тремя приближениями теории Дебая–Хюккеля:

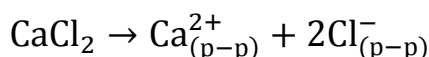
Линии: 1 – первое приближение; 2(а) – второе приближение при $aB = 1,29$; 2(б) – второе приближение при $aB = 1$ (уравнение Гюнтельберга); 3 – третье приближение при $aB = 1,29$ и $C = 0,134$. Штриховая вертикаль – верхний предел применимости первого приближения $\sqrt{0,01} = 0,1$ (моль/кг)^{1/2}.

Из рис. 1.1 видно, что первое приближение теории Дебая–Хюккеля (прямая) применимо только в области сильно разбавленных растворов. Область второго приближения шире, но оно не описывает минимум, наблюдаемый в массиве экспериментальных данных. Третье приближение (линия по точкам) в ряде случаев может адекватно описывать экспериментальные данные в широком интервале концентраций. Известно, что уравнение третьего приближения теории Дебая–Хюккеля наиболее точно описывает данные сильных электролитов валентного типа 1-1 (кислоты, щёлочи, соли), а также типов 2-1 и 1-2 (соли сильных кислот и сильных оснований).

Примеры решения задач

Задача 1. Пользуясь справочными данными, вычислите среднюю ионную моляльность, среднюю ионную активность и активность электролита CaCl_2 для 0,01m водного раствора CaCl_2 при температуре 25 °С.

Решение. Полная диссоциация на ионы сильного электролита CaCl_2 в водном растворе выражается уравнением:



В соответствии с уравнением (1.1) стехиометрические коэффициенты $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 2$. По условию концентрация электролита в растворе задана 0,01m, что соответствует его моляльности $m_2 = 0,01$ моль/кг. При растворении 0,01 моль CaCl_2 в 1 кг воды моляльные концентрации катионов и анионов составят

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = \nu_+ m_2 = 1 \cdot 0,01 = 0,01 \text{ моль/кг}$$

$$m_{\text{Cl}^{-}} = \nu_- m_2 = 2 \cdot 0,01 = 0,02 \text{ моль/кг}$$

Тогда средняя ионная моляльность будет равна

$$m_{\pm} = \sqrt[\nu]{m_{\text{Ca}^{2+}}^{\nu_+} \cdot m_{\text{Cl}^{-}}^{\nu_-}} = \sqrt[3]{0,01^1 \cdot 0,02^2} = \sqrt[3]{4 \cdot 10^{-6}} = 1,59 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}$$

или по соответствующей формуле из табл. 1.1

$$m_{\pm} = m_2 \sqrt[\nu]{\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}} = m_2 \sqrt[3]{1^1 \cdot 2^2} = 0,01 \sqrt[3]{4} = 1,59 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}$$

Для расчёта активности воспользуемся данными о средних ионных коэффициентах активности $\gamma_{\pm}$ электролитов в водных растворах при 25 °С [6, табл. 72, с. 130]. Для 0,01m водного раствора CaCl_2 $\gamma_{\pm} = 0,731$.

Средняя ионная активность:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} = 0,731 \cdot 1,59 \cdot 10^{-2} = 1,16 \cdot 10^{-2}$$

Активность электролита CaCl_2 как компонента раствора

$$a_2 = a_{\pm}^{\nu} = (1,16 \cdot 10^{-2})^3 = 1,56 \cdot 10^{-6}$$

Ответ: $m_{\pm} = 1,59 \cdot 10^{-2}$ моль/кг, $a_{\pm} = 1,16 \cdot 10^{-2}$, $a_2 = 1,56 \cdot 10^{-6}$.

Задача 2. Ионная сила водного раствора KCl равна 0,01 моль/кг. Какова его моляльность? Какова должна быть моляльность CaCl₂ в его водном растворе, чтобы ионная сила раствора была бы равна 0,01 моль/кг?

Решение. Ионную силу I водного раствора KCl (сильный электролит валентного типа 1-1) вычислим, учитывая только концентрации ионов K⁺ и Cl⁻, полученных от растворённой соли³:

$$I = \frac{1}{2} \sum (m_i \cdot z_i^2) = \frac{1}{2} \cdot [m \cdot 1^2 + m \cdot (-1)^2] = \frac{2m}{2} = m = 0,01 \text{ моль/кг}$$

Тогда моляльность раствора KCl: $m = 0,01$ моль/кг.

Для водного раствора CaCl₂ (сильный электролит типа 2-1) ионная сила:

$$I = \frac{1}{2} \sum (m_i \cdot z_i^2) = \frac{1}{2} \cdot [m \cdot 2^2 + 2 \cdot m \cdot (-1)^2] = \frac{6m}{2} = 3m = 0,01 \text{ моль/кг}$$

Отсюда моляльность водного раствора CaCl₂ с этой ионной силой

$$m = \frac{I}{3} = \frac{0,01}{3} = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг}$$

Вывод: Для растворов сильных электролитов валентного типа 1-1 ионная сила равна моляльности раствора. Для растворов сильных электролитов других валентных типов ионная сила больше моляльности.

Ответ: $m = 0,01$ моль/кг (KCl) и $m = 3,33 \cdot 10^{-3}$ моль/кг (CaCl₂).

Задача 3. Рассчитайте величины ионной силы трёх водных растворов: NaCl, CaCl₂ и LaCl₃ с концентрацией электролита 0,01 моль/кг в каждом. По первому приближению теории Дебая–Хюккеля найдите средние ионные коэффициенты активности электролита в этих растворах при 25 °С, сравните результаты с данными справочника [6, табл. 72, с. 130].

Решение. Рассчитаем значения ионной силы растворов:

NaCl (сильный электролит валентного типа 1-1):

$$I = \frac{1}{2} \sum (m_i \cdot z_i^2) = \frac{1}{2} \cdot [m \cdot 1^2 + m \cdot (-1)^2] = \frac{2m}{2} = m = 0,01 \text{ моль/кг}$$

³ Концентрациями ионов H⁺ и OH⁻, полученных при собственной диссоциации воды, в расчётах ионной силы водных растворов можно пренебречь, если концентрации ионов от растворённого электролита во много раз больше.

CaCl_2 (сильный электролит валентного типа 2-1):

$$I = \frac{1}{2} \sum (m_i \cdot z_i^2) = \frac{1}{2} \cdot [m \cdot 2^2 + 2 \cdot m \cdot (-1)^2] = \frac{6m}{2} = 3m = 0,03 \text{ моль/кг}$$

LaCl_3 (сильный электролит валентного типа 3-1):

$$I = \frac{1}{2} \sum (m_i \cdot z_i^2) = \frac{1}{2} \cdot [m \cdot 3^2 + 3 \cdot m \cdot (-1)^2] = \frac{12m}{2} = 6m = 0,06 \text{ моль/кг}$$

Средние ионные коэффициенты активности найдём по уравнению первого приближения теории Дебая–Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

NaCl :

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,511 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,01} = -0,0511$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,0511} = 0,889$$

Справочные данные: $\gamma_{\pm} = 0,903$ (ошибка 1,5 %).

CaCl_2 :

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,511 \cdot 2 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,03} = -0,177$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,177} = 0,665$$

Справочные данные: $\gamma_{\pm} = 0,731$ (ошибка 9 %).

LaCl_3 :

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,511 \cdot 3 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,06} = -0,376$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,376} = 0,421$$

Справочные данные: $\gamma_{\pm} = 0,560$ (ошибка 25 %).

Выводы:

1. В области разбавленных растворов при одной и той же концентрации средний ионный коэффициент активности электролита тем меньше, чем больше произведение зарядовых чисел ионов, наибольшее значение коэффициента активности наблюдается у электролита типа 1-1.

2. Для водных растворов сильных электролитов при температуре 25 °С первое приближение теории Дебая–Хюккеля применимо при ионной силе не более 0,01 моль/кг.

Ответ представим в виде таблицы:

Электролит	I , моль/кг	$\gamma_{\pm}$ (расчёт)	$\gamma_{\pm}$ (справочник)
NaCl	0,01	0,889	0,903
CaCl ₂	0,03	0,665	0,731
LaCl ₃	0,06	0,421	0,560

Задача 4. Вычислите ионную силу водного раствора, содержащего NaCl и Na₂SO₄ с концентрациями 0,004m и 0,002m соответственно. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте средний ионный коэффициент активности NaCl в этом растворе при 25 °С.

Решение. NaCl и Na₂SO₄ в водном растворе – сильные электролиты, полностью распавшиеся на ионы. Концентрации ионов в данном растворе:

$$m_{\text{Na}^+} = 1 \cdot 0,004 + 2 \cdot 0,002 = 0,008 \text{ моль/кг}$$

$$m_{\text{Cl}^-} = 1 \cdot 0,004 = 0,004 \text{ моль/кг}$$

$$m_{\text{SO}_4^{2-}} = 1 \cdot 0,002 = 0,002 \text{ моль/кг}$$

Вычисляем ионную силу раствора:

$$I = \frac{\sum [m_i z_i^2]}{2} = \frac{0,008 \cdot 1^2 + 0,004 \cdot (-1)^2 + 0,002 \cdot (-2)^2}{2} = 0,010 \text{ моль/кг}$$

Найденная ионная сила соответствует пределу применимости первого приближения теории Дебая–Хюккеля. Средний ионный коэффициент активности NaCl в растворе рассчитаем по зарядовым числам ионов Na⁺, Cl[–] и значению ионной силы раствора:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0,511 \cdot |(-1) \cdot 1| \sqrt{0,010} = -0,0511$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{\lg \gamma_{\pm}} = 0,889$$

Вывод: В разбавленном растворе нескольких электролитов коэффициент активности каждого из них может быть вычислен по первому приближению теории Дебая–Хюккеля и значению ионной силы раствора.

Ответ: $I = 0,010$ моль/кг, $\gamma_{\pm} = 0,889$.

Задача 5. Рассчитайте средний ионный коэффициент активности, среднюю ионную активность и активность компонента $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при 298 К в водном растворе, содержащем соли $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с моляльными концентрациями 0,001 моль/кг и 0,0002 моль/кг соответственно.

Решение. Для расчёта среднего ионного коэффициента активности $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в водном растворе при 298 К по уравнению первого приближения теории Дебая–Хюккеля требуется значение ионной силы раствора. Данные соли – сильные электролиты, в водном растворе они полностью диссоциированы на ионы. При диссоциации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образуется 2 иона NO_3^- и 4 иона K^+ , поэтому моляльности этих ионов в 2 и 4 раза больше моляльности соответствующей соли:

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = 1 \cdot 0,001 = 0,001 \text{ моль/кг}$$

$$m_{\text{NO}_3^-} = 2 \cdot 0,001 = 0,002 \text{ моль/кг}$$

$$m_{\text{K}^+} = 4 \cdot 0,0002 = 0,0008 \text{ моль/кг}$$

$$m_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 1 \cdot 0,0002 = 0,0002 \text{ моль/кг}$$

Вычисляем ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum (m_i \cdot z_i^2) = \frac{1}{2} \cdot [0,001 \cdot 2^2 + 0,002 \cdot (-1)^2 + 0,0008 \cdot 1^2 + 0,0002 \cdot (-4)^2] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг}$$

При такой ионной силе для расчёта среднего ионного коэффициента активности $\gamma_{\pm}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ применимо уравнение первого приближения теории Дебая–Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,511 \cdot |2 \cdot (-1)| \sqrt{0,005} = -0,0723$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{\lg \gamma_{\pm}} = 0,847$$

Среднюю ионную моляльность $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ рассчитаем по уравнению:

$$m_{\pm} = m \cdot \nu_{\pm} = 0,001 \cdot (1^1 \cdot 2^2)^{\frac{1}{3}} = 1,59 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг}$$

Теперь вычислим среднюю ионную активность $a_{\pm}$ и активность a_2 соли $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в растворе:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} = 0,847 \cdot 1,59 \cdot 10^{-3} = 1,35 \cdot 10^{-3}$$

$$a_2 = (a_{\pm})^{\nu} = (1,35 \cdot 10^{-3})^3 = 2,47 \cdot 10^{-9}$$

Ответ: $\gamma_{\pm} = 0,847$, $a_{\pm} = 1,35 \cdot 10^{-3}$, $a_2 = 2,47 \cdot 10^{-9}$.

Задача 6. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов и средний ионный коэффициент активности электролита в 0,001м водном растворе NaCl и в 0,001м водном растворе CaCl₂ при температуре 25 °С.

Решение. Коэффициенты активности ионов, а также средний ионный коэффициент активности электролита в разбавленном водном растворе можно вычислить по первому приближению теории Дебая–Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -0,511 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,511 \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I}$$

Найдём ионные силы растворов:

NaCl (сильный электролит валентного типа 1-1):

$$I = \frac{1}{2} \sum (m_i \cdot z_i^2) = \frac{1}{2} \cdot [m \cdot 1^2 + m \cdot (-1)^2] = \frac{2m}{2} = m = 0,001 \text{ моль/кг}$$

CaCl₂ (сильный электролит валентного типа 2-1):

$$I = \frac{1}{2} \sum (m_i \cdot z_i^2) = \frac{1}{2} \cdot [m \cdot 2^2 + 2 \cdot m \cdot (-1)^2] = \frac{6m}{2} = 3m = 0,003 \text{ моль/кг}$$

Теперь рассчитаем коэффициенты активности ионов γ_+ , γ_- и средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm}$.

NaCl:

$$\lg \gamma_+ = -0,511 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,001} = -0,0162; \quad \gamma_+ = 10^{\lg \gamma_+} = 0,963$$

$$\lg \gamma_- = -0,511 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{0,001} = -0,0162; \quad \gamma_- = 10^{\lg \gamma_-} = 0,963$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,511 \cdot |1 \cdot (-1)| \cdot \sqrt{0,001} = -0,0162; \quad \gamma_{\pm} = 10^{\lg \gamma_{\pm}} = 0,963$$

CaCl₂:

$$\lg \gamma_+ = -0,511 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,003} = -0,112; \quad \gamma_+ = 10^{\lg \gamma_+} = 0,773$$

$$\lg \gamma_- = -0,511 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{0,003} = -0,028; \quad \gamma_- = 10^{\lg \gamma_-} = 0,938$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,511 \cdot |2 \cdot (-1)| \cdot \sqrt{0,003} = -0,056; \quad \gamma_{\pm} = 10^{\lg \gamma_{\pm}} = 0,879$$

Вывод: Для симметричных сильных электролитов (валентных типов 1-1, 2-2, 3-3) в области разбавленных водных растворов ($I \leq 0,01$ моль/кг при 25 °С) коэффициенты активности анионов и катионов одинаковы и равны среднему ионному коэффициенту активности. Это легко обосновать уравнениями первого приближения теории Дебая–Хюккеля, поскольку в данном случае модуль произведения зарядовых чисел ионов равен квадрату каждого из них:

$$|z_+ \cdot z_-| = z_+^2 = z_-^2 \Rightarrow \lg \gamma_+ = \lg \gamma_- = \lg \gamma_{\pm}$$

Ответ: NaCl: $\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_{\pm} = 0,963$;

CaCl₂: $\gamma_+ = 0,773$; $\gamma_- = 0,938$; $\gamma_{\pm} = 0,879$.

Задача 7. По результатам задачи 6 вычислите активности катионов и анионов в 0,001м водном растворе NaCl при 25 °С и численно сравните их с моляльными и молярными концентрациями. Плотность раствора считайте равной плотности воды.

Решение. Плотность воды при 25 °С приведена в справочнике [6, табл. 9, с. 15]: $\rho = 0,997$ г/см³. Молярную концентрацию раствора найдём по формуле ($M = 58,5$ г/моль – молярная масса NaCl):

$$c = \frac{1000\rho m}{1000 + mM} = \frac{1000 \cdot 0,997 \cdot 0,001}{1000 + 0,001 \cdot 58,5} = 9,97 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \approx \\ \approx 0,001 \text{ моль/л}$$

Концентрации ионов Na⁺ и Cl⁻ в растворе одинаковы:

$$c_{\text{Na}^+} = c_{\text{Cl}^-} = 0,001 \text{ моль/л}$$

$$m_{\text{Na}^+} = m_{\text{Cl}^-} = 0,001 \text{ моль/кг}$$

По результатам задачи 6 коэффициенты активности катионов и анионов в данном растворе совпадают: $\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_{\pm} = 0,963$. Поэтому и активности ионов Na⁺ и Cl⁻ равны друг другу и численно очень близки к концентрациям (различие около 3,8 %):

$$a_{\text{Na}^+} = \gamma_+ m_{\text{Na}^+} = 0,963 \cdot 0,001 = 9,63 \cdot 10^{-4}$$

$$a_{\text{Cl}^-} = \gamma_- m_{\text{Cl}^-} = 0,963 \cdot 0,001 = 9,63 \cdot 10^{-4}$$

Выводы:

1. Моляльная концентрация сильно разбавленного водного раствора (0,001 моль/кг) оказалась численно равна его молярной концентрации (0,001 моль/л), поскольку при комнатной температуре 1 литр (т.е. 1 дм³) такого раствора содержит практически 1 кг растворителя. То же утверждение справедливо и для концентраций ионов.

2. Совпадение коэффициентов активности катионов и анионов в разбавленных растворах ($I \leq 0,01$ моль/кг при 25 °С) симметричных сильных электролитов приводит к совпадению активностей ионов.

3. При 25 °С и концентрациях однозарядных ионов в разбавленном водном растворе $m \leq 0,001$ моль/кг отклонение активностей ионов от их концентраций не превышает 4 % и уменьшается с разбавлением раствора. Поэтому при данных условиях активности ионов могут быть заменены их концентрациями с ошибкой не более 4 %.

Ответ: $a_{\text{Na}^+} = a_{\text{Cl}^-} = 9.63 \cdot 10^{-4}$.

Задача 8. Пользуясь справочными данными о коэффициентах активности, вычислите рН водных растворов HCl с концентрациями 0,01m и 0,1m при температуре 25 °С.

Решение. Значения рН водных растворов HCl вычислим по выражению:

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

Хлороводород в водных растворах ведёт себя как сильная кислота (соляная кислота) – полностью диссоциирует на ионы H^+ и Cl^- . Концентрации этих ионов в растворе одинаковы и равны исходной концентрации HCl. В решении задачи 6 мы видели, что для разбавленных водных растворов ($I \leq 0,01$ моль/кг при 25 °С) сильных электролитов валентного типа 1-1 имеет место равенство $\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_{\pm}$. Для первого раствора HCl (0,01m) оно выполняется теоретически строго, для второго раствора (0,1m) будет приемлемым допущением. Средние ионные коэффициенты активности HCl в растворах найдём по справочной таблице [6, табл. 72, с. 130]. Для 0,01m HCl $\gamma_{\pm} = 0,904 = \gamma_{\text{H}^+}$, для 0,1m HCl $\gamma_{\pm} = 0,796 = \gamma_{\text{H}^+}$.

Вычислим активности ионов H^+ и значения рН.

Для 0,01м HCl

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} m_{H^+} = 0,904 \cdot 0,01 = 9,04 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg(9,04 \cdot 10^{-3}) = 2,03$$

Для 0,1м HCl

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} m_{H^+} = 0,796 \cdot 0,10 = 7,96 \cdot 10^{-2}$$

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg(7,96 \cdot 10^{-2}) = 1,10$$

Ответ: Для 0,01м HCl pH = 2,03; для 0,1м HCl pH = 1,10.

Задача 9. Термодинамическая константа диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH в водном растворе при 298 К по данным [6, табл.75, с.136] $K_a = 1,754 \cdot 10^{-5}$. Вычислите степень диссоциации электролита α и pH для водных растворов уксусной кислоты с концентрациями а) 0,01 М, б) $1 \cdot 10^{-4}$ М.

Решение. Уксусная кислота в водном растворе является слабым электролитом ($K_a < 1 \cdot 10^{-4}$). Предположим, что её степень диссоциации в первом растворе не превышает 10 %. Это означает, что концентрации ионов в обоих растворах не более 0,001 моль/л. При данных условиях активности ионов близки к их концентрациям (см. вывод 3 в задаче 7), а константа диссоциации K_a численно равна константе K_c . Следовательно, в данном случае мы можем принять $K_c = 1,754 \cdot 10^{-5}$, $a_{H^+} = c_{H^+} = \alpha c$ и найти pH раствора по выражению

$$pH = -\lg c_{H^+} = -\lg(\alpha c)$$

Степень диссоциации α слабой кислоты в растворе найдём из выражения константы диссоциации:

$$K_c = \frac{c_{H^+} \cdot c_{CH_3COO^-}}{c_{CH_3COOH}} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{c - \alpha c} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

а) 0,01 М CH_3COOH

В данном растворе начальная концентрация $c = 0,01$ моль/л и отношение $c/K_c = 570$, т.е. более 100. Это означает, что можно пренебречь α в знаменателе выражения для K_c и найти α из уравнения

$$K_c = \alpha^2 c$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_c}{c}} = \sqrt{\frac{1,754 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 0,042 \quad (4,2 \%)$$

$$c_{H^+} = \alpha c = 0,042 \cdot 0,01 = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg(4,2 \cdot 10^{-4}) = 3,4$$

б) $1 \cdot 10^{-4} \text{ М } CH_3COOH$

В этом растворе начальная концентрация $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ и отношение $c/K_c = 5,70$ (т.е. менее 100). Это означает, что мы уже не можем пренебречь α в знаменателе выражения для K_c и с целью расчёта α должны решить квадратное уравнение:

$$\alpha^2 c = K_c(1 - \alpha)$$

$$\alpha^2 c + \alpha K_c - K_c = 0$$

Его дискриминант положителен и равен

$$D = K_c^2 + 4cK_c = (1,754 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 1 \cdot 10^{-4} \cdot 1,754 \cdot 10^{-5} = 7,32 \cdot 10^{-9}$$

Нас интересует только положительный корень уравнения

$$\alpha = \frac{-K_c + \sqrt{D}}{2c} = \frac{-1,754 \cdot 10^{-5} + \sqrt{7,32 \cdot 10^{-9}}}{2 \cdot 1 \cdot 10^{-4}} = 0,34 \quad (34 \%)$$

Ошибка расчёта α по упрощённому способу а) в данном случае составит 23 %.

$$c_{H^+} = \alpha c = 0,34 \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg(3,4 \cdot 10^{-5}) = 4,5$$

Ответ: а) $\alpha = 0,042$; $pH = 3,4$; б) $\alpha = 0,34$; $pH = 4,5$.

Задача 10. При температуре 273 К константа диссоциации NH_4OH в водном растворе $K_c = 1,4 \cdot 10^{-5}$. Определите pH сентимолярного раствора NH_4OH при указанной температуре.

Решение. Гидроксид аммония NH_4OH в водном растворе – слабый электролит валентного типа 1-1. Его константа диссоциации K_c связана со степенью диссоциации α и концентрацией c уравнением:

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}.$$

В сантимольном растворе начальная концентрация NH_4OH c равна 0,01 моль/л и отношение $c/K_c = 714$ (более 100). Поэтому степень диссоциации α вычислим по упрощённой формуле $K_c = \alpha^2 c$:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_c}{c}} = \sqrt{\frac{1,4 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 3,7 \cdot 10^{-2} \quad (3,7 \%)$$

Концентрация ионов OH^- равна

$$c_{\text{OH}^-} = \alpha \cdot c = 0,037 \cdot 0,01 = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

В данной задаче следует учесть, что температура раствора не 298 К, при которой ионное произведение воды $K_W \approx 10^{-14}$ и рН раствора вычисляется по привычной формуле $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$. Значения ионного произведения воды $K_W = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$ при различных температурах приведены в справочнике [6, табл. 67, с. 126]. При 273 К это значение составляет $K_W = 1,139 \cdot 10^{-15}$. Считая активности ионов равными их концентрациям, найдём концентрацию ионов H^+ :

$$c_{\text{H}^+} = \frac{K_W}{c_{\text{OH}^-}} = \frac{1,139 \cdot 10^{-15}}{3,7 \cdot 10^{-4}} = 3,1 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+} = -\lg(3,1 \cdot 10^{-12}) = 11,5$$

Ответ: $\text{pH} = 11,5$.

Задача 11. Произведение растворимости соли AgCl в воде при 298 К $K_s = 1,73 \cdot 10^{-10}$. Вычислите растворимость данной соли в чистой воде; в 0,005м водном растворе KNO_3 ; в 0,005м водном растворе AgNO_3 .

Решение. Если все ионы Ag^+ и Cl^- в растворе получены при растворении AgCl (нет других источников этих ионов), то концентрации этих ионов m_+ и m_- одинаковы и совпадают с растворимостью m_s AgCl :

$$m_+ = m_- = m_s$$

Выражение произведения растворимости K_s AgCl :

$$K_s = a_{\text{Ag}^+}^1 \cdot a_{\text{Cl}^-}^1 = \gamma_+ \cdot m_+ \cdot \gamma_- \cdot m_- = (\gamma_+ \cdot \gamma_-) \cdot m_s^2 = \gamma_{\pm}^2 m_s^2$$

Тогда растворимость AgCl равна

$$m_s = \frac{\sqrt{K_s}}{\gamma_{\pm}}$$

Порядок произведения растворимости (10^{-10}) указывает на то, что в чистой воде растворимость AgCl ничтожно мала. В насыщенном растворе AgCl количество ионов будет очень малым, поэтому в данном случае средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm}$ AgCl можно принять равным единице. Тогда растворимость AgCl в чистой воде

$$m_{s0} = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,73 \cdot 10^{-10}} = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ моль/кг}$$

В растворе индифферентного (не имеющего общих ионов с AgCl) сильного электролита KNO_3 коэффициент активности $\gamma_{\pm}$ AgCl уже нельзя считать равным 1. Поэтому растворимость AgCl в таком растворе следует вычислить по уравнению

$$m_s = \frac{\sqrt{K_s}}{\gamma_{\pm}} = \frac{m_{s0}}{\gamma_{\pm}}$$

Моляльность KNO_3 в растворе $m = 0,005$ моль/кг достаточно мала, так что можно воспользоваться уравнением первого приближения теории Дебая–Хюккеля для среднего ионного коэффициента активности $\gamma_{\pm}$ AgCl в растворе. Вычисляем сначала ионную силу раствора, затем $\lg \gamma_{\pm}$:

$$I = \frac{1}{2} [0,005 \cdot 1^2 + 0,005 \cdot (-1)^2] = 0,005 \text{ моль/кг}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,511 \cdot |1 \cdot (-1)| \sqrt{0,005} = -0,0361$$

Отсюда $\gamma_{\pm} = 10^{-0,0361} = 0,920$. Тогда растворимость AgCl в водном растворе соли KNO_3 равна:

$$m_s = \frac{\sqrt{1,73 \cdot 10^{-10}}}{0,920} = 1,43 \cdot 10^{-5} \text{ моль/кг}$$

Она оказалась несколько выше, чем в чистой воде, так как $\gamma_{\pm} < 1$.

Соль AgNO_3 не индифферентная по отношению к AgCl (содержит одноимённый катион Ag^+). Растворимость AgCl в водном растворе AgNO_3 равна моляльности иона Cl^- , т.е. $m_s = m_-$. Моляльность иона Ag^+ (m_+)

определяется концентрацией раствора AgNO_3 , т.е. $m_+ = 0,005$ моль/кг.

Выражение произведения растворимости AgCl в данном случае имеет вид:

$$K_s = a_{\text{Ag}^+}^1 a_{\text{Cl}^-}^1 = \gamma_+ \cdot m_+ \cdot \gamma_- \cdot m_- = \gamma_{\pm}^2 m_+ m_s$$

Таким образом, для расчёта растворимости m_s нужно вычислить средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm}$ AgCl . Как и ранее, вычисляем сначала ионную силу раствора AgNO_3 (при этом моляльностями ионов Ag^+ и Cl^- из AgCl пренебрегаем) и затем $\lg \gamma_{\pm}$:

$$I = \frac{1}{2} (0,005 \cdot 1^2 + 0,005 \cdot 1^2) = 0,005 \text{ моль/кг}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,511 \cdot |1 \cdot (-1)| \sqrt{0,005} = -0,0361$$

Отсюда $\gamma_{\pm} = 10^{-0,0361} = 0,920$. Тогда растворимость AgCl в воде, в которую добавили AgNO_3 , равна

$$m_s = m_- = \frac{K_s}{\gamma_{\pm}^2 \cdot m_+} = \frac{1,73 \cdot 10^{-10}}{0,920^2 \cdot 0,005} = 4,09 \cdot 10^{-8} \text{ моль/кг}$$

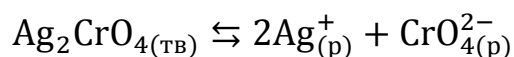
Она оказалась существенно ниже, чем в чистой воде.

Вывод: В разбавленных растворах индифферентных электролитов (без общих ионов) растворимость малорастворимых веществ выше, чем в чистой воде, так как $\gamma_{\pm} < 1$. Но в растворах сильных электролитов с общим ионом растворимость малорастворимых веществ значительно ниже, чем в чистой воде за счет присутствия одноимённых ионов, смещающих равновесие процесса растворения (1.3) влево.

Ответ: $1,32 \cdot 10^{-5}$ моль/кг; $1,43 \cdot 10^{-5}$ моль/кг; $4,09 \cdot 10^{-8}$ моль/кг.

Задача 12. Произведение растворимости Ag_2CrO_4 в воде при 298 К $K_s = 4,7 \cdot 10^{-12}$. Вычислите растворимость данной соли в чистой воде; в 0,005м водном растворе KNO_3 ; в 0,005м водном растворе AgNO_3 .

Решение. Соль Ag_2CrO_4 в водном растворе – сильный электролит, в насыщенном растворе которого имеет место равновесие:



Отсюда $\nu_+ = 2$, $\nu_- = 1$, выражение произведения растворимости:

$$K_s = a_+^{v+} a_-^{v-} = \gamma_{\pm}^{v+ + v-} m_+^{v+} m_-^{v-} = \gamma_{\pm}^3 m_+^2 m_-$$

Это выражение будет основой решения задачи. В случае, когда все катионы серебра Ag^+ и все анионы CrO_4^{2-} образовались в растворе в результате растворения Ag_2CrO_4 , их концентрации m_+ и m_- связаны с растворимостью малорастворимой соли (m_s):

$$m_+ = 2m_s$$

$$m_- = m_s$$

Тогда

$$K_s = \gamma_{\pm}^3 (2m_s)^2 m_s = 4\gamma_{\pm}^3 m_s^3$$

$$m_s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4\gamma_{\pm}^3}} = \frac{1}{\gamma_{\pm}} \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

Произведение растворимости порядка 10^{-12} указывает на то, что растворимость Ag_2CrO_4 в чистой воде будет мала. Это означает, что в насыщенном водном растворе количество ионов будет очень малым, и при расчёте растворимости Ag_2CrO_4 в чистой воде мы можем принять $\gamma_{\pm} = 1$:

$$m_{s0} = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4,7 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг}$$

Проверим сделанное допущение ($\gamma_{\pm} = 1$). При данной концентрации сильного электролита валентного типа 1-2 ионная сила раствора

$$I = 3m_{s0} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг}$$

Оценим средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm}$ по первому приближению теории Дебая–Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,511 \cdot |1 \cdot (-2)| \sqrt{3,3 \cdot 10^{-4}} = -0,0186$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,0186} = 0,958$$

Подставив значение $\gamma_{\pm}$ в формулу для растворимости m_s , получим:

$$m_{s0} = \frac{1}{\gamma_{\pm}} \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \frac{1}{0,958} \sqrt[3]{\frac{4,7 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг}$$

Видно, что по сравнению с результатом расчёта при $\gamma_{\pm} = 1$ растворимость не изменилась при представлении результата с двумя значащими цифрами. Это означает, что допущение $\gamma_{\pm} = 1$ в данном случае корректно.

При растворении Ag_2CrO_4 в 0,005m водном растворе постороннего электролита валентного типа 1-1 именно последний создаёт ионную силу раствора, которая в данном случае равна моляльности постороннего электролита. Средний ионный коэффициент активности малорастворимого соединения мы должны вычислять по его валентному типу (в данном случае 1-2). В растворах KNO_3 или AgNO_3 с моляльностью $m = 0,005$ моль/кг для коэффициента активности $\gamma_{\pm}$ Ag_2CrO_4 будем иметь:

$$\lg \gamma_{\pm} - 0,511 \cdot |1 \cdot (-2)| \sqrt{0,005} = -0,0723$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,0723} = 0,847$$

В растворе индифферентного электролита KNO_3 нет одноимённых ионов. Поэтому растворимость Ag_2CrO_4 в 0,005m растворе KNO_3 :

$$m_s = \frac{1}{\gamma_{\pm}} \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \frac{1}{0,847} \sqrt[3]{\frac{4,7 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг}$$

В 0,005m водном растворе AgNO_3 присутствует одноимённый ион Ag^+ с концентрацией 0,005 моль/кг, поэтому для растворимости Ag_2CrO_4 в этом растворе можем записать:

$$m_s = m_- = \frac{K_s}{\gamma_{\pm}^3 m_+^2} = \frac{4,7 \cdot 10^{-12}}{0,847^3 \cdot 0,005^2} = 3,1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/кг}$$

Вывод: Отличие данной задачи от предыдущей заключается в том, что валентные типы малорастворимого соединения (1-2) и посторонних электролитов (1-1) не совпадают. В этом случае при малых концентрациях водных растворов (соответствующих $I \leq 0,01$ моль/кг при 298 К) средний ионный коэффициент активности малорастворимого соединения можно найти по первому приближению теории Дебая–Хюккеля для ионной силы, созданной посторонним электролитом.

Ответ: $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/кг; $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/кг; $3,1 \cdot 10^{-7}$ моль/кг.

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите среднюю ионную активность и активность ZnSO_4 в его водном растворе с моляльностью 0,1 моль/кг, если средний ионный коэффициент активности равен 0,150. (Ответ: $2,25 \cdot 10^{-4}$; $1,50 \cdot 10^{-2}$).
2. Вычислите активность бромида лантана LaBr_3 в его водном растворе с моляльностью 0,01 моль/кг, если $\gamma_{\pm} = 0,562$. (Ответ: $2,69 \cdot 10^{-8}$).
3. Определите ионную силу раствора, содержащего 0,001 моль K_2SO_4 и 0,002 моль CuSO_4 в 1 кг воды. (Ответ: 0,011 моль/кг).
4. Ионная сила водного раствора хлорида калия равна 0,2 моль/кг. Какова его моляльность? Какова должна быть моляльность хлорида бария в водном растворе, чтобы ионная сила этого раствора была равна 0,2 моль/кг? (Ответ: 0,2 моль/кг; 0,067 моль/кг).
5. Водный раствор NaNO_3 имеет ионную силу 1,5 моль/кг. Чему равна моляльность водного раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, имеющего такую же ионную силу? Оба электролита считайте сильными. (Ответ: 0,1 моль/кг).
6. Используя уравнение теории Дебая–Хюккеля, вычислите средний ионный коэффициент активности K_2SO_4 в растворе, содержащем 0,001 моль K_2SO_4 , 0,001 моль CuSO_4 и 0,001 моль Na_2SO_4 в 1 кг воды. Температура $T = 298 \text{ K}$. (Ответ: 0,790).
7. Во сколько раз растворимость сульфата бария BaSO_4 в водном растворе KNO_3 с моляльной концентрацией 0,005 моль/кг при температуре 298 К больше его растворимости в чистой воде? Произведение растворимости BaSO_4 равно $1 \cdot 10^{-10}$. (Ответ: в 1,4 раза).
8. Растворимость $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ в чистой воде при температуре 298 К равна 0,0396 г на 100 г воды. Определите произведение растворимости (произведение активностей) $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ в воде. Средний ионный коэффициент активности электролита вычислите по уравнению теории Дебая–Хюккеля. (Ответ: $1,52 \cdot 10^{-9}$).
9. Произведение растворимости (произведение активностей) Ag_2CrO_4 в воде при температуре 298 К равно $4,7 \cdot 10^{-12}$. Вычислите растворимость Ag_2CrO_4 при данной температуре в водном растворе K_2CrO_4 с моляльностью 0,003 моль/кг. (Ответ: $2,8 \cdot 10^{-5}$ моль/кг).

10. Произведение растворимости (произведение активностей) $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ в воде при 298 К равно $3,7 \cdot 10^{-13}$. Вычислите растворимость $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ в 0,005m водном растворе KNO_3 и в 0,001m водном растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. (Ответ: $5,3 \cdot 10^{-5}$ моль/кг; $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/кг).
11. С помощью предельного закона Дебая–Хюккеля вычислите средний ионный коэффициент активности $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в его 0,001 моляльном водном растворе при 298 К. (Ответ: 0,761).
12. С помощью предельного закона Дебая–Хюккеля вычислите средний ионный коэффициент активности FeCl_3 в водном растворе, содержащем 0,001 моль FeCl_3 и 0,001 моль Na_2SO_4 , а также 1 кг воды. Температура раствора 298 К. (Ответ: 0,715).
13. Вычислите активность и среднюю ионную активность электролита $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ в его 0,2 моляльном водном растворе, если $\gamma_{\pm} = 0,030$. Электролит считайте сильным. (Ответ: 0,015; $8,4 \cdot 10^{-10}$).
14. Вычислите ионную силу водного раствора, содержащего смесь солей с моляльными концентрациями: 0,20 моль/кг $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,01 моль/кг Na_2SO_4 , 0,15 моль/кг KNO_3 , 0,02 моль/кг $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Диссоциация всех электролитов полная. (Ответ: 3,3 моль/кг).
15. Средний ионный коэффициент активности HCl в 0,1 моляльном водном растворе при 25 °С равен 0,796. Рассчитайте активность HCl в данном растворе. (Ответ: $6,3 \cdot 10^{-3}$).
16. Средний ионный коэффициент активности H_2SO_4 в 0,1 моляльном водном растворе при 25 °С равен 0,265. Рассчитайте активность серной кислоты в данном растворе, предполагая её полную диссоциацию на ионы. (Ответ: $7,4 \cdot 10^{-5}$).
17. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов K^+ , Al^{3+} , SO_4^{2-} в водном растворе $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ с моляльной концентрацией 0,001 моль/кг при 25 °С. Электролит считайте сильным. (Ответ: 0,89; 0,37; 0,64).
18. Средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm}$ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ в водном растворе с моляльной концентрацией 0,2 моль/кг при 25 °С равен 0,030. Какова будет ошибка в значении $\gamma_{\pm}$, если для его расчёта

- использовать первое приближение теории Дебая–Хюккеля? (Ответ: результат будет занижен примерно в 6000 раз, что неприемлемо).
19. Вычислите константу диссоциации гидроксида аммония в воде, если при некоторой температуре 0,1 М раствор NH_4OH имеет рН 11,27. Ионное произведение воды $K_w = 0,71 \cdot 10^{-14}$. (Ответ: $1,7 \cdot 10^{-5}$).
20. При температуре 298 К термодинамическая константа диссоциации пропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ в водном растворе $K_a = 1,34 \cdot 10^{-5}$ [6, табл.75, с.136]. Вычислите степень диссоциации электролита (в %) и рН для водных растворов пропионовой кислоты с концентрациями 0,02 М и $1 \cdot 10^{-3}$ М. Электролит считайте слабым. (Ответ: для 0,02 М раствора: 2,6 %, 3,29; для $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора: 11 %, 3,96).
21. Константа диссоциации NH_4OH в воде при 298 К $K_a = 1,77 \cdot 10^{-5}$. Определите концентрацию NH_4OH в водном растворе, при которой степень его диссоциации будет равна 0,01. (Ответ: 0,175 моль/дм³).

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ 1

Задача 1.1. Для сильного (истинного) электролита А в водном растворе с моляльностью m_1 моль/кг при температуре 25 °С вычислите среднюю ионную моляльность, среднюю ионную активность и активность компонента. Средние ионные коэффициенты активности электролитов при 25 °С приведены в справочнике [6, табл. 72, с. 130]. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, вычислите средние ионные коэффициенты активности электролита А в водных растворах с концентрациями m_1 и m_2 моль/кг при 25 °С, сравните их со справочными данными [6, табл. 72, с. 130]. Сделайте вывод о применимости первого приближения теории Дебая–Хюккеля при данных концентрациях растворов. По указанным справочным данным постройте график зависимости логарифма среднего ионного коэффициента активности $\lg \gamma_{\pm}$ от корня квадратного из ионной силы раствора. На том же графике постройте линию, отвечающую первому приближению теории Дебая–Хюккеля, отметьте область его применимости. Отметьте на оси абсцисс значения, соответствующие двум данным растворам с концентрациями m_1 и m_2 моль/кг.

Таблица 1.2

Варианты данных задачи 1.1

№ вари- анта	Электролит А	m_1 , $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$	m_2 , $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$	№ вари- анта	Электролит А	m_1 , $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$	m_2 , $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$
1	NaCl	2,0	0,01	16	Al(ClO ₃) ₃	0,5	0,001
2	BaCl ₂	1,0	0,002	17	ZnSO ₄	2,0	0,002
3	LaBr ₃	0,05	0,001	18	CaCl ₂	5,0	0,005
4	Na ₂ SO ₄	0,5	0,002	19	NaNO ₃	3,0	0,01
5	CdCl ₂	2,0	0,005	20	Pb(NO ₃) ₂	0,5	0,002
6	LaCl ₃	0,5	0,002	21	KCl	2,0	0,01
7	ZnCl ₂	5,0	0,002	22	CuCl ₂	0,2	0,001
8	LiCl	8,0	0,01	23	Ba(OH) ₂	0,1	0,002
9	FeCl ₂	2,0	0,001	24	NaClO ₃	3,0	0,01
10	KBr	3,0	0,005	25	CdI ₂	2,0	0,005
11	KClO ₃	0,5	0,002	26	NH ₄ NO ₃	6,0	0,005
12	CuSO ₄	0,1	0,002	27	AgNO ₃	7,0	0,01
13	KNO ₃	3,0	0,02	28	NH ₄ Cl	4,0	0,02
14	Ca(NO ₃) ₂	3,0	0,005	29	K ₃ Fe(CN) ₆	0,1	0,005
15	CdSO ₄	0,5	0,005	30	K ₄ Fe(CN) ₆	0,5	0,005

Задача 1.2. Дан водный раствор слабого электролита В с концентрацией c (моль/дм³) при температуре 25 °С. Вычислите степень диссоциации электролита В и равновесные концентрации ионов в данном растворе, а также рН данного раствора. Расчёты повторите для раствора с концентрацией $0,01 \cdot c$ (т.е. в 100 раз меньшей). Все перечисленные электролиты (кислоты и основания) диссоциируют в растворе на два однозарядных иона. Данные о константах диссоциации кислот и оснований в водных растворах при 25 °С приведены в справочнике [6, табл. 75, с. 136]. Ионное произведение воды при необходимости см. в [6, табл. 67, с. 126]. Сделайте вывод об изменении степени диссоциации слабого электролита с уменьшением концентрации раствора.

Таблица 1.3

Варианты данных задачи 1.2

№ вари- анта	Электролит В	c , $\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$	№ вари- анта	Электролит В	c , $\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$
1	CH_3COOH	0,01	16	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	0,004
2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	0,02	17	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	0,12
3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	0,03	18	CH_2ClCOOH	0,05
4	NH_4OH	0,05	19	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	0,06
5	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	0,06	20	CH_3COOH	0,08
6	изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	0,07	21	NH_4OH	0,02
7	изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	0,08	22	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	0,06
8	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	0,09	23	$(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}$	0,03
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	0,02	24	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	0,07
10	транс-коричная кислота RH	0,05	25	цис-коричная кислота RH	0,02
11	$(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}$	0,04	26	изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	0,09
12	HCOOH	0,06	27	$\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	0,05
13	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	0,02	28	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	0,12
14	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	0,07	29	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	0,015
15	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	0,03	30	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	0,06

Задача 1.3. По данным о произведении растворимости малорастворимых соединений в воде при 25 °С ([6, табл. 78, с. 142] и данные условия задачи) рассчитайте растворимость электролита С

а) в чистой воде;

б) в водном растворе электролита D с моляльной концентрацией m_1 ;

в) в водном растворе электролита F с моляльной концентрацией m_2 .

Средний ионный коэффициент активности малорастворимого соединения в его насыщенном растворе рассчитайте по первому приближению теории Дебая–Хюккеля. В расчёте ионной силы растворов учитывайте только ионы посторонних сильных электролитов D и F.

Данные о произведении растворимости, отсутствующие в [6]:
 AgSCN $1,6 \cdot 10^{-12}$, Ag_2SO_3 $1,5 \cdot 10^{-14}$, BaCrO_4 $1,17 \cdot 10^{-10}$, PbCrO_4 $2,8 \cdot 10^{-13}$,
 $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ $3,69 \cdot 10^{-13}$, Tl_2CrO_4 $8,67 \cdot 10^{-13}$, SrSO_4 $2,1 \cdot 10^{-7}$, $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ $7,5 \cdot 10^{-12}$.

Таблица 1.4

Варианты данных задачи 1.3

№ вари- анта	Электролит С	Электролит D	m_1 , моль/кг	Электролит F	m_2 , моль/кг
1, 22	AgCl	AgNO ₃	0,0095	NaNO ₃	0,0082
2, 23	BaSO ₄	Ba(NO ₃) ₂	0,0014	KNO ₃	0,0073
3, 24	AgBr	AgNO ₃	0,0078	NaNO ₃	0,0064
4, 25	PbSO ₄	Na ₂ SO ₄	0,0021	KNO ₃	0,0055
5, 26	AgIO ₃	AgNO ₃	0,0085	NaNO ₃	0,0046
6, 27	Ag ₂ CrO ₄	K ₂ CrO ₄	0,0033	KNO ₃	0,0037
7, 28	PbSO ₄	Pb(NO ₃) ₂	0,0023	NaNO ₃	0,0028
8, 29	TlI	TlNO ₃	0,0089	KNO ₃	0,0021
9, 30	Pb(IO ₃) ₂	Pb(NO ₃) ₂	0,0025	NaNO ₃	0,0032
10	BaCrO ₄	Ba(NO ₃) ₂	0,0028	KNO ₃	0,0043
11	AgI	AgNO ₃	0,0059	NaNO ₃	0,0054
12	BaSO ₄	Na ₂ SO ₄	0,0018	KNO ₃	0,0065
13	Ag ₂ CrO ₄	AgNO ₃	0,0032	NaNO ₃	0,0076
14	AgCN	AgNO ₃	0,0069	KNO ₃	0,0087
15	PbCrO ₄	Pb(NO ₃) ₂	0,0015	NaNO ₃	0,0084
16	BaCrO ₄	K ₂ CrO ₄	0,0013	KNO ₃	0,0066
17	AgSCN	AgNO ₃	0,0064	NaNO ₃	0,0057
18	PbCrO ₄	K ₂ CrO ₄	0,0019	KNO ₃	0,0048
19	Tl ₂ CrO ₄	TlNO ₃	0,0024	NaNO ₃	0,0028
20	Ag ₂ SO ₃	K ₂ SO ₃	0,0031	KNO ₃	0,0077
21	Tl ₂ CrO ₄	K ₂ CrO ₄	0,0029	NaNO ₃	0,0088
31*	SrSO ₄	Sr(NO ₃) ₂	0,0014	KNO ₃	0,0019
32*	La(IO ₃) ₃	LaCl ₃	0,0006	KNO ₃	0,0039

*Варианты 31 и 32 повышенной сложности, в расчёте ионной силы раствора требуется учёт ионов постороннего электролита и малорастворимого соединения, при растворении соединения в чистой воде $\gamma_{\pm} \neq 1$. Найти решение можно методом последовательных приближений.

ТЕМА 2. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

2.1 Основные понятия

Кондуктометрия – метод исследования, основанный на анализе данных об электрической проводимости (электропроводности) растворов и расплавов электролитов, дающий важную информацию о состоянии и концентрации ионов – носителей тока.

Электрическая проводимость G – величина, обратная электрическому сопротивлению R . Единица проводимости: $\text{Ом}^{-1} = \text{См}$ (Сименс).

Удельная электрическая проводимость κ – величина, обратная удельному электрическому сопротивлению ρ . Единица удельной проводимости $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Сопротивление R постоянному току отрезка проводника длиной l и площадью сечения S :

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{1}{G} = \frac{1}{\kappa} \frac{l}{S} \quad (2.1)$$

Удельная электрическая проводимость κ численно равна электрической проводимости G отрезка проводника единичной длины и единичной площади поперечного сечения:

$$\kappa = G \frac{l}{S} \quad (2.2)$$

Классификация проводников по типу электрической проводимости:

- 1) проводники *первого рода* – металлы, носители тока в них – электроны, электрическая проводимость при нагревании падает;
- 2) проводники *второго рода* – растворы и расплавы электролитов, носители тока в них – ионы, электропроводность с увеличением температуры возрастает за счёт снижения вязкости среды;
- 3) твёрдые *полупроводники*, носители тока в них – электроны или дырки, проводимость растёт с температурой экспоненциально;
- 4) *ионизированные газы* (плазма), носители тока – ионы, электроны.

Электропроводность растворов электролитов измеряют в специальных *кондуктометрических ячейках*, в которых в исследуемый раствор

погружены две плоские параллельные металлические пластины площадью S каждая, расположенные на расстоянии l друг от друга. Во избежание электролиза раствора применяют переменный ток с частотой 1 кГц. Раствор в пространстве между пластинами не вполне аналогичен отрезку проводника, так как в электрическую цепь включена не только внутренняя поверхность пластин, но (хотя и в меньшей степени) и их наружная поверхность. Поэтому выражения (2.1) и (2.2) применительно к раствору в ячейке будут выполняться тем точнее, чем больше площадь пластин и чем меньше расстояние между ними.

Удельная электропроводность раствора электролита κ – величина, численно равная проводимости раствора, заключённого в пространстве между двумя плоскими параллельными металлическими пластинами единичной площади, расположенными на единичном расстоянии одна от другой.

Молярная электропроводность раствора Λ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) – отношение удельной электропроводности раствора κ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) к его концентрации c ($\text{моль}/\text{м}^3$):

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

Эквивалентная электропроводность раствора λ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$) – отношение удельной электропроводности раствора κ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) к его концентрации $c_n = \nu_+ z_+ c = \nu_- |z_-| c$ ($\text{экв}/\text{м}^3$, см. табл. 2.1):

$$\lambda = \frac{\kappa}{c_n}$$

Если удельная электропроводность раствора κ выражена в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а концентрация – в моль/л (молярность) или в экв/л (нормальность), то выражения для молярной электропроводности (Λ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) и эквивалентной электропроводности (λ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$) приобретают вид⁴:

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{c}$$

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{c_n}$$

⁴ Множитель 1000 в числителе этих формул соответствует числу см^3 в 1 л

Эквивалент вещества электролита можно рассматривать как его количество, меньшее или равное одному молю, однозначно определяемое в соответствии с валентным типом электролита. Число эквивалентов, приходящихся на 1 моль вещества, равно произведению $v_+z_+ = v_-|z_-|$ (обозначения в терминах уравнений 1.1 на с. 7 и 1.2 на с. 10). В табл. 2.1 даны примеры значений этого произведения для электролитов различных валентных типов. Для электролитов типа 1-1 значение $v_+z_+ = v_-|z_-| = 1$ и эквивалентная электропроводность численно совпадает с молярной.

Таблица 2.1

Число эквивалентов на 1 моль электролитов

Валентный тип электролита	$v_+z_+ = v_- z_- $, экв/моль	Примеры
1-1	1	HCl, KBr, NaOH, CH ₃ COOH
1-2, 2-1	2	Na ₂ SO ₄ (1-2), CaCl ₂ (2-1)
1-3, 3-1	3	Na ₃ PO ₄ (1-3), LaCl ₃ (3-1)
2-2	2	CuSO ₄ , CaCO ₃
3-2	6	Al ₂ (SO ₄) ₃

Связь молярной (Λ) и эквивалентной (λ) электропроводностей:

$$\Lambda = v_+z_+\lambda = v_-|z_-|\lambda$$

2.2 Законы и уравнения кондуктометрии

Закон независимости движения ионов Кольрауша (Ф. Кольрауш, Германия, 1879). В бесконечно разбавленном растворе силы взаимодействия между ионами растворённого вещества пренебрежимо малы, при наложении внешнего электрического поля ионы двигаются независимо друг от друга. *Предельная эквивалентная электропроводность раствора электролита при бесконечном разведении λ^0 равна сумме предельных эквивалентных ионных электропроводностей катиона λ_+^0 и аниона λ_-^0 , которые зависят от природы ионов, растворителя и от температуры, но не зависят от того, растворение какого электролита вызвало*

появление в растворе ионов данного вида. Математически:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

В терминах молярной электропроводности:

$$\Lambda^0 = \nu_+ z_+ \lambda_+^0 + \nu_- |z_-| \lambda_-^0 = \nu_+ \Lambda_+^0 + \nu_- \Lambda_-^0$$

где $\Lambda_+^0 = z_+ \lambda_+^0$ и $\Lambda_-^0 = |z_-| \lambda_-^0$ – предельные молярные ионные электропроводности катиона и аниона при бесконечном разведении⁵.

Для эквивалентной электропроводности растворов λ в общем случае:

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha f_\lambda$$

где α – степень диссоциации, $f_\lambda = (\lambda_+ + \lambda_-)/(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)$ – коэффициент электропроводности, учитывающий все виды взаимодействия ионов.

В частном случае растворов слабых электролитов $f_\lambda = 1$:

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha$$

Быстрое уменьшение электропроводности растворов слабых электролитов с ростом концентрации вызвано снижением степени диссоциации.

Для растворов сильных электролитов при $\alpha = 1$:

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = f_\lambda$$

Уравнение (закон) квадратного корня Кольрауша применимо в области разбавленных растворов сильных электролитов при $T = \text{const}$:

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{c}$$

где c – молярная концентрация электролита. Постоянный параметр A в этом уравнении также учитывает все виды взаимодействия ионов и связан с коэффициентом электропроводности f_λ :

$$f_\lambda = 1 - \frac{A}{\lambda^0} \sqrt{c}$$

⁵ Эквивалентную ионную электропроводность λ_i^0 называют также ионной электропроводностью $1/|z_i|$ моль ионов. Для предельной электропроводности λ^0 в литературе встречаются также обозначения λ_∞ , λ^∞ или λ_0 .

В соответствии с *гидродинамической теорией Стокса* скорость v_i (м/с) движения иона с радиусом r_i в среде с динамической вязкостью η пропорциональна напряжённости внешнего электрического поля E :

$$v_i = \frac{|z_i|eE}{6\pi\eta r_i}$$

где $e = 1,60219 \cdot 10^{-19}$ Кл – элементарный электрический заряд.

Электрическая подвижность иона $u_i \left(\frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}} \right)$ – отношение скорости движения иона к напряжённости поля:

$$u_i = \frac{v_i}{E} = \frac{|z_i|e}{6\pi\eta r_i}$$

Подвижность иона численно равна скорости его движения при единичной напряжённости внешнего поля. Радиус иона r_i в растворе – гидродинамический радиус или стоксовский радиус – это радиус сольватированного иона, он отличается от кристаллографического радиуса иона.

Эквивалентная ионная электропроводность λ_i пропорциональна подвижности иона

$$\lambda_i = F u_i$$

Коэффициент пропорциональности $F = 96485$ Кл/моль $= eN_A$ – постоянная Фарадея – суммарный заряд 1 моль (N_A) однозарядных частиц⁶.

Число переноса ионов (t) – доля тока (общего потока электрических зарядов j), переносимая ионами данного вида. Для раствора сильного электролита, содержащего один вид катионов и один вид анионов:

$$t_+ = \frac{j_+}{j_+ + j_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

$$t_- = \frac{j_-}{j_+ + j_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

Числа переноса и подвижности катионов и анионов различаются

⁶ Постоянной Фарадея F иногда приписывают единицы Кл/экв, так как она численно равна количеству электричества, необходимому для электрохимического преобразования 1 экв вещества (объединённый закон Фарадея).

вследствие несовпадения стоксовских радиусов ионов. Сумма чисел переноса всех видов ионов в растворе электролита равна 1:

$$t_+ + t_- = \frac{j_+}{j_+ + j_-} + \frac{j_-}{j_+ + j_-} = 1$$

Правило Вальдена–Писсаржевского: произведение эквивалентной электропроводности раствора при бесконечном разведении на вязкость растворителя есть величина постоянная:

$$\lambda^0 \eta = \text{const}$$

Данное эмпирическое правило лучше всего выполняется при постоянстве стоксовского радиуса иона – для крупных органических ионов, которые практически не сольватированы.

Температурную зависимость предельной электрической проводимости растворов на практике описывают приближёнными уравнениями – линейным или квадратичным:

$$\lambda_T^0 = \lambda_{298}^0 [1 + a(T - 298)]$$

$$\lambda_T^0 = \lambda_{298}^0 [1 + a(T - 298) + b(T - 298)^2]$$

где a и b – постоянные параметры (имеют порядок 10^{-2} K^{-1} и 10^{-4} K^{-2} соответственно), T – температура, К.

Для слабых электролитов, диссоциирующих в растворе на два иона, подстановка $\alpha = \lambda/\lambda^0$ в уравнение для константы диссоциации K_c приводит к выражению закона разведения Оствальда в терминах электропроводности:

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda^0}\right)^2 c}{1 - \frac{\lambda}{\lambda^0}} = \frac{\lambda^2 c}{\lambda^0(\lambda^0 - \lambda)}$$

Преобразование данного выражения к виду уравнения прямой в координатах $1/\lambda = f(\lambda c)$ даёт метод определения λ^0 , а также константы и степени диссоциации слабого электролита по данным об электрической проводимости растворов (метод Крауса–Брея):

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^0} + \frac{1}{(\lambda^0)^2 K_c} \cdot \lambda c$$

Примеры решения задач

Задача 1. Удельная электропроводность сантимолярного водного раствора AgNO_3 при температуре 298 К равна 0,125 См/м. Вычислите молярную и эквивалентную электропроводности данного раствора.

Решение. Сантимолярный раствор имеет молярную концентрацию $c = 0,01$ моль/л = 10 моль/м³. AgNO_3 – электролит валентного типа 1-1, для него $\nu_+z_+ = \nu_-|z_-| = 1$ экв/моль, поэтому нормальная концентрация численно равна молярной: $c_n = 0,01$ экв/л = 10 экв/м³.

Молярная электропроводность раствора:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} = \frac{0,125}{10} = 0,0125 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} = 125 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

Эквивалентная электропроводность раствора:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c_n} = \frac{0,125}{10} = 0,0125 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{экв}^{-1} = 125 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$$

Ответ: $\Lambda = 125 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $\lambda = 125 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$.

Задача 2. Удельная электропроводность сантимолярного водного раствора CuCl_2 при температуре 298 К равна 0,2311 См/м. Вычислите молярную и эквивалентную электропроводности данного раствора.

Решение. Сантимолярный раствор имеет молярную концентрацию $c = 0,01$ моль/л = 10 моль/м³. CuCl_2 – электролит валентного типа 2-1, для него $\nu_+z_+ = \nu_-|z_-| = 2$ экв/моль, поэтому нормальная концентрация численно в 2 раза больше молярной: $c_n = 0,02$ экв/л = 20 экв/м³.

Молярная электропроводность раствора:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} = \frac{0,2311}{10} = 0,02311 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} = 231,1 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

Эквивалентная электропроводность раствора:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c_n} = \frac{0,2311}{20} = 0,01156 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{экв}^{-1} = 115,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$$

Ответ: $\Lambda = 231,1 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $\lambda = 115,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$.

Задача 3. Молярная электропроводность 0,01М водного раствора CuCl_2 при 298 К равна $231,1 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а для 0,001М раствора CuCl_2 при той же температуре она равна $251,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Вычислите предельную эквивалентную электропроводность водного раствора CuCl_2 при бесконечном разведении и проверьте результат по справочным данным [6, табл. 65, с. 123].

Решение. Для эквивалентной электропроводности разбавленных растворов сильных электролитов применимо уравнение квадратного корня Кольрауша:

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{c}$$

CuCl_2 – электролит валентного типа 2-1, для него $\nu_+ z_+ = \nu_- |z_-| = 2$ экв/моль, поэтому эквивалентная электропроводность численно в 2 раза меньше молярной:

$$\text{при } c_1 = 0,01 \text{ моль/л} \quad \lambda_1 = 231,1 : 2 = 115,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1};$$

$$\text{при } c_2 = 0,001 \text{ моль/л} \quad \lambda_2 = 251,4 : 2 = 125,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}.$$

Записав уравнение квадратного корня Кольрауша для каждой концентрации, имеем систему двух уравнений:

$$\lambda_1 = \lambda^0 - A \cdot \sqrt{c_1} = \lambda^0 - A \cdot \sqrt{0,01}$$

$$\lambda_2 = \lambda^0 - A \cdot \sqrt{c_2} = \lambda^0 - A \cdot \sqrt{0,001}$$

Вычитая первое уравнение из второго, получим выражение для константы A :

$$A = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\sqrt{c_1} - \sqrt{c_2}} = \frac{125,7 - 115,6}{\sqrt{0,01} - \sqrt{0,001}} = 147,7 \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{экв}} \cdot \left(\frac{\text{л}}{\text{моль}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Далее вычислим предельную эквивалентную электропроводность раствора при бесконечном разведении λ^0 по любому из двух уравнений:

$$\lambda^0 = \lambda_2 + A \cdot \sqrt{c_2} = 125,7 + 147,7 \cdot \sqrt{0,001} = 130,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$$

и проверим найденное значение по закону независимости движения ионов Кольрауша:

$$\lambda^0 = \lambda_{\text{Cu}^{2+}}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0$$

По данным [6, табл. 65 с. 123] при 298 К эквивалентные ионные электропроводности

$$\lambda_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 56,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1},$$

$$\lambda_{\text{Cl}^-}^0 = 76,35 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1},$$

тогда

$$\lambda^0 = 56,6 + 76,35 = 132,95 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1},$$

что согласуется с результатом задачи в пределах ошибки 2 %.

Ответ: $\lambda^0 = 130,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$.

Задача 4. Предельная молярная электропроводность (Λ^0) водных растворов KCl, KNO₃ и AgNO₃ при 25 °С и бесконечном разведении равна соответственно 149,9, 145,0 и 133,4 См · см² · моль⁻¹. По данным условия задачи рассчитайте предельную молярную электропроводность бесконечно разбавленного раствора AgCl при 25 °С.

Решение. Все перечисленные соли – сильные электролиты валентного типа 1-1, для которых $\nu_+ = \nu_- = 1$. Это означает, что выражение закона независимости движения ионов Кольрауша в терминах молярной электропроводности в данном случае будет иметь вид:

$$\Lambda^0 = \Lambda_+^0 + \Lambda_-^0$$

Запишем подобные выражения для каждого из электролитов:

$$\Lambda^0(\text{K}^+) + \Lambda^0(\text{Cl}^-) = 149,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\Lambda^0(\text{K}^+) + \Lambda^0(\text{NO}_3^-) = 145,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\Lambda^0(\text{Ag}^+) + \Lambda^0(\text{NO}_3^-) = 133,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

Комбинируя эти уравнения, как обычные алгебраические, добьёмся того, чтобы в левой части осталась лишь сумма $\Lambda^0(\text{Cl}^-) + \Lambda^0(\text{Ag}^+)$. Для этого второе уравнение вычтем из первого и полученный результат сложим с третьим уравнением:

$$\Lambda^0(\text{Ag}^+) + \Lambda^0(\text{Cl}^-) = 149,9 - 145 + 133,4 = 138,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

Ответ: $\Lambda^0(\text{AgCl}) = 138,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Задача 5. Предельная молярная электропроводность (Λ^0) водных растворов KCl, K_2SO_4 и NaCl при 25 °С и бесконечном разведении равна соответственно 149,8, 307,0 и 126,4 $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. По данным условия задачи рассчитайте предельную молярную и предельную эквивалентную ионные электропроводности SO_4^{2-} при 25 °С и бесконечном разведении, если предельная молярная ионная электропроводность Na^+ при тех же условиях равна 50,1 $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Решение – способ 1. По существу, нам надо вычислить предельную молярную электропроводность раствора Na_2SO_4 . Для этого запишем выражение закона независимости движения ионов Кольрауша в терминах молярной электропроводности для растворов каждой из перечисленных солей. Соль K_2SO_4 содержит 2 иона K^+ , это следует учесть при составлении алгебраических уравнений:

$$\Lambda^0(K^+) + \Lambda^0(Cl^-) = 149,82 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$2\Lambda^0(K^+) + \Lambda^0(SO_4^{2-}) = 307,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\Lambda^0(Na^+) + \Lambda^0(Cl^-) = 126,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

Нужно комбинировать эти уравнения так, чтобы в левой части осталась лишь сумма: $2\Lambda^0(Na^+) + \Lambda^0(SO_4^{2-}) = \Lambda^0(Na_2SO_4)$. Для этого первое уравнение умножим на 2 и вычтем результат из второго:

$$\Lambda^0(SO_4^{2-}) - 2\Lambda^0(Cl^-) = 307,0 - 2 \cdot 149,82 = 7,36 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

Полученное уравнение сложим почленно с третьим уравнением, предварительно умноженным на 2:

$$2\Lambda^0(Na^+) + \Lambda^0(SO_4^{2-}) = 7,36 + 2 \cdot 126,4 = 260,16 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

Теперь, зная, что $\Lambda^0(Na^+) = 50,1 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, вычислим $\Lambda^0(SO_4^{2-})$:

$$\Lambda^0(SO_4^{2-}) = 260,16 - 2 \cdot 50,1 = 159,96 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

Эквивалентная ионная электропроводность SO_4^{2-} :

$$\lambda^0(SO_4^{2-}) = \Lambda^0(SO_4^{2-}) : 2 = 159,96 : 2 = 79,98 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$$

Ответ: $\Lambda^0(SO_4^{2-}) = 159,96 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$,

$$\lambda^0(SO_4^{2-}) = 79,98 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}.$$

Решение – способ 2. При этом способе решения будем записывать уравнения закона независимости движения ионов Кольрауша в терминах эквивалентной электропроводности. Используя их, надо вычислить предельную эквивалентную электропроводность водного раствора Na_2SO_4 . Найдём значения эквивалентной электропроводности для каждой из перечисленных солей.

Хлориды калия и натрия KCl и NaCl – сильные электролиты валентного типа 1-1, для них $\nu_+z_+ = \nu_-|z_-| = 1$ экв/моль и поэтому эквивалентная и молярная электропроводности их растворов численно совпадают. Сульфат калия K_2SO_4 – сильный электролит валентного типа 1-2, для него $\nu_+z_+ = \nu_-|z_-| = 2$ экв/моль, эквивалентная электропроводность его раствора численно в два раза меньше молярной:

$$\lambda^0(\text{K}^+) + \lambda^0(\text{Cl}^-) = \lambda^0(\text{KCl}) = 149,82 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$$

$$\lambda^0(\text{K}^+) + \lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = \lambda^0(\text{K}_2\text{SO}_4) = 307,0 : 2 = 153,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$$

$$\lambda^0(\text{Na}^+) + \lambda^0(\text{Cl}^-) = \lambda^0(\text{NaCl}) = 126,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$$

Нужно комбинировать эти уравнения так, чтобы в левой части осталась лишь сумма: $\lambda^0(\text{Na}^+) + \lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = \lambda^0(\text{Na}_2\text{SO}_4)$. Для этого из второго уравнения вычтем первое и прибавим третье:

$$\begin{aligned} \lambda^0(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \lambda^0(\text{Na}^+) + \lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) &= 153,5 - 149,82 + 126,4 = \\ &= 130,08 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1} \end{aligned}$$

Предельная эквивалентная ионная электропроводность Na^+ численно равна молярной (дана в условии): $\lambda^0(\text{Na}^+) = 50,1 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$. Тогда $\lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 130,08 - 50,1 = 79,98 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$. Молярная ионная электропроводность SO_4^{2-} численно в два раза больше эквивалентной:

$$\Lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 79,98 \cdot 2 = 159,96 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$\text{Ответ: } \Lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 159,96 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 79,98 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}.$$

Задача 6. Молярные ионные электрические проводимости Na^+ и OH^- при температуре 18 °C и бесконечном разбавлении равны соответ-

венно $42,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $171,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Молярная электропроводность $0,1 \text{ М}$ раствора NaOH при 18°C равна $183 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Определите коэффициент электропроводности f_λ данного раствора электролита.

Решение. Коэффициент электропроводности f_λ раствора сильного электролита равен отношению эквивалентной электропроводности раствора заданной концентрации к эквивалентной электропроводности бесконечно разбавленного раствора. Поскольку молярная электропроводность раствора пропорциональна эквивалентной, такое же выражение справедливо и для молярной электропроводности:

$$f_\lambda = \frac{\lambda}{\lambda^0} = \frac{\Lambda}{\Lambda^0}$$

Предельную молярную электропроводность раствора Λ^0 вычислим, используя закон независимости движения ионов Кольрауша:

$$\Lambda^0 = \Lambda_{\text{Na}^+}^0 + \Lambda_{\text{OH}^-}^0 = 42,8 + 171,0 = 213,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

Тогда коэффициент электропроводности раствора:

$$f_\lambda = \frac{183}{213,8} = 0,856$$

Ответ: $f_\lambda = 0,856$.

Задача 7. Удельная электрическая проводимость водного раствора уксусной кислоты CH_3COOH с разведением 20 л/моль при 25°C равна $0,0362 \text{ См/м}$. Пользуясь справочными данными о свойствах ионов в растворе, рассчитайте степень диссоциации кислоты в растворе, а также константу диссоциации кислоты и pH данного раствора.

Решение. Уксусная кислота в водном растворе – слабый электролит валентного типа 1-1, для него $\nu_+ z_+ = \nu_- |z_-| = 1 \text{ экв/моль}$ и поэтому эквивалентная электропроводность раствора численно равна молярной.

Молярная концентрация данного раствора обратна его разведению:

$$c = \frac{1}{V} = \frac{1}{20} \text{ моль/л} = 0,05 \text{ моль/л}$$

что соответствует нормальной концентрации $0,05 \text{ экв/л}$ или 50 экв/м^3 .

Эквивалентная электропроводность раствора:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c_{\text{H}}} = \frac{0,0362}{50} = 7,24 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$$

Степень диссоциации слабого электролита вычислим по данным об электропроводности раствора:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}$$

Для расчёта α нам требуется эквивалентная электропроводность раствора уксусной кислоты при бесконечном разведении λ^0 . Используя закон независимости движения ионов, найдём её по справочным данным об эквивалентной ионной электропроводности [6, табл. 65, с.123]:

$$\begin{aligned}\lambda^0 &= \lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 = 349,8 \cdot 10^{-4} + 40,9 \cdot 10^{-4} = \\ &= 390,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{экв}^{-1}\end{aligned}$$

Высокое значение $\lambda_{\text{H}^+}^0$ объясняется эстафетным механизмом переноса протона в водных растворах (см. [2, с. 327-328]).

Степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0} = \frac{7,24 \cdot 10^{-4}}{390,7 \cdot 10^{-4}} = 0,0185 \quad (1,85 \%)$$

Концентрационную константу диссоциации K_c можно вычислить по уравнению (c в моль/дм³):

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{(0,0185)^2 \cdot 0,05}{1 - 0,0185} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Концентрация ионов H^+ :

$$c_{\text{H}^+} = \alpha \cdot c = \frac{\alpha}{V} = \frac{0,0185}{20} = 9,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

При таких концентрациях ионные коэффициенты активности близки к 1, поэтому pH водного раствора вычисляем по концентрации ионов H^+ :

$$\text{pH} = -\lg(c_{\text{H}^+}) = -\lg(9,25 \cdot 10^{-4}) = 3,03$$

Ответ: $\alpha = 0,0185$; $K_c = 1,74 \cdot 10^{-5}$; $\text{pH} = 3,03$.

Задача 8. Удельная электропроводность насыщенного раствора BaSO_4 в воде при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ равна $2,98 \cdot 10^{-6}\text{ См/см}$. Удельная электропроводность воды при той же температуре составляет $5,5 \cdot 10^{-8}\text{ См/см}$. Рассчитайте растворимость и произведение растворимости BaSO_4 в воде при $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Решение. Удельная электрическая проводимость κ насыщенного раствора BaSO_4 складывается из проводимости ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} в воде и проводимости самой воды (её ионов):

$$\kappa = \kappa_{\text{BaSO}_4} + \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$$

Вычисляем часть удельной электропроводности раствора, приходящуюся на ионы соли:

$$\begin{aligned}\kappa_{\text{BaSO}_4} &= 2,98 \cdot 10^{-6} - 5,5 \cdot 10^{-8} = 2,925 \cdot 10^{-6}\text{ См/см} = \\ &= 2,925 \cdot 10^{-4}\text{ См/м}\end{aligned}$$

Известно, что растворимость соли BaSO_4 в воде мала. Поэтому эквивалентную электрическую проводимость насыщенного раствора будем считать равной его предельной электропроводности при бесконечном разведении. Последнюю вычислим по закону независимости движения ионов Кольрауша, данные о предельных ионных электропроводностях Ba^{2+} и SO_4^{2-} найдем в справочнике [6, табл. 65 с.123]:

$$\begin{aligned}\lambda^0 &= \lambda_{\text{Ba}^{2+}}^0 + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = 63,6 \cdot 10^{-4} + 80,0 \cdot 10^{-4} = \\ &= 143,6 \cdot 10^{-4}\text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{экв}^{-1}\end{aligned}$$

BaSO_4 – сильный электролит типа 2-2 ($\nu_+ z_+ = \nu_- |z_-| = 2\text{ экв/моль}$), поэтому молярная электропроводность его раствора численно в два раза больше эквивалентной:

$$\Lambda^0 = \nu_+ z_+ \lambda^0 = 2\lambda^0 = 287,2 \cdot 10^{-4}\text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

Концентрацию (растворимость) соли BaSO_4 , которая отвечает удельной электропроводности раствора κ_{BaSO_4} , вычисляем из уравнения:

$$c = \frac{\kappa_{\text{BaSO}_4}}{\Lambda^0} = \frac{2,925 \cdot 10^{-4}}{287,2 \cdot 10^{-4}} = 1,02 \cdot 10^{-2} \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} = 1,02 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}.$$

При столь малой концентрации раствора можно принять $\gamma_{\pm} = 1$ и рассчитать произведение растворимости (активностей) BaSO_4 :

$$K_s = (a_{\text{Ba}^{2+}}) \cdot (a_{\text{SO}_4^{2-}}) = (c_{\text{Ba}^{2+}}) \cdot (c_{\text{SO}_4^{2-}}) = (1,02 \cdot 10^{-5})^2 = 1,04 \cdot 10^{-10}$$

Вывод: Растворимость и произведение растворимости малорастворимых веществ можно определить кондуктометрическим методом по удельной электропроводности насыщенного раствора. Для расчёта растворимости требуются справочные данные о предельной эквивалентной проводимости ионов. При очень малой растворимости средний ионный коэффициент активности можно принять равным единице или рассчитать по первому приближению теории Дебая–Хюккеля.

Ответ: $c = 1,02 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $K_s = 1,04 \cdot 10^{-10}$.

Задача 9. Рассчитайте скорость движения иона калия в бесконечно разбавленном водном растворе при 298 К, если раствор находится в пространстве между плоскими параллельными электродами, к которым приложена постоянная разность потенциалов $\Delta\varphi = 10$ В. Расстояние между электродами $l = 1$ см. Сколько времени потребуется иону, чтобы пройти расстояние от одного электрода к другому?

Решение. Скорость движения иона v можно вычислить, зная его подвижность u :

$$v = u \cdot E$$

где E – напряжённость внешнего электрического поля:

$$E = \frac{\Delta\varphi}{l} = \frac{10}{1} = 10 \text{ В/см} = 1000 \text{ В/м}$$

Подвижность иона калия в бесконечно разбавленном растворе можно рассчитать, используя справочные данные о предельной ионной электропроводности $\lambda^0(\text{K}^+) = 73,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$ [6, табл. 65, с.123]:

$$u = \frac{\lambda^0}{F} = \frac{73,5 \cdot 10^{-4}}{96485} = 7,62 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$

где F – постоянная Фарадея. Далее вычисляем скорость движения иона и время движения иона от одного электрода до другого:

$$v = u \cdot E = 7,62 \cdot 10^{-8} \cdot 1000 = 7,62 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$$

$$t = \frac{l}{v} = \frac{0,01}{7,62 \cdot 10^{-5}} = 131 \text{ с}$$

Ответ: $v = 7,62 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$; $t = 131 \text{ с}$.

Задача 10. В водном растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при 298 К скорости движения ионов Ca^{2+} и NO_3^- при напряженности внешнего поля 1 В/м равны $6,2 \cdot 10^{-8}$ и $7,4 \cdot 10^{-8}$ м/с соответственно. Определите числа переноса ионов в растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Решение. При напряжённости поля 1 В/м подвижности ионов Ca^{2+} и NO_3^- численно равны скоростям движения данных ионов. Число переноса катионов вычислим по определительному уравнению:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{6,2 \cdot 10^{-8}}{6,2 \cdot 10^{-8} + 7,4 \cdot 10^{-8}} = 0,46$$

Сумма чисел переноса катионов и анионов $t_+ + t_- = 1$, отсюда

$$t_- = 1 - t_+ = 1 - 0,46 = 0,54$$

Ответ: $t_+ = 0,46$; $t_- = 0,54$.

Задача 11. Предельные подвижности ионов K^+ и ClO_4^- в воде при 291 К равны $6,62 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $6,09 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно. Определите числа переноса ионов и предельную молярную электропроводность водного раствора KClO_4 .

Решение. Числа переноса ионов вычислим по уравнениям:

$$t_+ = \frac{u_+^0}{u_+^0 + u_-^0} = \frac{6,62 \cdot 10^{-8}}{6,62 \cdot 10^{-8} + 6,09 \cdot 10^{-8}} = 0,52$$

$$t_- = 1 - t_+ = 1 - 0,52 = 0,48$$

KClO_4 в водном растворе – сильный электролит валентного типа 1-1, при этом молярная электропроводность раствора численно равна эквивалентной:

$$\Lambda^0 = \Lambda_+^0 + \Lambda_-^0 = F u_+^0 + F u_-^0 = F(u_+^0 + u_-^0)$$

$$\Lambda^0 = 96485 \cdot (6,62 + 6,09) \cdot 10^{-8} = 122,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

Ответ: $t_+ = 0,52$; $t_- = 0,48$; $\Lambda^0 = 122,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Задача 12. Используя закон Стокса, рассчитайте радиус иона $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ в водном растворе при 298 К и бесконечном разведении. Вязкость воды при 298 К равна $8,90 \cdot 10^{-4}$ Па·с. Оцените предельную подвижность иона $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ в глицерине, вязкость которого при 298 К равна 0,95 Па·с.

Решение. Стоксовский радиус r иона $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ найдём из уравнения:

$$u^0 = \frac{|z|e}{6\pi \cdot \eta \cdot r}$$

где z – зарядовое число иона, e – элементарный заряд $1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл, η – вязкость растворителя (Па·с), u^0 – предельная подвижность иона. Последнюю можно рассчитать, зная предельную электропроводность иона λ^0 ($\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$) в воде по данным [6, табл. 65, с.123]:

$$u^0 = \frac{\lambda^0}{F} = \frac{44,9 \cdot 10^{-4}}{96485} = 4,65 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$$

Отсюда радиус иона равен:

$$r = \frac{|z|e}{6\pi \cdot \eta \cdot u^0} = \frac{1 \cdot 1,60 \cdot 10^{-19}}{6 \cdot 3,14 \cdot 8,90 \cdot 10^{-4} \cdot 4,65 \cdot 10^{-8}} = 2,05 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 2,05 \text{ \AA}$$

Согласно правилу Вальдена–Писсаржевского, при допущении постоянства стоксовского радиуса иона

$$(\lambda^0 \eta)_{\text{в воде}} = (\lambda^0 \eta)_{\text{в глицерине}}$$

Разделив левую и правую часть на постоянную Фарадея F , получим

$$(u^0 \eta)_{\text{в воде}} = (u^0 \eta)_{\text{в глицерине}}$$

Отсюда предельная подвижность указанного иона в глицерине равна:

$$u^0 = \frac{4,65 \cdot 10^{-8} \cdot 8,90 \cdot 10^{-4}}{0,95} = 4,36 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$$

Расчёт подвижности иона в глицерине основан на допущении совпадения стоксовских радиусов иона в глицерине и в воде (возможно для крупных практически не сольватированных ионов). Подвижность иона в глицерине меньше, чем в воде, так как вязкость глицерина выше.

Ответ: $r = 2,05 \cdot 10^{-10}$ м; $u^0 = 4,36 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Определите предельную эквивалентную электропроводность λ^0 водного раствора LiBr при 25 °С на основании следующих данных:

$$\lambda^0(\text{KBr}) = 151,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1};$$

$$\lambda^0(\text{K}_2\text{SO}_4) = 153,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1};$$

$$\lambda^0(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 118,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}.$$

(Ответ: 116,7 См · см² · экв⁻¹).

2. Определите предельную молярную электропроводность Λ^0 водного раствора NH₄OH при 18 °С на основании следующих данных:

$$\Lambda^0(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 451,2 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\Lambda^0(\text{BaCl}_2) = 241,2 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\Lambda^0(\text{NH}_4\text{Cl}) = 129,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

(Ответ: 234,9 См · см² · моль⁻¹).

3. Удельная электропроводность воды и насыщенного водного раствора AgBr при температуре 18 °С равна $4,41 \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ и $1,21 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно. Предельная молярная электропроводность водного раствора AgBr при той же температуре равна $121,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Вычислите растворимость AgBr в воде (в г/дм³), считая раствор предельно разбавленным.

(Ответ: $1,19 \cdot 10^{-4} \text{ г/дм}^3$).

4. Вычислите удельную электропроводность насыщенного водного раствора AgBr при 25 °С, если произведение растворимости AgBr при этой температуре $K_s = 4,8 \cdot 10^{-13}$, а молярные электропроводности водных растворов AgNO₃, KBr, KNO₃ при бесконечном разбавлении равны 133,4; 151,6; 145,0 См · см² · моль⁻¹ соответственно. Удельная электропроводность воды равна $5,5 \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

(Ответ: $1,52 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$).

5. Молярная электропроводность бесконечно разбавленного водного раствора AgNO₃ при 25 °С равна $133,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, число переноса иона Ag⁺ в данном растворе равно 0,464. Вычислите предельные молярные электропроводности катиона и аниона, а

также предельные подвижности ионов в данном растворе.

(Ответ: $61,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $71,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$;
 $6,42 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$; $7,41 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$).

6. Молярная электропроводность водного раствора бензойной кислоты при 25°C и разведении $512 \text{ дм}^3/\text{моль}$ равна $62,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Определите концентрацию и разведение водного раствора бензойной кислоты, в котором степень диссоциации кислоты равна 0,22. Предельная молярная электропроводность водного раствора бензойной кислоты при 25°C и бесконечном разведении составляет $382,1 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. (Ответ: $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$; $980 \text{ дм}^3/\text{моль}$).
7. Константа диссоциации уксусной кислоты в воде при 298 К равна $1,75 \cdot 10^{-5}$. Предельная молярная электропроводность уксусной кислоты в водном растворе при указанной температуре составляет $390,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Вычислите концентрацию ионов водорода в $0,01 \text{ М}$ водном растворе уксусной кислоты, а также рН и молярную электропроводность данного раствора. (Ответ: $4,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$; 3,4; $16,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$).
8. Константа диссоциации изомасляной кислоты в воде при 298 К равна $1,42 \cdot 10^{-5}$. Молярная электропроводность водного раствора кислоты при разведении $256 \text{ дм}^3/\text{моль}$ равна $22,2 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Вычислите предельную молярную электропроводность водного раствора изомасляной кислоты при той же температуре и бесконечном разведении. (Ответ: $379 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$).
9. Удельная электропроводность $0,1 \text{ М}$ водного раствора NaOH при 25°C равна $2,17 \text{ См/м}$. Предельные молярные электропроводности ионов Na^+ и OH^- при бесконечном разведении равны 50,1 и $198,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Вычислите коэффициент электропроводности данного раствора. (Ответ: 0,87).
10. Молярные электропроводности бесконечно разбавленных растворов HCl , NaCl и ацетата натрия при 298 К равны 426,2, 126,5 и $91,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. По этим данным вычислите предельную молярную электропроводность водного раствора уксусной

кислоты при 298 К. (Ответ: $390,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$).

11. Удельная электропроводность насыщенного водного раствора AgCl при 298 К равна $1,88 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Пользуясь справочными данными [6, табл. 65, с. 123], рассчитайте растворимость AgCl в воде, если удельная электропроводность чистой воды при 298 К равна $5,5 \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. (Ответ: $1,32 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$).
12. Пользуясь данными [6, табл. 65, с. 123], вычислите долю общего тока, которую переносит ион Li^+ в бесконечно разбавленном водном растворе LiCl при 298 К. Ответ проверьте по справочным данным [6, табл. 64, с. 122].
13. Рассчитайте скорость движения иона Rb^+ в бесконечно разбавленном водном растворе при 25 °С, если раствор находится в пространстве между плоскими параллельными электродами, к которым приложена постоянная разность потенциалов 35 В. Расстояние между электродами 0,8 см. (Ответ: 0,353 мм/с).
14. Молярная электропроводность водного раствора сильного электролита валентного типа 1-1 при 25 °С равна $109,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ при концентрации $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ и $106,1 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ при концентрации $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$. Вычислите молярную электропроводность раствора данного электролита при бесконечном разведении. (Ответ: $116,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$).
15. Молярная электропроводность водного раствора слабой одноосновной кислоты при 25 °С равна $16,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ при концентрации $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ и $48,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ при концентрации $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$. Рассчитайте молярную электропроводность раствора указанной кислоты при бесконечном разбавлении и константу диссоциации кислоты. (Ответ: $397 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $1,69 \cdot 10^{-5}$).
16. Рассчитайте эффективный радиус иона $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ используя закон Стокса, если предельная молярная электропроводность данного иона в водном растворе при 25 °С равна $32,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Вязкость воды при 25 °С равна $8,90 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$. (Ответ: $2,82 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 2,82 \text{ \AA}$).

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ 2

Задача 2.1. Для сильного электролита А в справочнике дано уравнение зависимости эквивалентной электропроводности λ его водных растворов от концентрации c при 25 °С [6, табл. 63, с. 120]. Вычислите значения эквивалентной электропроводности растворов с концентрациями 0,001; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09; 0,10 моль/л. По этим данным постройте график зависимости эквивалентной электропроводности от корня квадратного из концентрации в координатах $\lambda = f(\sqrt{c})$. На том же графике постройте прямую, соответствующую уравнению квадратного корня Кольрауша, укажите область применимости этого уравнения. Определите эквивалентную электропроводность раствора электролита А при бесконечном разведении. Проверьте результат по данным об эквивалентных электропроводностях аниона и катиона при бесконечном разведении [6, табл. 65, с. 123]. Вычислите числа переноса ионов при бесконечном разведении и сравните их с приведёнными в [6, табл. 64, с. 122].

Таблица 2.2.

Варианты данных задачи 2.1

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8
Электролит А	K ₂ SO ₄	CaCl ₂	HCl	KBr	KCOOCH ₃	KCl	KOH	KNO ₃
№ варианта	9	10	11	12	13	14	15	16
Электролит А	Na ₂ SO ₄	NaCl	LiCl	NH ₄ Cl	NaCOOCH ₃	NaOH	KI	AgNO ₃
№ варианта	17	18	19	20	21	22	23	24
Электролит А	BaCl ₂	LiOH	HBr	NH ₄ Br	NH ₄ NO ₃	NaBr	NaI	LiNO ₃
№ варианта	25	26	27	28	29	30	31	32
Электролит А	Li ₂ SO ₄	CoCl ₂	HI	CuSO ₄	Al(NO ₃) ₃	RbCl	AlCl ₃	ZnCl ₂

Задача 2.2. По справочным данным о молярной электропроводности водных растворов слабых кислот и оснований [6, табл. 66, с. 125] для растворов электролита В рассчитайте соответствующие значения молярной концентрации c (моль/дм³) электролита и удельной электропроводности растворов κ . Постройте графики зависимостей удельной электропроводности от концентрации, молярной электропроводности от разведения, $1/\lambda = f(\lambda \cdot c)$. На графике в координатах $1/\lambda = f(\lambda \cdot c)$ проведите прямую через наибольшее количество точек в области малых концентраций. По отрезку, отсекаемому на оси ординат, и по наклону прямой определите электропроводность раствора при бесконечном разведении и константу диссоциации электролита. Сравните полученные значения со справочными данными [6 табл. 75, с. 136 и табл. 65, с. 123]. Вычислите степень диссоциации электролита α и pH для раствора с разведением V_1 при 25 °С.

Таблица 2.3.

Варианты данных задачи 2.2

Электролит В	№ варианта	V_1 , л/моль	№ варианта	V_1 , л/моль
Уксусная кислота CH_3COOH	1	32	15	128
Пропионовая кислота $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	2	64	16	256
Гидроксид аммония NH_4OH	3	8	17	32
Масляная кислота $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	4	128	18	64
Диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	5	16	19	128
Изомасляная кислота изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	6	512	20	256
Этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7	32	21	16
Муравьиная кислота HCOOH	8	64	22	32
Диэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	9	128	23	8
Хлоруксусная кислота CH_2ClCOOH	10	32	24	256
Пропиламин $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	11	256	25	16
Метиламин $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12	8	26	32
Пиперидин $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	13	16	27	128
Триметиламин $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	14	64	28	256

ТЕМА 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ, ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

3.1 Основные понятия

Гальванический элемент – устройство для получения электрического тока за счёт энергии окислительно-восстановительных реакций. Это частный случай *электрохимической цепи*, которая может служить источником электрической энергии. При непосредственном контакте реагентов энергия, выделяющаяся в реакции, уходит в окружающую среду в виде теплоты. Чтобы осуществить окислительно-восстановительный процесс в условиях, когда выделенная энергия переходит в электрическую, необходимо пространственно разделить зоны отдачи и принятия электронов (процессы окисления и восстановления) – составить гальванический элемент. Поэтому любой гальванический элемент состоит, по меньшей мере, из двух *электродов*.

Электрод – система из двух или более находящихся в контакте фаз, одна из которых – проводник I рода (электронный), обычно – металл, а другая – проводник II рода (ионный) – раствор или расплав электролита⁷. На межфазных границах возникает *двойной электрический слой* – тонкий слой из пространственно разделённых электрических зарядов противоположного знака, которому соответствует *скачок потенциала* электрического поля⁸.

Электродная реакция – процесс на электроде электрохимической ячейки⁹ или гальванического элемента, который должен всегда включать, по меньшей мере, одну элементарную стадию, на которой заряд переносится из одной фазы в другую, но может также включать чисто химические стадии в межфазной области (на поверхности контакта) или в

⁷ Таким образом, электрод представляет собой не просто металлическую пластинку, а подсистему, включающую две фазы или несколько фаз.

⁸ Потенциал электрического поля в точке равен работе перенесения электрического заряда из бесконечности в данную точку, делённой на величину заряда. Скачок потенциала – разность внутренних потенциалов двух контактирующих фаз.

⁹ Электрохимическая ячейка – прибор для исследования окислительно-восстановительных процессов. В такой ячейке можно составить гальванический элемент или исследовать процессы, происходящие при электролизе растворов.

растворе электролита. В зависимости от природы системы и от направления тока во внешней цепи на электроде может протекать процесс окисления или восстановления.

Анод – электрод электрохимической ячейки, на котором протекает реакция окисления. В случае ячейки электролиза анодом является положительный электрод. В гальваническом элементе анодом является отрицательный электрод.

Катод – электрод электрохимической ячейки, на котором протекает реакция восстановления. В случае ячейки электролиза катодом является отрицательный электрод. В гальваническом элементе катодом является положительный электрод.

Токообразующий процесс в гальваническом элементе – сумма всей совокупности процессов окисления-восстановления, протекающих на его электродах. По виду этого процесса выделяют три основных типа гальванических элементов: **химические** содержат два различных электрода, суммарный процесс – химическая реакция, **концентрационные**, в которых два идентичных электрода различаются концентрацией компонентов, суммарный процесс эквивалентен переносу вещества из одной фазы в другую и **физические**, в которых два одинаковых по составу электрода находятся в разных физических условиях, суммарный процесс также эквивалентен переносу вещества.

Условная запись электрода – перечисление фаз в порядке их контакта, межфазные границы указывают сплошной вертикальной чертой. Вещества или ионы, присутствующие в одной фазе (в растворе), перечисляют через запятую. Примеры электродов с водными растворами:

- | | |
|-------------------------------|---|
| 1. Медный электрод: | $\text{CuSO}_{4(\text{p-p})} \mid \text{Cu}_{(\text{тв})}$ |
| 2. Цинковый электрод: | $\text{ZnSO}_{4(\text{p-p})} \mid \text{Zn}_{(\text{тв})}$ |
| 3. Хлоридсеребряный электрод: | $\text{KCl}_{(\text{p-p})} \mid \text{AgCl}_{(\text{тв})} \mid \text{Ag}_{(\text{тв})}$ |
| 4. Каломельный электрод: | $\text{KCl}_{(\text{p-p})} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{тв})} \mid \text{Hg}_{(\text{ж})} \mid \text{Pt}_{(\text{тв})}$ |
| 5. Водородный электрод: | $\text{HCl}_{(\text{p-p})} \mid \text{H}_{2(\text{г})} \mid \text{Pt}_{(\text{тв})}$ |
| 6. Хлорный электрод: | $\text{HCl}_{(\text{p-p})} \mid \text{Cl}_{2(\text{г})} \mid \text{Pt}_{(\text{тв})}$ |
| 7. Хингидронный электрод: | $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{HCl}_{(\text{p-p})} \mid \text{Pt}_{(\text{тв})}$ |

Примеры 1, 2 – электроды первого рода – металл или неметалл, в

контакте с раствором его соли. Примеры 3, 4 – *электроды второго рода* – металл, покрытый слоем его малорастворимого соединения, находящимся в контакте с раствором соли с тем же анионом, что и у соединения. Примеры 5, 6 – *газовые электроды*, в них действует газ, адсорбированный на поверхности слоя коллоидной платины, нанесённого на платиновую пластину. Пример 7 – электрод из группы *окислительно-восстановительных электродов*, в которых окисленная и восстановленная формы находятся в одном и том же растворе, контактирующим с инертным металлом (Pt).

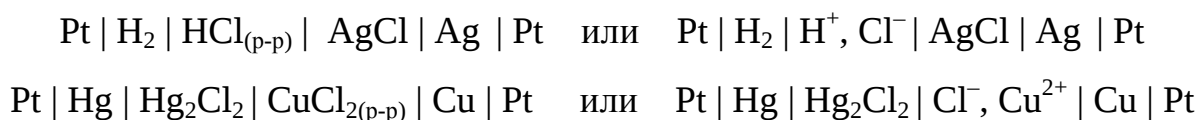
Условную запись электрода часто дают в *сокращённой форме*, указывая только вещества и ионы, непосредственно участвующие в электродной реакции. Фазовое состояние не указывают, если оно очевидно. В сокращённой форме (справа указаны электродные реакции) приведённые выше примеры будут иметь следующий вид:

- | | |
|--|--|
| 1. $\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$ | $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$ |
| 2. $\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$ | $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$ |
| 3. $\text{Cl}^- \text{AgCl} \text{Ag}$ | $\text{AgCl} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$ |
| 4. $\text{Cl}^- \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{Hg} \text{Pt}$ | $\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{Cl}^-$ |
| 5. $\text{H}^+ \text{H}_2 \text{Pt}$ | $\text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2$ |
| 6. $\text{Cl}^- \text{Cl}_2 \text{Pt}$ | $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^-$ |
| 7. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ \text{Pt}$ | $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ |

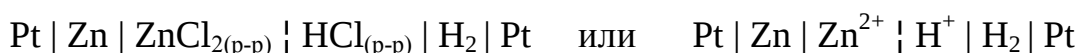
Условная запись гальванического элемента – сочетание его электродов, записанных в порядке контакта фаз, положительный электрод (катод) в большинстве случаев указывается справа, отрицательный электрод (анод) – слева.

Правильно разомкнутым называется гальванический элемент, электрические контакты которого (точки присоединения внешней цепи) изготовлены из одного и того же металла.

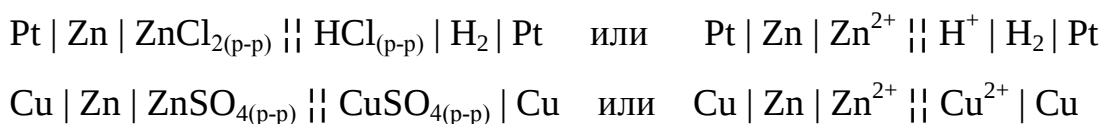
Гальванический элемент (электрохимическая цепь) **без переноса** (без жидкостных контактов) содержит общий для двух электродов раствор или расплав электролита. При этом исключён непосредственный контакт жидких фаз с различными подвижностями ионов. Примеры химических гальванических элементов без переноса:



Гальванический элемент *с переносом* (с жидкостным контактом) включает хотя бы одну границу контакта жидких фаз, на которой в результате различия подвижностей ионов возникают *диффузионный скачок потенциала*¹⁰. В условной записи элемента такой контакт растворов указывается прерывистой вертикальной чертой $\vdash$. Пример элемента с мембранным контактом¹¹:

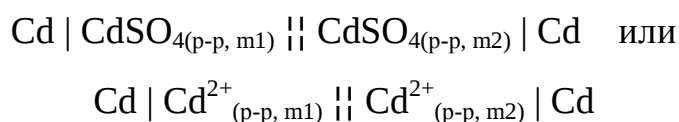


Для существенного снижения диффузионных потенциалов в гальванических элементах с переносом жидкие растворы двух электродов соединяют солевым мостиком – U-образной трубкой с концентрированным раствором KCl или KNO₃ – электролитов с близкими подвижностями ионов. Это снижает суммарный диффузионный потенциал в 100 – 1000 раз по сравнению с прямым мембранным контактом растворов¹². В условной записи гальванического элемента солевой мостик указывают двойной прерывистой вертикальной чертой $\parallel\vdash$ (в старых изданиях $\parallel$). Примеры:



Последний гальванический элемент называется элементом Даниэля-Якоби.

На электродах *концентрационного* гальванического элемента протекает одна и та же реакция в противоположных направлениях. Анод и катод такого элемента содержат одни и те же вещества и фазы, различающиеся концентрациями растворов. Пример концентрационного элемента с переносом (два раствора соединены солевым мостиком):



¹⁰ Для краткости его часто называют «диффузионным потенциалом».

¹¹ Мембрана пропускает ионы, но препятствует смешиванию растворов.

¹² В таком случае говорят, что диффузионный потенциал элиминирован.

Концентрационный элемент без переноса состоит, например, из двух амальгамных кадмиевых электродов, различающихся концентрациями кадмия в амальгаме¹³ и контактирующих с общим для них водным раствором соли кадмия:



Электродвижущая сила (ЭДС E , В) источника электрической энергии есть энергия, поставляемая источником, делённая на соответствующий электрический заряд, транспортируемый через источник. *ЭДС гальванического элемента есть разность электрических потенциалов между идентичными металлическими контактами его электродов при нулевом токе через элемент* (определения ИЮПАК¹⁴ [3]). Равновесную ЭДС гальванического элемента определяют в условиях, когда ЭДС цепи компенсирована разностью потенциалов внешнего источника, а диффузионный потенциал элиминирован (в элементе с переносом) или отсутствует (в элементе без переноса). При прочих равных условиях ЭДС элемента без переноса равна ЭДС аналогичного элемента с переносом, если диффузионный потенциал в последнем пренебрежимо мал.

Абсолютная величина скачка потенциала на межфазной границе не поддаётся экспериментальному измерению. Поэтому для систематизации электродов и для расчёта ЭДС гальванических элементов международным соглашением введена система относительных (условных) электродных потенциалов по водородной шкале. В этой системе *электродный потенциал водородного электрода в растворе кислоты в стандартных условиях при любой температуре принят равным нулю*.

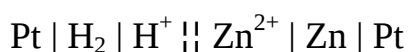
Стандартные условия для электрода – активности всех веществ и ионов, участвующих в электродной реакции, равны единице. Электродная реакция восстановления для водородного электрода в растворе кислоты имеет вид $\text{H}^+ + \bar{e} = \frac{1}{2} \text{H}_2$, поэтому стандартными условиями для этого электрода будут $a_{\text{H}^+} = 1$ и $a_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} = 1$ (т. е. $p_{\text{H}_2} = p^0 = 1$ бар).

¹³ Амальгама – жидкий или твёрдый раствор некоторого металла в ртути.

¹⁴ Поскольку ЭДС, строго говоря, не является силой, ИЮПАК рекомендует заменить термин «ЭДС» термином «разность потенциалов», однако в базе данных [3] термин «ЭДС» (англ. «EMF») пока используется в нескольких других определениях.

Потенциалом электрода по водородной шкале (электродным потенциалом E , В) называется разность электрических потенциалов между металлическими контактами (Pt) данного электрода и водородного электрода в стандартных условиях в растворе кислоты, образующих реальный или гипотетический правильно разомкнутый гальванический элемент без переноса. Потенциал электрода будет отрицательным, если в данном элементе катодом будет водородный электрод, и положительным, если катодом окажется исследуемый электрод.

В соответствии с определением, принятым ИЮПАК [7], электродный потенциал представляет собой ЭДС гальванического элемента, в котором электрод слева – стандартный водородный электрод, а электрод справа – данный электрод. На примере медного и цинкового электродов условная запись соответствующих гальванических элементов имеет вид¹⁵:



Стандартным потенциалом электрода (E° , В) называется его электродный потенциал по водородной шкале в стандартных условиях. Стандартные потенциалы электродов в водных растворах при 25 °С приведены в справочной таблице [6, табл. 79, с. 143].

Стандартной ЭДС гальванического элемента (E° , В) называется величина его ЭДС, если оба его электрода находятся в стандартных условиях.

Используя данные о стандартных электродных потенциалах, можно дать подробное описание гальванического элемента: определить полярность его электродов, составить условную запись, указать направление электродных полуреакций и получить уравнение суммарной реакции.

¹⁵ В случае электродов, потенциал которых отрицательный (например, для цинкового электрода), в условной записи гальванического элемента по определению ИЮПАК анод (–) записан справа. Это единственное исключение из общего правила, согласно которому справа в условной записи гальванических элементов принято располагать катод (+). В определении ИЮПАК для иллюстрации показан пример элемента с переносом, данное определение предполагает, что диффузионный потенциал в местах контакта жидких растворов элиминирован.

3.2 Составление гальванического элемента, расчёт его ЭДС

Положительным электродом (катодом) в паре электродов будет тот, электродный потенциал которого в данных условиях больше.

Если вещества или ионы двух электродов не могут сосуществовать в одном растворе в требуемых концентрациях¹⁶, следует составить гальванический элемент с переносом, разделив растворы солевым мостиком. При точном определении термодинамических величин или коэффициентов активности лучше составить гальванический элемент без переноса (чтобы исключить диффузионный потенциал).

При отсутствии диффузионного потенциала ЭДС гальванического элемента равна разности электродных потенциалов правого (R) и левого (L) электродов в условной записи элемента. Если (как это бывает в большинстве случаев) справа располагается катод (+), то ЭДС равна разности потенциалов положительного и отрицательного электродов (катада и анода):

$$E = E_{\text{прав}} - E_{\text{лев}} = E_R - E_L$$

$$E^0 = E_{\text{прав}}^0 - E_{\text{лев}}^0 = E_R^0 - E_L^0$$

В гальваническом элементе, включённом в качестве источника во внешнюю цепь, на катоде (положительном электроде) самопроизвольно протекает реакция восстановления, на аноде (отрицательном электроде) – реакция окисления. Для записи уравнения реакции, самопроизвольно протекающей в химическом гальваническом элементе, следует сложить уравнения реакций окисления и восстановления, предварительно приведя их к одинаковому числу электронов.

ЭДС химического гальванического элемента E при нестандартных условиях рассчитывают по уравнению Нернста, которое составляют по уравнению самопроизвольной химической реакции¹⁷:

¹⁶ Например, в водном растворе одновременно не могут существовать ионы Ag^+ и Cl^- или H^+ и OH^- при требуемой концентрации каждого из них 0,1 моль/кг.

¹⁷ Уравнение Нернста – это уравнение изотермы химической реакции в электрохимической форме.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod a_i^{\nu_i}}{\prod a_j^{\nu_j}}$$

где E° – стандартная ЭДС гальванического элемента, F – постоянная Фарадея, z – число электронов, участвующих в реакции, под логарифмом в числителе – произведение активностей продуктов реакции, в знаменателе – произведение активностей исходных веществ (активности взяты в степенях положительных стехиометрических коэффициентов ν_i, ν_j).

Уравнение Нернста для электродного потенциала имеет тот же вид, но записывается на основе электродной реакции восстановления с учётом числа электронов z , участвующих в ней (табл. 3.1). При этом активности реагентов или продуктов в твёрдых или жидких фазах практически чистых веществ принимаются равными единице.

В сложных случаях химических гальванических элементов¹⁸, а также для концентрационных элементов при расчёте их ЭДС рекомендуется вначале рассмотреть уравнения Нернста для потенциалов каждого из электродов, а затем на их основе составить выражение для ЭДС.

Метод исследования, основанный на анализе данных об ЭДС гальванических элементов, называется *потенциометрией*.

Варианты применения потенциометрии для определения активности и коэффициента активности электролитов, а также рН растворов основаны на уравнении Нернста. Чувствительными к рН водного раствора являются электроды, в уравнении Нернста для потенциала которых присутствует активность ионов H^{+} или OH^{-} . Классическим примером такого электрода может быть хингидронный электрод (табл. 3.1). Хингидрон – эквимольное соединение хинона и гидрохинона, которое при растворении в воде распадается на хинон и гидрохинон в мольном соотношении 1:1. Активности хинона и гидрохинона в их эквимольном водном растворе приблизительно одинаковы, в уравнении Нернста их обычно сокращают.

¹⁸ Например, когда при суммировании электродных реакций восстановления и окисления в уравнении токообразующей реакции взаимно уничтожаются ионы, присутствующие в жидких растворах анода и катода в различных концентрациях.

Таблица 3.1

Вид уравнения Нернста для электродных потенциалов

Электрод	Электродная реакция	Уравнение Нернста
Электроды первого рода		
Медный $\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$ $a_{\text{Cu}} = 1$	$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} =$ $= E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$
Амальгамный кадмиевый $\text{Cd}^{2+} \text{Cd}, \text{Hg}$	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$ $a_{\text{Cd}} \neq 1$	$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cd}}}{a_{\text{Cd}^{2+}}}$
Электроды второго рода		
Хлоридсеребряный $\text{Cl}^{-} \text{AgCl} \text{Ag}$	$\text{AgCl} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^{-}$ $a_{\text{Ag}} = 1, a_{\text{AgCl}} = 1$	$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^{-}}}{a_{\text{AgCl}}} =$ $= E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^{-}}$
Каломельный $\text{Cl}^{-} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{Hg} \text{Pt}$	$\frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \bar{e} = \text{Hg} + \text{Cl}^{-}$ $a_{\text{Hg}} = 1, a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1$	$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Hg}} a_{\text{Cl}^{-}}}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{1/2}} =$ $= E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^{-}}$
Газовые электроды		
Водородный $\text{H}^{+} \text{H}_2 \text{Pt}$	$\text{H}^{+} + \bar{e} = \frac{1}{2}\text{H}_2$ $E^{\circ} = 0 \text{ В}$	$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}^{+}}} =$ $= \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^{+}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}$
Хлорный $\text{Cl}^{-} \text{Cl}_2 \text{Pt}$	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \bar{e} = \text{Cl}^{-}$	$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^{-}}}{p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}$
Окислительно-восстановительные электроды		
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$	$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}$
Хингидронный ($\text{X} = \text{C}_6\text{H}_4$) $\text{X}(\text{OH})_2, \text{XO}_2, \text{H}^{+} \text{Pt}$	$\text{XO}_2 + 2\text{H}^{+} + 2\bar{e} = \text{X}(\text{OH})_2$	$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{X}(\text{OH})_2}}{a_{\text{XO}_2} a_{\text{H}^{+}}^2} =$ $= E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^{+}} =$ $= E^{\circ} - \frac{2,303RT}{F} \text{pH}$

3.3 Определение термодинамических характеристик химической реакции по данным об ЭДС

Связь ЭДС гальванического элемента E с изменением энергии Гиббса и константой равновесия K_a химической реакции, протекающей в нём (z – число электронов, участвующих в реакции):

$$\Delta_r G = -zFE$$

$$\Delta_r G^0 = -zFE^0 = -RT \ln K_a$$

$$\ln K_a = \frac{zFE^0}{RT}$$

Для определения энтропии и энтальпии химической реакции, наряду с величиной ЭДС, требуются данные о температурной производной (о «температурном коэффициенте») ЭДС:

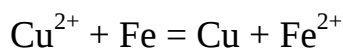
$$\Delta_r S = -\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_p = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S = -zFE + TzF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = zF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - E \right]$$

Аналогично константе равновесия K_a могут быть определены связанные с ней произведения растворимости малорастворимых соединений или ионное произведение воды (см. примеры решения задач).

Примеры решения задач

Задача 1. Составьте условную запись гальванического элемента (электрохимической цепи), в котором протекает реакция



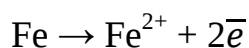
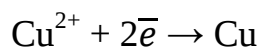
Рассчитайте стандартную ЭДС гальванического элемента при 298 К.

Решение. В данной реакции окислитель Cu^{2+} восстанавливается до металлической меди, а восстановитель – металлическое железо – окисляется, переходя в форму ионов Fe^{2+} . В реакции участвуют металлы и ионы, поэтому для её осуществления в гальваническом элементе нам требуются два электрода первого рода $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ и $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}$. В справочной таблице

[6, табл. 79, с. 147] найдём данные этих электродов в строках с номерами 30 и 21 соответственно (приведены полуреакции восстановления):

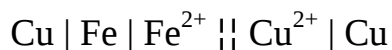


Потенциал медного электрода больше, следовательно, этот электрод в гальваническом элементе будет положительным (катодом, в условной записи справа), железный электрод будет отрицательным (анодом, в условной записи слева). На катоде протекает реакция восстановления, на аноде – реакция окисления:



Суммируя эти полуреакции, получаем уравнение реакции, указанное в условии задачи, – электроды выбраны правильно.

Условная запись правильно разомкнутого гальванического элемента (на контактах один и тот же металл Cu):

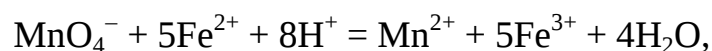


Стандартная ЭДС этого гальванического элемента:

$$E^{\circ} = E_R^{\circ} - E_L^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\circ} = 0,337 - (-0,440) = 0,777 \text{ В}$$

Ответ: 0,777 В.

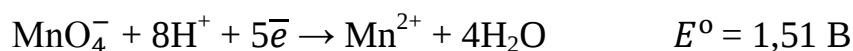
Задача 2. По данным о стандартных электродных потенциалах рассчитайте стандартную энергию Гиббса и константу равновесия реакции



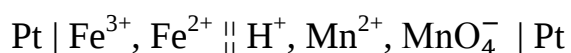
протекающей в гальваническом элементе при 298 К. Составьте условную запись соответствующего гальванического элемента.

Решение. По составу реагентов и продуктов можно отметить, что в данной реакции не участвуют металлы в степени окисления 0, восстановленная и окисленная формы железа и марганца присутствуют в виде ионов. Следовательно, электрохимическая цепь, в которой протекает заданная реакция, состоит из двух окислительно-восстановительных

(«ред-окс») электродов. В справочнике [6, табл. 79, с. 143] находим соответствующие полуреакции № 153 и № 141 (обе они записаны как полуреакции восстановления) и значения стандартных электродных потенциалов. Видно, что в стандартных условиях в данной паре электродов положительным электродом (катодом) будет электрод на основе марганца, так как его электродный потенциал больше:

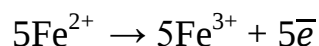
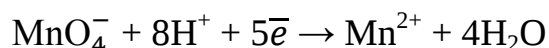


Условная запись электрохимической цепи (гальванического элемента) в данном случае имеет вид:



Справа записан положительный электрод (катод) на основе марганца, а слева – отрицательный электрод (анод) с раствором, содержащим ионы железа. Перечисление ионов через запятую указывает на то, что они присутствуют в одном и том же растворе.

Попробуем получить требуемое уравнение реакции, уравнив число электронов в полуреакциях (по 5) и записав для анода реакцию окисления:



Легко видеть, что сумма этих полуреакций соответствует уравнению реакции, данному в условии задачи.

Стандартную ЭДС цепи находим как разность стандартных потенциалов катода и анода:

$$E^0 = E_R^0 - E_L^0 = 1,510 - 0,771 = 0,739 \text{ В}$$

Логарифм константы равновесия найдём из выражения стандартной энергии Гиббса реакции, зная, что число участвующих в ней электронов $z = 5$:

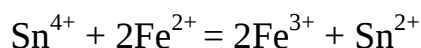
$$\Delta_r G^0 = -RT \cdot \ln K_a = -z \cdot F \cdot E^0 = -5 \cdot 96485 \cdot 0,739 = -357 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = \frac{z \cdot F \cdot E^0}{RT} = \frac{5 \cdot 96485 \cdot 0,739}{8,314 \cdot 298} = 144$$

$$K_a = e^{144} = 3,4 \cdot 10^{62}.$$

Ответ: $\Delta_r G^0 = -357 \text{ кДж}$, $K_a = 3,4 \cdot 10^{62}$.

Задача 3. По данным о стандартных электродных потенциалах вычислите стандартную энергию Гиббса и константу равновесия реакции:

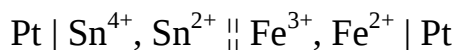


при температуре 25 °С. Приведите условную запись гальванического элемента, в котором самопроизвольно протекает данная реакция или реакция, обратная данной.

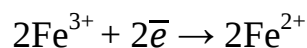
Решение. Как и в предыдущей задаче, по составу реагентов и продуктов (только ионы) можно предположить, что соответствующий гальванический элемент будет состоять из двух ред-окс электродов. В одном из них в полуреакции участвуют ионы железа, в другом – ионы олова. В справочнике [6, табл. 79, с. 146] находим соответствующие полуреакции восстановления (№ 141 и № 124) и значения стандартных электродных потенциалов:



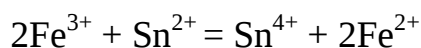
Больший потенциал имеет электрод с ионами железа, поэтому в гальваническом элементе в стандартных условиях он будет катодом (+), анодом (–) будет электрод с ионами олова. Условная запись гальванического элемента (электрохимической цепи) в данном случае имеет вид:



Уравнения полуреакций, протекающих в данном гальваническом элементе (на катоде восстановление, на аноде окисление, первая реакция умножена на 2):



Сумма полуреакций окисления и восстановления даёт уравнение реакции, протекающей в элементе:



Видно, что это обратная реакция по отношению к заданной в условии задачи. Поэтому по ЭДС данного гальванического элемента мы получим $\Delta_r G^\circ$ и K_a именно для этой реакции. Число электронов, участвующих в реакции $z = 2$. Стандартная ЭДС гальванического элемента:

$$E^\circ = E_R^\circ - E_L^\circ = 0,771 - 0,150 = 0,621 \text{ В}$$

Стандартная энергия Гиббса и константа равновесия реакции:

$$\Delta_r G^\circ = -z \cdot F \cdot E^\circ = -2 \cdot 96485 \cdot 0,621 = -120 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{-120 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298} = 48,4$$

$$K_a = e^{48,4} = 1,05 \cdot 10^{21}$$

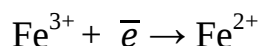
Для обратной реакции, заданной в условии задачи

$$\Delta_r G^\circ = -(-120 \cdot 10^3 \text{ Дж}) = 120 \cdot 10^3 \text{ Дж} = 120 \text{ кДж}$$

$$K_a = (1,05 \cdot 10^{21})^{-1} = 9,52 \cdot 10^{-22}$$

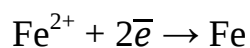
Ответ: $\Delta_r G^\circ = 120 \text{ кДж}$, $K_a = 9,52 \cdot 10^{-22}$.

Задача 4. Пользуясь справочными данными о стандартных потенциалах электродов первого рода $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}$ и $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}$ в водных растворах при 25 °С вычислите потенциал окислительно-восстановительного электрода, которому соответствует реакция

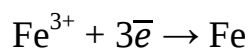


Вычислите также стандартное изменение энергии Гиббса в этой реакции. Результаты проверьте по справочным данным.

Решение. Найдём данные указанных электродов в справочной таблице [6, табл. 79, с. 147] под номерами 21 и 29 соответственно:



$$E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\circ = -0,440 \text{ В}$$



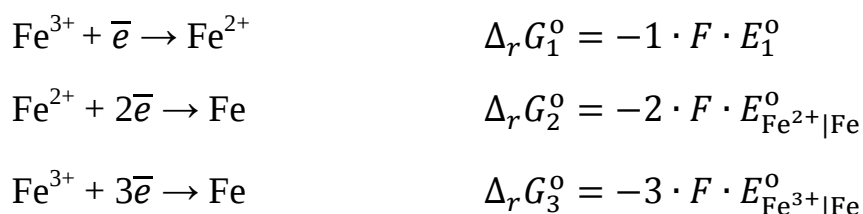
$$E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}}^\circ = -0,036 \text{ В}$$

Для каждой электродной полуреакции можно вычислить изменение стандартной энергии Гиббса

$$\Delta_r G^\circ = -z \cdot F \cdot E^\circ$$

Энергия Гиббса – экстенсивная функция состояния, поэтому электродные полуреакции можно умножать на константу, складывать, вычитать вместе с отвечающими им значениями $\Delta_r G^\circ$. На этом основано *правило Лютера*, позволяющее вычислить электродный потенциал по значениям других потенциалов, связанных с ним по уравнениям реакций.

В данном примере рассмотрим три реакции:



Вполне очевидно, что уравнение третьей реакции можно получить суммированием уравнений первых двух реакций (исчезает Fe^{2+}), поэтому

$$\begin{aligned} \Delta_r G_3^\circ &= \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ \\ \Delta_r G_1^\circ &= \Delta_r G_3^\circ - \Delta_r G_2^\circ \\ -1 \cdot F \cdot E_1^\circ &= -3 \cdot F \cdot E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}}^\circ - (-2 \cdot F \cdot E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\circ) \end{aligned}$$

Откуда, после деления на $-F$ получаем:

$$E_1^\circ = 3E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}}^\circ - 2E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\circ = 3 \cdot (-0,036) - 2 \cdot (-0,440) = 0,772 \text{ В}$$

Соответствующее изменение энергии Гиббса

$$\Delta_r G_1^\circ = -1 \cdot F \cdot E_1^\circ = -96485 \cdot 0,772 = -74,5 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

Найдём электродный потенциал E_1° в справочной таблице [6, табл. 79, с. 147] в строке под номером 141. Приведённое там значение (0,771 В) практически совпадает с вычисленным в решении задачи.

Изменение энергии Гиббса в реакции $\Delta_r G_1^\circ$ проверим по данным о стандартных энергиях Гиббса образования ионов в водных растворах при 298 К [6, табл. 44, с. 90]:

$$\Delta_r G_1^\circ = 1 \cdot \Delta_f G_{\text{Fe}^{2+}}^\circ - 1 \cdot \Delta_f G_{\text{Fe}^{3+}}^\circ = -84,88 - (-10,53) = -74,4 \cdot 10^3 \text{ Дж},$$

что также практически совпадает с вычисленным нами значением.

Ответ: $E_1^\circ = 0,772 \text{ В}$, $\Delta_r G^\circ = -74,5 \text{ кДж}$.

Задача 5. Составьте условную запись гальванического элемента, с помощью которого можно определить произведение растворимости AgBr в воде при 25 °С. Рассчитайте это произведение растворимости по ЭДС гальванического элемента.

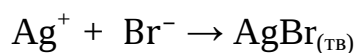
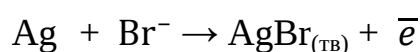
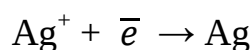
Решение. Для расчёта произведения растворимости AgBr составим гальванический элемент из электрода второго рода, включающего твёрдую фазу малорастворимой соли AgBr в контакте с раствором бромида, и электрода первого рода, включающего металл из малорастворимой соли. Для данного случая в справочнике [6, табл. 79, с. 143] находим соответствующие полуреакции восстановления (№ 33, № 98) и значения стандартных электродных потенциалов:



Составим схему гальванического элемента:



Запишем электродные полуреакции с учётом их направления (восстановление на катоде, окисление на аноде). Сложив их, получим уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе:



Стандартная ЭДС гальванического элемента:

$$E^0 = E_R^0 - E_L^0 = 0,799 - 0,071 = 0,728 \text{ В}$$

Константа равновесия реакции:

$$K_a = \exp\left(\frac{z \cdot F \cdot E^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{1 \cdot 96485 \cdot 0,728}{8,314 \cdot 298}\right) = 2,05 \cdot 10^{12}$$

$$K_a = \frac{a_{\text{AgBr}}}{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}} = \frac{1}{K_{s(\text{AgBr})}}$$

Откуда произведение растворимости AgBr

$$K_{s(\text{AgBr})} = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{2,05 \cdot 10^{12}} = 4,9 \cdot 10^{-13}$$

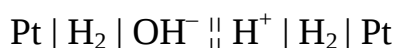
Ответ: $4,9 \cdot 10^{-13}$.

Задача 6. Приведите условную запись гальванического элемента, по ЭДС которого можно определить ионное произведение воды K_W , рассчитайте значение K_W при 25 °С по ЭДС этого элемента.

Решение. Для определения ионного произведения воды надо составить гальванический элемент, в котором протекала бы реакция



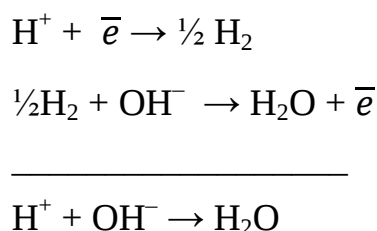
Это может быть, например, гальванический элемент с двумя водородными электродами – в растворе кислоты и в растворе щёлочи:



В справочной таблице [6, табл. 79, с. 143] найдём данные электродов (№ 43 и № 41):



Запишем уравнения электродных реакций с учётом их направления (восстановление на катоде, окисление на аноде) и баланса числа электронов (вторую реакцию разделим на 2). Почленно сложив уравнения электродных полуреакций, получим уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе:



Таким образом, по стандартной ЭДС элемента мы можем рассчитать константу равновесия данной реакции, связанную с ионным произведением воды.

Стандартная ЭДС гальванического элемента:

$$E^{\circ} = E_R^{\circ} - E_L^{\circ} = 0 - (-0,828) = 0,828 \text{ В}$$

Константа равновесия реакции:

$$K_a = \exp\left(\frac{z \cdot F \cdot E^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{1 \cdot 96485 \cdot 0,828}{8,314 \cdot 298}\right) = 1,01 \cdot 10^{14}$$

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}} = \frac{1}{K_W}$$

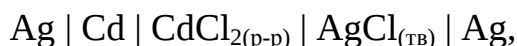
Откуда ионное произведение воды

$$K_W = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{1,01 \cdot 10^{14}} = 0,990 \cdot 10^{-14}$$

Проверим результат расчёта по справочной таблице [6, табл. 67, с. 126], где приведено значение $K_W = 1,008 \cdot 10^{-14}$, ошибка вычислений около 2 %.

Ответ: $0,990 \cdot 10^{-14}$.

Задача 7. Для электрохимической цепи без переноса



пользуясь справочными данными, вычислите стандартную ЭДС, а также ЭДС при моляльной концентрации водного раствора CdCl_2 , равной 0,01 моль/кг. Температура 25 °С.

Решение. В данном гальваническом элементе анодом (–) является кадмиевый электрод первого рода, катод (+) представляет собой хлорид-серебряный электрод второго рода. Выпишем из справочной таблицы [6, табл. 79, с. 143] данные электродов (№ 22 и № 103):

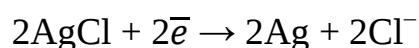


Стандартную ЭДС гальванического элемента найдём как разность стандартных потенциалов электродов:

$$E^{\circ} = E_R^{\circ} - E_L^{\circ} = 0,222 - (-0,403) = 0,625 \text{ В}$$

Составим уравнение реакции в гальваническом элементе с учетом направления процесса на катоде (восстановление, полуреакцию умножим

на 2) и на аноде (окисление):



По этому уравнению реакции запишем уравнение Нернста для ЭДС (число электронов $z = 2$):

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ag}}^2 \cdot a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Cd}} \cdot a_{\text{AgCl}}^2}$$

Хлорид серебра, а также металлические серебро и кадмий – твёрдые фазы, образованные практически чистыми веществами, поэтому активности a_{AgCl} , a_{Ag} и a_{Cd} принимаем равными единице. Хлорид серебра малорастворим в воде, а в присутствии в растворе сильного электролита с общим анионом его растворимостью можно пренебречь. Учитывая это, произведение активностей ионов $a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2$ заменим активностью CdCl_2 и упростим уравнение Нернста:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{CdCl}_2}$$

Для расчёта активности хлорида кадмия рассчитаем его среднюю ионную моляльность (электролит валентного типа 2-1):

$$m_{\pm} = \sqrt[3]{m \cdot (2m)^2} = m \sqrt[3]{4} = 0,01 \sqrt[3]{4} = 0,016 \text{ моль/кг}$$

Найдём в справочной таблице [6, табл. 72, с. 130] средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm} = 0,524$ и вычислим активность электролита:

$$a_{\text{CdCl}_2} = a_{\pm}^3 = (\gamma_{\pm} m_{\pm})^3 = (0,524 \cdot 0,016)^3 = 5,75 \cdot 10^{-7}$$

Далее рассчитаем ЭДС гальванического элемента по уравнению Нернста:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{CdCl}_2} = 0,625 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \cdot \ln(5,75 \cdot 10^{-7}) = 0,809 \text{ В}$$

Ответ: 0,625 В; 0,809 В.

Задача 8. Вычислите средний ионный коэффициент активности CdCl_2 в водном растворе с концентрацией 0,05 моль/кг при 25 °С по ЭДС гальванического элемента $\text{Ag} | \text{Cd} | \text{CdCl}_{2(\text{p-p})} | \text{AgCl}_{(\text{тв})} | \text{Ag}$, если при данных условиях значение ЭДС $E = 0,768 \text{ В}$.

Решение. Для определения коэффициента активности электролита надо составить гальванический элемент без переноса, в котором исследуемый раствор электролита был бы общим для двух электродов (катион участвует в полуреакции одного электрода, а анион – в полуреакции другого). При этом часто используют электроды второго рода, что вполне возможно в случаях, когда растворимость твёрдого соединения в них настолько мала, что заметно не изменяет концентрации ионов в исследуемом растворе.

Эта задача, по существу, является обратной по отношению к предыдущей, и в ней используется тот же гальванический элемент. Подробное описание данного гальванического элемента и вид уравнения Нернста для его ЭДС рассмотрены в решении задачи 7. Поэтому решение данной задачи мы начнём с записи уравнения Нернста для ЭДС:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{CdCl}_2}$$

Откуда

$$\ln a_{\text{CdCl}_2} = \frac{2F}{RT} (E^0 - E) = \frac{2 \cdot 96485}{8,314 \cdot 298} (0,625 - 0,768) = -11,14$$

$$a_{\text{CdCl}_2} = e^{-11,14} = 1,45 \cdot 10^{-5}$$

В данном случае (электролит 2-1)

$$a_{\text{CdCl}_2} = a_{\pm}^3 = (\gamma_{\pm} m_{\pm})^3$$

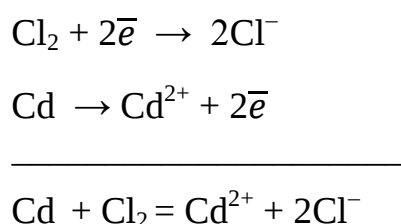
$$m_{\pm} = \sqrt[3]{m \cdot (2m)^2} = m \sqrt[3]{4}$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[3]{\frac{a_{\text{CdCl}_2}}{m_{\pm}^3}} = \frac{1}{m} \sqrt[3]{\frac{a_{\text{CdCl}_2}}{4}} = \frac{1}{0,05} \sqrt[3]{\frac{1,45 \cdot 10^{-5}}{4}} = 0,307$$

В справочной таблице [6, табл. 72, с. 130] для данного раствора приведено значение $\gamma_{\pm} = 0,304$. Ошибка результата расчёта около 1 %.

Вопрос: Возможно ли в данной задаче использовать вместо хлорид-серебряного электрода газовый хлорный электрод (№ 52 в [6, табл. 79, с. 143], $E^{\circ} = 1,360 \text{ В}$)?

Да, вполне возможно, но не рекомендуется, так как это вызовет дополнительные трудности. Составим уравнение Нернста для ЭДС цепи с хлорным электродом $\text{Pt} | \text{Cd} | \text{CdCl}_{2(\text{p-p})} | \text{Cl}_{2(\text{г})} | \text{Pt}$. Запишем электродные полуреакции (с учётом их направления и баланса зарядов) и уравнение суммарной реакции:



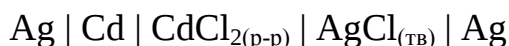
По этому уравнению реакции составим уравнение Нернста для ЭДС цепи (число электронов $z = 2$, хлор при малых давлениях считаем идеальным газом, поэтому $a_{\text{Cl}_2} = p_{\text{Cl}_2}/\text{атм}$):

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Cd}} \cdot a_{\text{Cl}_2}} = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{CdCl}_2}}{a_{\text{Cd}} \cdot p_{\text{Cl}_2}}$$

Дополнительные трудности в данном случае связаны не только с особыми требованиями безопасности при работе с хлором, но и с необходимостью измерять давление хлора и поддерживать его постоянным.

Ответ: $\gamma_{\pm} = 0,307$.

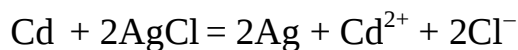
Задача 9. Стандартная ЭДС гальванического элемента:



при температуре 298 К равна 0,625 В. Температурный коэффициент стандартной ЭДС $\frac{dE^{\circ}}{dT} = -6,07 \cdot 10^{-4} \frac{\text{В}}{\text{К}}$. Определите термодинамические функции $\Delta_r S_{298}^{\circ}$ и $\Delta_r H_{298}^{\circ}$ для реакции, протекающей в гальваническом элементе при указанной температуре, запишите уравнение реакции.

Решение. Из условной записи заданной электрохимической цепи следует, что это цепь без переноса (единный для обоих электродов электролит – водный раствор CdCl_2). Данный гальванический элемент

подробно рассмотрен в решении задачи № 7. Видно, что при температуре 298 К стандартная ЭДС этого элемента действительно равна 0,625 В, а уравнение самопроизвольной (токообразующей) реакции имеет вид (число электронов $z = 2$):



По данным условия задачи вычисляем стандартные термодинамические функции реакции:

$$\Delta_r S^\circ = z \cdot F \frac{dE^\circ}{dT} = 2 \cdot 96485 \cdot (-6,07 \cdot 10^{-4}) = -117 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T \Delta_r S^\circ = -z \cdot F \cdot E^\circ + T \cdot z \cdot F \cdot \frac{dE^\circ}{dT} = zF \left[T \cdot \frac{dE^\circ}{dT} - E^\circ \right]$$

$$\Delta_r H^\circ = 2 \cdot 96485 \cdot [298 \cdot (-6,07 \cdot 10^{-4}) - 0,625] = -156 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

Ответ: -117 Дж/К ; -156 кДж .

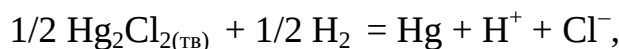
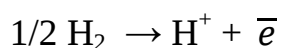
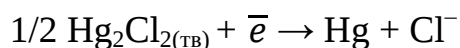
Задача 10. Гальванический элемент с переносом составлен из водородного электрода (давление водорода $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$) в исследуемом растворе, и каломельного электрода в водном растворе KCl с моляльностью 0,1 моль/кг. При температуре 298 К ЭДС данного элемента равна 0,50 В. Составьте условную запись элемента и уравнение химической реакции, протекающей в нём. Пользуясь справочными данными, вычислите рН исследуемого раствора. Изменится ли ЭДС данного гальванического элемента при увеличении давления водорода в 2 раза?

Решение. Найдём данные названных электродов в справочной таблице [6, табл. 79, с. 143] и запишем их:



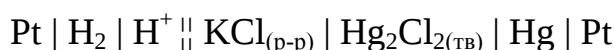
Чувствительными к рН водного раствора будут в первую очередь те электроды, в электродных полуреакциях которых участвуют ионы H^+ или OH^- . В данном примере таким электродом является водородный.

Запишем электродные полуреакции с учётом их направления в самопроизвольном процессе:



то есть суммарный процесс соответствует восстановлению металлической ртути из каломели газообразным водородом.

Условная запись гальванического элемента:



Его ЭДС при данных условиях

$$E = E_R - E_L = 0,50 \text{ В}$$

Для определения рН раствора ($\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$) составим уравнение Нернста для потенциала водородного электрода по его электродной полуреакции восстановления (в данном случае $E^0 = 0 \text{ В}$, $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$):

$$E_L = E_L^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = -\frac{2,303 \cdot RT}{F} (-\lg a_{\text{H}^+})$$

$$E_L = -\frac{2,303 \cdot RT}{F} \cdot \text{pH}$$

Мы выразили потенциал водородного электрода через рН в данном частном случае.

Теперь составим уравнение Нернста для потенциала каломельного электрода и вычислим этот потенциал:

$$E_R = E_R^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Hg}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{1/2}}$$

Жидкая ртуть и твёрдая каломель – фазы, образованные практически чистыми веществами, поэтому активности ртути и каломели равны 1 и потенциал каломельного электрода определяется активностью хлорид-ионов a_{Cl^-} в водном растворе KCl:

$$E_R = E_R^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Хлорид калия – электролит валентного типа 1-1 с близкими подвижностями ионов [6, табл. 65, с.123]. В соответствии с уравнением Стокса можно принять одинаковыми и радиусы аниона и катиона в 0,1m водном растворе KCl. А это значит, что в данном случае мы можем допустить совпадение ионных коэффициентов активности γ_+ и γ_- . Значение среднего ионного коэффициента активности $\gamma_{\pm}$ из [6, табл. 72, с.130]:

$$\gamma_{\pm} = 0,770 = \gamma_+ = \gamma_-$$

Активность хлорид-ионов в 0,1m водном растворе KCl:

$$a_{\text{Cl}^-} = \gamma_- m_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\pm} m_{\text{Cl}^-} = 0,770 \cdot 0,1 = 7,70 \cdot 10^{-2}$$

Тогда в соответствии с уравнением Нернста потенциал каломельного электрода с данным раствором будет равен

$$E_R = 0,268 - \frac{8,314 \cdot 298}{96485} \ln(7,70 \cdot 10^{-2}) = 0,334 \text{ В},$$

что практически совпадает со справочным значением, приведённым в [6, табл.79, с. 145] в сноске для децимолярного каломельного электрода.

Теперь мы можем подставить потенциалы катода и анода в уравнение для ЭДС гальванического элемента и найти pH раствора:

$$E = E_R - E_L = E_R + \frac{2,303 \cdot RT}{F} \cdot \text{pH}$$

$$\text{pH} = \frac{F}{2,303 \cdot RT} (E - E_R) = \frac{96485}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298} (0,50 - 0,334) = 2,81$$

Далее рассмотрим влияние изменения давления водорода на ЭДС данной цепи. Из записанного выше выражения для потенциала анода E_L

$$E_L = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

видно, что с увеличением давления водорода (в области идеального газа) данный потенциал будет уменьшаться. Поэтому ЭДС цепи $E = E_R - E_L$ при прочих равных условиях с увеличением давления водорода будет возрастать.

Ответ: pH = 2,81; ЭДС с ростом давления водорода увеличится.

Задача 11. Концентрационный гальванический элемент с переносом составлен из двух каломельных электродов. Моляльная концентрация KCl в водном растворе первого электрода составляет 0,1 моль/кг, второй электрод приготовлен с насыщенным водным раствором KCl. Вычислите ЭДС данного гальванического элемента при 298 К. Приведите условную запись электрохимической цепи.

Решение. ЭДС гальванического элемента равна разности потенциалов электродов:

$$E = E_R - E_L$$

Значения потенциалов E_R и E_L в данных условиях можно вычислить по уравнению Нернста. Алгоритм составления уравнения Нернста для потенциала каломельного электрода рассмотрен в задаче 10. Если фазы жидкой ртути и твёрдой каломели – практически чистые вещества, то активности ртути и каломели в них равны 1 и потенциал каломельного электрода определяется активностью ионов Cl^- в растворе KCl:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Видно, что потенциал каломельного электрода тем меньше, чем больше активность a_{Cl^-} , т. е. электрод с меньшей активностью Cl^- в растворе KCl будет катодом (+), электрод с большей активностью Cl^- – анодом (–). Рассмотрим каждый электрод отдельно.

Активность хлорид-ионов в 0,1 моляльном растворе KCl

$$a_{\text{Cl}^-} = \gamma_- m_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\pm} m_{\text{Cl}^-} = 0,770 \cdot 0,1 = 7,70 \cdot 10^{-2}$$

Потенциал каломельного электрода в данном растворе:

$$E_R = 0,268 - \frac{8,314 \cdot 298}{96485} \ln(7,70 \cdot 10^{-2}) = 0,334 \text{ В}$$

Второй электрод приготовлен с насыщенным водным раствором KCl (так называемый *насыщенный каломельный электрод*). Потенциал этого электрода можно было бы рассчитать аналогично. Но в этом нет необходимости, так как в справочной таблице [6, табл.79, с. 145] в сноске приведен потенциал насыщенного каломельного электрода при 298 К:

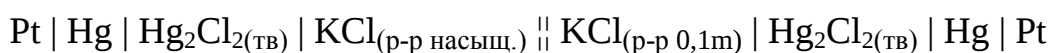
$$E_L = 0,2415 \text{ В}$$

Для каломельного электрода этот потенциал не является стандартным. Приведённое значение потенциала можно рассчитать по уравнению Нернста по данным об активности хлорид-ионов в насыщенном растворе KCl (концентрация 4,82 моль/кг при 298 К [6, табл. 31, с. 46]).

ЭДС концентрационного элемента (округлим $E_L = 0,242 \text{ В}$)

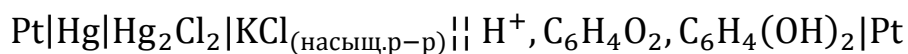
$$E = E_R - E_L = 0,334 - 0,242 = 0,092 \text{ В}$$

Условная запись электрохимической цепи с указанием концентраций:



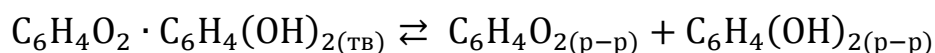
Ответ: $E = 0,092 \text{ В}$.

Задача 12. Рассчитайте ЭДС электрохимической цепи, составленной из хингидронного электрода в водном растворе с $\text{pH} = 6$ и насыщенного каломельного электрода при $T = 298 \text{ К}$:



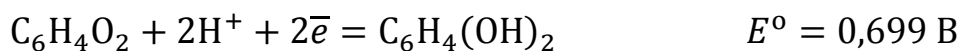
Решение. Потенциал насыщенного каломельного электрода (с насыщенным раствором KCl) приведён в сноске справочной таблицы [6, табл. 79, с. 145] $E_L = 0,2415 \text{ В}$.

Хингидронный электрод всегда готовится в насыщенном растворе хингидрона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, который представляет собой непрочное соединение хинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ и гидрохинона $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. При растворении в воде твёрдый хингидрон распадается на хинон и гидрохинон в мольном соотношении 1:1. В насыщенном растворе устанавливается равновесие:



При этом равновесные мольные доли хинона и гидрохинона в растворе практически одинаковы.

Уравнение Нернста для потенциала хингидронного электрода запишем по электродной полуреакции восстановления [6, табл. 79, № 140]:



$$E_R = E_R^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}}{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^2}$$

Так как хинон и гидрохинон имеют близкое строение молекул, при одинаковых концентрациях в растворе активности хинона и гидрохинона мы будем считать совпадающими и сократим их в выражении под логарифмом. Тогда потенциал хингидронного электрода мы можем однозначно выразить через pH:

$$E_R = E_R^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2} = E_R^o + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}^2 = E_R^o + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

$$E_R = E_R^o - \frac{2,303 \cdot RT}{F} (-\lg a_{\text{H}^+}) = E_R^o - \frac{2,303 \cdot RT}{F} \text{pH}$$

ЭДС данного гальванического элемента

$$E = E_R - E_L = E_R^o - \frac{2,303 \cdot RT}{F} \text{pH} - E_L$$

$$E = 0,699 - \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}{96485} \cdot 6 - 0,2415 = 0,103 \text{ В}$$

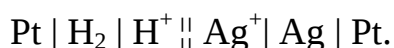
Ответ: $E = 0,103 \text{ В}$.

Задача 13. Рассчитайте ЭДС электрохимической цепи, составленной при $T = 298 \text{ К}$ из серебряного электрода I рода в водном растворе AgNO_3 с концентрацией $0,008 \text{ моль/кг}$ и водородного электрода в водном растворе NH_4OH с концентрацией $0,01 \text{ моль/кг}$ и с давлением водорода 1 атм .

Решение. Выпишем данные названных электродов из справочной таблицы [6, табл. 79, с. 143]:



Условная запись электрохимической цепи имеет вид



Уравнение Нернста для ЭДС в данном случае можно составить по суммарной химической реакции. Можно также решить данную задачу рассматривая уравнения Нернста для потенциала каждого электрода.

Для серебряного электрода:

$$E_R = E_R^o - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag}}{a_{Ag^+}}$$

Фазу металлического серебра будем считать образованной чистым веществом, поэтому $a_{Ag} = 1$. Активность ионов серебра в растворе найдём по уравнению

$$a_{Ag^+} = \gamma_{Ag^+} \cdot m_{Ag^+}$$

Коэффициент активности ионов серебра в растворе $AgNO_3$ (сильный электролит валентного типа 1-1) при концентрации 0,008 моль/кг найдём по первому приближению Дебая–Хюккеля ($I = m = 0,008$ моль/кг):

$$\lg \gamma_{Ag^+} = -Az^2\sqrt{I} = -0,511 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,008} = -0,0457$$

$$\gamma_{Ag^+} = 10^{\lg \gamma_{Ag^+}} = 10^{-0,0457} = 0,900$$

$$a_{Ag^+} = \gamma_{Ag^+} \cdot m_{Ag^+} = 0,900 \cdot 0,008 = 0,0072$$

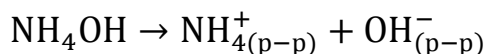
Тогда потенциал серебряного электрода будет равен:

$$E_R = E_R^o - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag}}{a_{Ag^+}} = 0,799 - \frac{8,314 \cdot 298}{96485} \ln \frac{1}{0,0072} = 0,672 \text{ В}$$

Для водородного электрода (водород при 1 атм считаем идеальным газом, $E_L^o = 0 \text{ В}$):

$$E_L = E_L^o - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2}^{1/2}}{a_{H^+}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}}$$

По условию задачи водородный электрод приготовлен с водным раствором NH_4OH – слабого электролита валентного типа 1-1. Уравнение его диссоциации:



При отсутствии в растворе посторонних электролитов концентрации ионов будут равными $\alpha \cdot m$, где m – исходная моляльность раствора (0,01 моль/кг), α – степень диссоциации.

Константу диссоциации NH_4OH найдём в справочной таблице [6, табл. 75, с. 136]. Для слабого электролита при малых концентрациях

ионов активности ионов будем считать равными их моляльностям (допущение $\gamma_i = 1$):

$$K_a = 1,77 \cdot 10^{-5} \approx K_m = \frac{\alpha^2 \cdot m}{1 - \alpha}$$

Для расчёта концентраций ионов предварительно найдём степень диссоциации электролита α . В данном случае соотношение $m/K_m = 565$, (превышает 100), поэтому мы можем использовать приближённую формулу:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_m}{m}} = \sqrt{\frac{1,77 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 0,042$$

Тогда концентрация ионов OH^-

$$m_{\text{OH}^-} = \alpha \cdot m = 0,042 \cdot 0,01 = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг}$$

С учётом принятого допущения¹⁹ $\gamma_i = 1$, активность ионов OH^-

$$a_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{OH}^-} \cdot m_{\text{OH}^-} = 1 \cdot 4,2 \cdot 10^{-4} = 4,2 \cdot 10^{-4}$$

Активность a_{H^+} найдём по ионному произведению воды [6, табл. 67, с. 126]:

$$K_W = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 1,008 \cdot 10^{-14}$$

$$a_{\text{H}^+} = \frac{K_W}{a_{\text{OH}^-}} = \frac{1,008 \cdot 10^{-14}}{4,2 \cdot 10^{-4}} = 2,4 \cdot 10^{-11}$$

Тогда потенциал водородного электрода (анода) в данных условиях

$$E_L = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} = \frac{8,314 \cdot 298}{96485} \ln \frac{2,4 \cdot 10^{-11}}{1^{1/2}} = -0,628 \text{ В}$$

Значение ЭДС гальванического элемента

$$E = E_R - E_L = 0,672 - (-0,628) = 1,30 \text{ В}$$

Потенциал водородного электрода в этом примере можно было вычислить и без использования ионного произведения воды. Для этого

¹⁹ Расчёт по уравнению первого приближения Дебая–Хюккеля при ионной силе $I = 4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/кг даёт значение коэффициента активности 0,976, т.е. ошибка допущения $\gamma_i = 1$ в данном случае составляет около 2,5 %.

уравнение Нернста надо составить по другой электродной полуреакции водородного электрода – № 41 [6, табл. 79, с. 143]:



$$E_L = E_L^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{OH}^-}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

Активность воды, как растворителя в разбавленном растворе, будем считать близкой к 1. Тогда потенциал водородного электрода равен

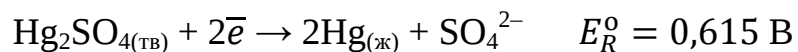
$$E_L = -0,828 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln \frac{1 \cdot (4,2 \cdot 10^{-4})^2}{1^2} = -0,628 \text{ В},$$

что практически совпадает со значением, вычисленным первым способом.

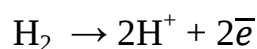
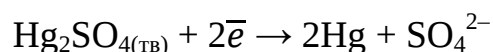
Ответ: $E = 1,30 \text{ В}$.

Задача 14. Для определения активности H_2SO_4 в водном растворе составлен гальванический элемент: $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p-p})} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_{4(\text{тв})} \mid \text{Hg} \mid \text{Pt}$. Давление водорода равно 1 атм. Рассчитайте активность H_2SO_4 в растворе, если ЭДС данного элемента при 25 °С равна 0,606 В.

Решение. Из условной записи заданной электрохимической цепи следует, что это цепь без переноса (единый для обоих электродов электролит – водный раствор H_2SO_4). Левый электрод (анод) – газовый (водородный электрод), правый электрод (катод) – электрод второго рода на основе сульфата ртути. Выпишем из справочника [6, табл. 79, с. 143] полуреакции и стандартные электродные потенциалы электродов:



Перепишем полуреакцию анода, как реакцию окисления и уравнием число электронов в полуреакциях (по 2):



Суммарный процесс (токообразующая реакция):



Считая фазы твёрдого сульфата ртути и жидкой ртути образованными чистыми веществами, запишем уравнение Нернста для ЭДС цепи:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{p_{\text{H}_2}}$$

Стандартная ЭДС цепи равна

$$E^{\circ} = E_R^{\circ} - E_L^{\circ} = 0,615 \text{ В}$$

Выражение в числителе под логарифмом равно активности серной кислоты в растворе:

$$a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{p_{\text{H}_2}}$$

Выразим активность $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ из уравнения Нернста ($p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$):

$$\ln a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{2F}{RT} (E^{\circ} - E) = \frac{2 \cdot 96485}{8,314 \cdot 298} \cdot (0,615 - 0,606) = 0,701$$

$$a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = e^{0,701} = 2,02$$

Ответ: $a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2,02$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Приведите условную запись правильно разомкнутого гальванического элемента, составленного из электродов:

а) $\text{CuSO}_{4(\text{p-p})} | \text{Cu}$ и $\text{NiSO}_{4(\text{p-p})} | \text{Ni}$;

б) $\text{CuCl}_{2(\text{p-p})} | \text{Cu}$ и $\text{KCl}_{(\text{p-p})} | \text{AgCl}_{(\text{тв})} | \text{Ag}$;

в) $\text{KCl}_{(\text{p-p})} | \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{тв})} | \text{Hg}$ и $\text{KCl}_{(\text{p-p})} | \text{Cl}_{2(\text{г})} | \text{Pt}$;

Запишите уравнения электродных полуреакций и уравнение токообразующей реакции, рассчитайте стандартную ЭДС при температуре 298 К. Диффузионные скачки потенциала не учитывайте. (Ответ: 0,587 В; 0,115 В; 1,092 В).

2. Составьте уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе при температуре 298 К:



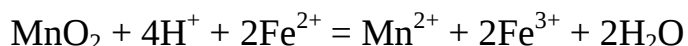
Рассчитайте стандартную ЭДС данного элемента и константу равновесия реакции, протекающей в нём при указанной температуре, если число участвующих в реакции электронов равно 5.

(Ответ: 1,92 В; $2 \cdot 10^{162}$).

3. Вычислите стандартный потенциал окислительно-восстановительного электрода $\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} \mid \text{Pt}$ при температуре 298 К по справочным данным о потенциалах электродов I рода. (Ответ: –0,406 В).
4. Составьте схему гальванического элемента, в котором протекает реакция $2\text{Ag}_{(\text{p-p})}^+ + \text{H}_2 = 2\text{Ag} + 2\text{H}_{(\text{p-p})}^+$. Используя справочные данные о стандартных электродных потенциалах, вычислите константу равновесия и $\Delta_r G^\circ$ данной реакции при температуре 298 К. Изменится ли ЭДС элемента при увеличении давления водорода в области давлений, отвечающей идеальности газа? (Ответ: $1,06 \cdot 10^{27}$; –154 кДж; ЭДС увеличится).
5. Рассчитайте ЭДС концентрационного элемента, составленного из двух хлоридсеребряных электродов с концентрациями KCl в водных растворах $m_1 = 0,1$ моль/кг и $m_2 = 0,01$ моль/кг при температуре 298 К. Какой из этих электродов будет катодом? Приведите обоснование ответа. Значения средних ионных коэффициентов активности возьмите из справочника. (Ответ: 0,055 В, катодом будет электрод с меньшей концентрацией KCl в водном растворе).
6. Для гальванического элемента, составленного из водородного электрода в водном растворе NaOH $m = 0,01$ моль/кг при давлении газообразного водорода 3 атм и каломельного электрода в водном растворе KCl $m = 0,2$ моль/кг при 298 К, вычислите ЭДС и pH раствора NaOH. Водород считайте идеальным газом. (Ответ: 1,04 В; pH = 12).
7. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента, составленного из двух окислительно-восстановительных электродов: $\text{H}_3\text{AsO}_4, \text{HAsO}_2, \text{H}^+ \mid \text{Pt}$ и $\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \mid \text{Pt}$. Активности веществ и ионов, участвующих в электродных процессах, составляют: $a_{\text{Sn}^{4+}} = 0,06$; $a_{\text{Sn}^{2+}} = 0,008$;

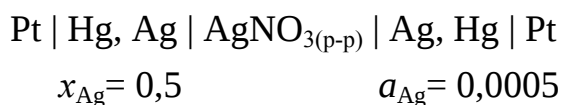
$a_{\text{H}_3\text{AsO}_4} = 0,04$; $a_{\text{HAsO}_2} = 0,003$; $a_{\text{H}^+} = 0,20$. Активность воды в разбавленном растворе примите равной 1. (Ответ: 0,38 В).

8. ЭДС гальванического элемента без переноса, составленного из водородного и хлорного электродов, с концентрацией HCl в водном растворе 0,2 моль/кг при температуре 298 К составляет 1,46 В. Давления газов: водорода 1,2 атм, хлора 1,1 атм. Рассчитайте средний ионный коэффициент активности HCl в данном растворе. Изменится ли ЭДС данного элемента, если давление каждого газа увеличить вдвое? (Ответ: 0,767; возрастёт до 1,48 В).
9. ЭДС гальванического элемента: $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_{4(\text{p-p})} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_{4(\text{тв.})} \mid \text{Hg} \mid \text{Zn}$ при температуре 298 К и моляльной концентрации сульфата цинка в водном растворе 1,48 моль/кг равна 1,45 В. Рассчитайте средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm}$ сульфата цинка в данном растворе. (Ответ: 0,041).
10. Рассчитайте константу равновесия реакции



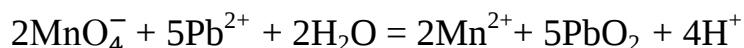
протекающей при 298 К в гальваническом элементе. Необходимые для расчётов данные возьмите в справочнике. Приведите условную запись гальванического элемента. (Ответ: $3,4 \cdot 10^{15}$).

11. Рассчитайте рациональный коэффициент активности серебра в амальгаме серебра с мольной долей $x_{\text{Ag}} = 0,5$, если ЭДС элемента



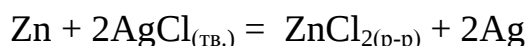
при 298 К равна 0,156 В. Определите знаки электродов амальгамного концентрационного элемента. (Ответ: 0,435; катод с меньшей a_{Ag}).

12. Рассчитайте произведение растворимости бромида серебра в воде при температуре 323 К, если при этой температуре стандартные потенциалы бромидсеребряного и серебряного электродов равны 0,046 и 0,749 В соответственно. (Ответ: $1,1 \cdot 10^{-11}$).
13. Составьте условную запись гальванического элемента, в котором протекает химическая реакция



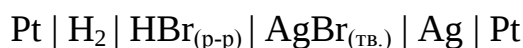
Пользуясь справочными данными об электродных потенциалах, вычислите $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ данной реакции при $T = 298 \text{ K}$, если температурный коэффициент стандартной ЭДС элемента равен $-1,92 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$. (Ответ: $-53,1 \text{ кДж}$; -185 Дж/К ; -108 кДж).

14. Вычислите энтальпию реакции



протекающей в электрохимической цепи при $273,2 \text{ K}$, если ЭДС цепи при указанной температуре равна $1,015 \text{ В}$, а температурный коэффициент ЭДС составляет $-4,02 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$. (Ответ: -217 кДж).

15. Стандартная ЭДС электрохимической цепи



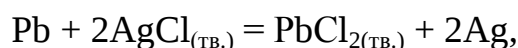
в широком интервале температур описывается уравнением:

$$E^\circ(\text{В}) = 0,07131 - 4,99 \cdot 10^{-4}(T - 298) - 3,45 \cdot 10^{-6}(T - 298)^2.$$

Рассчитайте $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ реакции, протекающей в данной цепи при 298 K . Запишите уравнение этой реакции, если число участвующих в ней электронов равно 1.

(Ответ: $-6,88 \text{ кДж}$, $-48,1 \text{ Дж/К}$, $-21,2 \text{ кДж}$).

16. Энтальпия реакции



протекающей в электрохимической цепи при температуре 298 K , равна $-106,3 \text{ кДж}$, а ЭДС цепи при 298 K равна $0,490 \text{ В}$. Рассчитайте ЭДС цепи при температуре 278 K . Температурный коэффициент ЭДС считайте постоянным. (Ответ: $0,494 \text{ В}$).

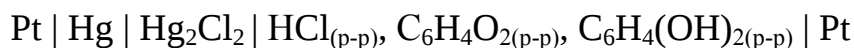
17. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте изменение потенциала водородного электрода, находящегося при 298 K в водном растворе соляной кислоты, если моляльную концентрацию кислоты увеличить от $0,002$ до $0,01 \text{ моль/кг}$ и одновременно изменить давление водорода от 1 атм до 2 атм . Водород считайте идеальным газом. (Ответ: потенциал увеличится на $0,031 \text{ В}$).

18. ЭДС электрохимической цепи без переноса



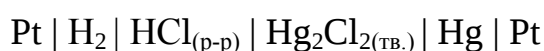
при 298 К равна 0,322 В. Пользуясь справочными данными вычислите рН водного раствора HCl, если давление водорода равно 1 атм. Водород считайте идеальным газом. (Ответ: 0,85).

19. ЭДС электрохимической цепи без переноса



при 298 К равна 0,191 В. Пользуясь справочными данными, вычислите рН водного раствора HCl, общего для двух электродов. (Ответ: 2,03).

20. При температуре 298 К ЭДС цепи без переноса



равна 0,318 В при концентрации водного раствора HCl 0,50 моль/кг и давлении водорода 1 атм. Вычислите средний ионный коэффициент активности HCl в растворе. (Ответ: 0,756).

21. Напишите уравнение реакции, протекающей в электрохимической цепи



Вычислите ЭДС данной цепи при температуре 298 К и активностях ионов: $a_{\text{Cr}^{2+}} = 0,01$; $a_{\text{Cr}^{3+}} = 0,01$; $a_{\text{Mn}^{2+}} = 0,02$; $a_{\text{MnO}_4^-} = 0,001$; $a_{\text{H}^+} = 0,22$. (Ответ: 1,84 В).

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ 3

Задача 3.1. Гальванический элемент с переносом составлен при температуре 298 К из электрода первого рода $\text{M}^{n+} | \text{M}$ (указан в табл. 3.2) и водородного электрода в растворе кислоты. Найдите в справочной таблице [6, табл. 79, с. 143] и выпишите данные об электродах, определите полярность электродов (катод и анод) гальванического элемента в стандартных условиях. Приведите условную запись электрохимической цепи. Запишите уравнения электродных полуреакций с учётом их направления в самопроизвольном процессе и уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе при его работе в качестве

источника энергии во внешней цепи. Вычислите стандартную ЭДС элемента при $T = 298$ К. Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса и термодинамическую константу равновесия химической реакции, протекающей в гальваническом элементе при $T = 298$ К. Запишите уравнение Нернста для ЭДС данного элемента и покажите, как изменится ЭДС элемента, первоначально составленного в стандартных условиях, если давление водорода увеличить до 3 бар. Отметьте также влияние увеличения концентрации кислоты в растворе водородного электрода на ЭДС элемента. Водород считайте идеальным газом. Рассмотрите также гальванический элемент, который может быть получен из исходного, если водородный электрод заменить хлорным – дайте полное описание и этого элемента по плану решения данной задачи. Газы считайте идеальными.

Таблица 3.2

Варианты данных к задачам 3.1 и 3.2

Вариант №	Электрод $M^{n+} M$	m_1 моль/кг	m_2 моль/кг	Вариант №	Электрод $M^{n+} M$	m_1 моль/кг	m_2 моль/кг
1	$AgNO_3 Ag$	0,010	0,0036	16	$FeCl_3 Fe$	0,0001	0,002
2	$CuSO_4 Cu$	0,0025	0,0012	17	$AlCl_3 Al$	0,0003	0,0012
3	$NiCl_2 Ni$	0,003	0,0014	18	$Au(NO_3)_3 Au$	0,0015	0,0003
4	$In(NO_3)_3 In$	0,0018	0,0008	19	$CuCl_2 Cu$	0,0034	0,0005
5	$ZnCl_2 Zn$	0,001	0,0025	20	$CoSO_4 Co$	0,0025	0,0001
6	$CdCl_2 Cd$	0,002	0,004	21	$NiSO_4 Ni$	0,0002	0,003
7	$CrCl_3 Cr$	0,0015	0,0006	22	$MgSO_4 Mg$	0,0023	0,0004
8	$FeCl_2 Fe$	0,004	0,0015	23	$LaCl_3 La$	0,001	0,0003
9	$Co(NO_3)_2 Co$	0,0012	0,0027	24	$ZnSO_4 Zn$	0,0004	0,002
10	$Pb(NO_3)_2 Pb$	0,0033	0,0005	25	$CrCl_2 Cr$	0,0028	0,0008
11	$SnCl_2 Sn$	0,0028	0,0008	26	$MnSO_4 Mn$	0,0002	0,0026
12	$MgCl_2 Mg$	0,0006	0,0023	27	$NiCl_2 Ni$	0,002	0,0005
13	$TlNO_3 Tl$	0,007	0,003	28	$AgNO_3 Ag$	0,008	0,002
14	$MnCl_2 Mn$	0,001	0,0028	29	$ZnCl_2 Zn$	0,005	0,0012
15	$Be(NO_3)_2 Be$	0,0015	0,003	30	$CdCl_2 Cd$	0,003	0,0008

Задача 3.2. Концентрационный гальванический элемент с переносом составлен при температуре $T = 298\text{ К}$ с электродами первого рода $M^{n+}|M$ (табл. 3.2) при моляльных концентрациях водных растворов соли металла m_1 и m_2 моль/кг. Металлическая фаза в электродах образована чистым металлом M . Запишите уравнения Нернста для электродного потенциала электрода $M^{n+}|M$ и для ЭДС данного элемента. Рассчитайте потенциалы электродов и определите полярность электродов (катод, анод). Составьте условную запись гальванического элемента, указав концентрации растворов катода и анода. Вычислите ЭДС данного элемента при температуре 298 К. Ионные коэффициенты активности рассчитайте по уравнению первого приближения теории Дебая–Хюккеля.

Задача 3.3. Для электрохимической цепи (гальванического элемента) А, указанной в табл. 3.3, определите электроды (катод и анод), найдите в справочной таблице [6, табл. 79, с. 143] и выпишите данные о них. Вычислите стандартную ЭДС цепи при температуре 298 К. Запишите электродные полуреакции с учётом направления процессов на катоде и на аноде, а также токообразующую реакцию, протекающую в цепи А. Составьте уравнение Нернста для ЭДС цепи. Вычислите ЭДС цепи А при температуре 298 К и концентрациях водных растворов $m_1 = 0,001$ моль/кг, $m_2 = 0,002$ моль/кг (коэффициенты активности ионов рассчитайте по уравнению первого приближения теории Дебая–Хюккеля). Вычислите константу равновесия реакции, протекающей в цепи А при температуре 298 К, а также стандартное изменение энергии Гиббса в реакции при данной температуре. Предложите гальванический элемент, по ЭДС которого можно определить произведение растворимости (K_s) малорастворимого соединения, присутствующего в электроде второго рода в цепи А. Рассчитайте K_s по ЭДС предложенного элемента и сравните результат со справочным значением из [6, табл. 78, с. 142].

Задача 3.4. Составьте условную запись гальванического элемента, в котором самопроизвольно протекает реакция В (табл. 3.4). По справочным данным о стандартных электродных потенциалах вычислите стандартную ЭДС элемента при 298 К. Далее вычислите термодинамическую константу

равновесия K_a реакции В, а также стандартные энергию Гиббса, энтальпию и энтропию данной реакции при 298 К. Результаты расчёта сравните со значениями, вычисленными по данным [6, табл. 44, с. 72].

Таблица 3.3

Варианты данных к задаче 3.3

Вариант №	Гальванический элемент А
1	$\text{Ag} \text{Zn} \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \text{ (p-p, } m_1) \text{KBr (p-p, } m_2) \text{AgBr}_{(\text{ТВ})} \text{Ag}$
2	$\text{Pt} \text{H}_2 \text{HCl (p-p, } m_1) \text{KCl (p-p, } m_2) \text{AgCl}_{(\text{ТВ})} \text{Ag} \text{Pt}$
3	$\text{Pt} \text{Cu} \text{CuCl}_2 \text{ (p-p, } m_1) \text{K}_2\text{SO}_4 \text{ (p-p, } m_2) \text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{ (ТВ)} \text{Hg} \text{Pt}$
4	$\text{Ni} \text{Pb} \text{PbSO}_4 \text{ (ТВ)} \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (p-p, } m_1) \text{NiCl}_2 \text{ (p-p, } m_2) \text{Ni}$
5	$\text{Fe} \text{Pb} \text{PbI}_2 \text{ (ТВ)} \text{KI (p-p, } m_1) \text{FeCl}_2 \text{ (p-p, } m_2) \text{Fe}$
6	$\text{Cu} \text{Cd} \text{CdCl}_2 \text{ (p-p, } m_1) \text{KCl (p-p, } m_2) \text{CuCl}_{(\text{ТВ})} \text{Cu}$
7	$\text{Ag} \text{Pb} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{ (p-p, } m_1) \text{KIO}_3 \text{ (p-p, } m_2) \text{AgIO}_3 \text{ (ТВ)} \text{Ag}$
8	$\text{Ag} \text{Cu} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \text{ (p-p, } m_1) \text{Na}_2\text{CrO}_4 \text{ (p-p, } m_2) \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ (ТВ)} \text{Ag}$
9	$\text{Pt} \text{Ni} \text{NiCl}_2 \text{ (p-p, } m_1) \text{KCl (p-p, } m_2) \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (ТВ)} \text{Hg} \text{Pt}$
10	$\text{Cu} \text{Cd} \text{Cd}(\text{OH})_2 \text{ (ТВ)} \text{NaOH (p-p, } m_1) \text{CuCl}_2 \text{ (p-p, } m_2) \text{Cu}$
11	$\text{Pt} \text{Pb} \text{PbSO}_4 \text{ (ТВ)} \text{K}_2\text{SO}_4 \text{ (p-p, } m_1) \text{CuSO}_4 \text{ (p-p, } m_2) \text{Cu} \text{Pt}$
12	$\text{Pt} \text{Hg} \text{Hg}_2\text{Br}_2 \text{ (ТВ)} \text{KBr (p-p, } m_1) \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \text{ (p-p, } m_2) \text{Cu} \text{Pt}$
13	$\text{Ag} \text{Zn} \text{ZnSO}_4 \text{ (p-p, } m_1) \text{KCl (p-p, } m_2) \text{AgCl}_{(\text{ТВ})} \text{Ag}$
14	$\text{Pt} \text{Ag} \text{AgBr}_{(\text{ТВ})} \text{NaBr (p-p, } m_1) \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (p-p, } m_2) \text{H}_2 \text{Pt}$
15	$\text{Pt} \text{Ag} \text{AgIO}_3 \text{ (ТВ)} \text{NaIO}_3 \text{ (p-p, } m_1) \text{KI (p-p, } m_2) \text{I}_2 \text{Pt}$
16	$\text{Pt} \text{Hg} \text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{ (ТВ)} \text{CdSO}_4 \text{ (p-p, } m_1) \text{NaCl (p-p, } m_2) \text{Cl}_{2(\text{Г})} \text{Pt}$
17	$\text{Pt} \text{Pb} \text{PbSO}_4 \text{ (ТВ)} \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (p-p, } m_1) \text{HCl (p-p, } m_2) \text{H}_2 \text{Pt}$
18	$\text{Sn} \text{Pb} \text{PbI}_2 \text{KI (p-p, } m_1) \text{SnCl}_2 \text{ (p-p, } m_2) \text{Sn}$
19	$\text{Cu} \text{Co} \text{Co}(\text{OH})_2 \text{ (ТВ)} \text{KOH (p-p, } m_1) \text{CuSO}_4 \text{ (p-p, } m_2) \text{Cu}$
20	$\text{Ag} \text{Zn} \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \text{ (p-p, } m_1) \text{KIO}_3 \text{ (p-p, } m_2) \text{AgIO}_3 \text{ (ТВ)} \text{Ag}$
21	$\text{Pt} \text{Hg} \text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{ (ТВ)} \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (p-p, } m_1) \text{AgNO}_3 \text{ (p-p, } m_2) \text{Ag} \text{Pt}$
22	$\text{Cu} \text{Ni} \text{NiSO}_4 \text{ (p-p, } m_1) \text{HCl (p-p, } m_2) \text{CuCl}_{(\text{ТВ})} \text{Cu}$
23	$\text{Pt} \text{Hg} \text{Hg}_2\text{Br}_2 \text{ (ТВ)} \text{KBr (p-p, } m_1) \text{ZnSO}_4 \text{ (p-p, } m_2) \text{Zn} \text{Pt}$
24	$\text{Ag} \text{Fe} \text{FeCl}_2 \text{ (p-p, } m_1) \text{KBr (p-p, } m_2) \text{AgBr}_{(\text{ТВ})} \text{Ag}$
25	$\text{Ag} \text{Cu} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \text{ (p-p, } m_1) \text{Na}_2\text{CrO}_4 \text{ (p-p, } m_2) \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ (ТВ)} \text{Ag}$
26	$\text{Ag} \text{Ni} \text{Ni}(\text{OH})_2 \text{ (ТВ)} \text{NaOH (p-p, } m_1) \text{AgNO}_3 \text{ (p-p, } m_2) \text{Ag}$
27	$\text{Ag} \text{Cu} \text{CuSO}_4 \text{ (p-p, } m_1) \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (p-p, } m_2) \text{Ag}_2\text{SO}_4 \text{ (ТВ)} \text{Ag}$

Таблица 3.4

Варианты данных к задаче 3.4

Вариант №	Химическая реакция В	$\frac{dE^o}{dT} \cdot 10^4, \frac{В}{К}$
1	$Zn + Hg_2SO_{4(ТБ)} = ZnSO_{4(р-р)} + 2Hg$	-9,5
2	$Cd + 2AgCl_{(ТБ)} = CdCl_{2(р-р)} + 2Ag$	-6,1
3	$Cd + PbCl_{2(ТБ)} = CdCl_{2(р-р)} + Pb$	-4,2
4	$Cd + Hg_2SO_{4(ТБ)} = CdSO_{4(р-р)} + 2Hg$	-7,9
5	$H_2 + Hg_2SO_{4(ТБ)} = H_2SO_{4(р-р)} + 2Hg$	-8,4
6	$Hg_2Cl_{2(ТБ)} + Zn = 2Hg + ZnCl_{2(р-р)}$	-4,13
7	$2Ag + Hg_2Cl_{2(ТБ)} = 2AgCl_{(ТБ)} + 2Hg$	3,39
8	$Co(OH)_{2(ТБ)} + Zn = Zn(OH)_{2(ТБ)} + Co$	-0,963
9	$Pb + Hg_2Cl_{2(ТБ)} = PbCl_{2(ТБ)} + 2Hg$	1,57
10	$Cd + PbS_{(ТБ)} = CdS_{(ТБ)} + Pb$	-0,312
11	$Pb + Ag_2S_{(ТБ)} = PbS_{(ТБ)} + 2Ag$	-1,63
12	$Pb + Ag_2O_{(ТБ)} = PbO_{(ТБ)} + 2Ag$	-1,70
13	$3Pb + Bi_2O_{3(ТБ)} = 3PbO_{(ТБ)} + 2Bi$	-0,469
14	$PbI_{2(ТБ)} + 2Tl = 2TlI_{(ТБ)} + Pb$	0,868
15	$Cd + HgS_{(ТБ)} = CdS_{(ТБ)} + Hg$	0,567
16	$Zn + PbS_{(ТБ)} = ZnS_{(ТБ)} + Pb$	-0,486
17	$2Bi + 3Ag_2O_{(ТБ)} = 6Ag + Bi_2O_{3(ТБ)}$	-1,23
18	$Pb + Hg_2Br_{2(ТБ)} = PbBr_{2(ТБ)} + 2Hg$	1,97
19	$Zn + Ag_2S_{(ТБ)} = ZnS_{(ТБ)} + 2Ag$	-2,20
20	$PbCl_{2(ТБ)} + 2Tl = 2TlCl_{(ТБ)} + Pb$	1,18
21	$Pb + 2AgCl_{(ТБ)} = PbCl_{2(ТБ)} + 2Ag$	-1,88
22	$Zn + CdS_{(ТБ)} = ZnS_{(ТБ)} + Cd$	-0,173
23	$Zn + HgS_{(ТБ)} = ZnS_{(ТБ)} + Hg$	0,393
24	$Pb + Hg_2I_{2(ТБ)} = PbI_{2(ТБ)} + 2Hg$	1,65
25	$Pb + 2AgBr_{(ТБ)} = PbBr_{2(ТБ)} + 2Ag$	-1,67
26	$Pb + Ag_2SO_{4(ТБ)} = PbSO_{4(ТБ)} + 2Ag$	-1,61
27	$Pb + HgS_{(ТБ)} = PbS_{(ТБ)} + Hg$	0,879
28	$2Bi + 3HgO_{(ТБ)} = Bi_2O_{3(ТБ)} + 3Hg$	0,919
29	$Ni(OH)_{2(ТБ)} + Fe = Fe(OH)_{2(ТБ)} + Ni$	0,806
30	$Co(OH)_{2(ТБ)} + Fe = Fe(OH)_{2(ТБ)} + Co$	0,607

Задача 3.5. Дан химический гальванический элемент с переносом, составленный при 298 К из водородного электрода в водном растворе слабого электролита В с концентрацией c (указан в таблице вариантов задачи 1.2), и каломельного электрода сравнения с концентрацией KCl m моль/кг (табл. 3.5). Давление водорода в водородном электроде 1 атм, газ можно считать идеальным. Составьте уравнение Нернста для ЭДС данного элемента. Преобразуйте это уравнение, выразив ЭДС через рН раствора в водородном электроде. Пользуясь справочными данными о константах диссоциации [6, табл. 75, с. 136], вычислите ЭДС данного элемента при указанных условиях. Коэффициенты активности аниона и катиона в растворе KCl считайте приблизительно одинаковыми и равными $\gamma_{\pm}$ [6, табл. 72, с. 130 и табл. 73, с. 133].

Таблица 3.5

Варианты данных к задаче 3.5

Вариант №	1, 11, 21	2, 12, 22	3, 13, 23	4, 14, 24	5, 15, 25	6, 16, 26	7, 17, 27	8, 18, 28	9, 19, 29	10, 20, 30
m , моль/кг	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0

Задача 3.6. Составьте условную запись гальванического элемента, по данным об ЭДС которого можно определить средний ионный коэффициент активности электролита С (табл. 3.6) в водном растворе с моляльной концентрацией m . Запишите уравнения электродных полуреакций и уравнение самопроизвольной реакции, протекающей в этом элементе. Составьте уравнение Нернста для ЭДС элемента. Получите в общем виде выражения для вычисления активности электролита, средней ионной активности и среднего ионного коэффициента активности электролита $\gamma_{\pm}$ по данным об ЭДС элемента и концентрации раствора.

Таблица 3.6

Варианты данных к задаче 3.6

Вариант №	1, 11, 21	2, 12, 22	3, 13, 23	4, 14, 24	5, 15, 25	6, 16, 26	7, 17, 27	8, 18, 28	9, 19, 29	10, 20, 30
Электролит С	CuCl ₂	CdSO ₄	LaCl ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	HCl	CdI ₂	NiSO ₄	LaBr ₃	Cr ₂ (SO ₄) ₃	KI

ТЕМА 4. ОСНОВЫ ФОРМАЛЬНОЙ КИНЕТИКИ

4.1 Основные понятия

Химическая кинетика – область науки, изучающая закономерности протекания химических превращений во времени, скорость и механизм химических реакций.

Элементарная стадия химического превращения (*элементарная реакция*) – химическая реакция, протекающая путём непосредственного превращения частиц исходных веществ (реагентов) в частицы продуктов в соответствии с её стехиометрическим уравнением. В ходе элементарной реакции система преодолевает один и только один энергетический барьер.

Элементарный акт химического превращения – однократный акт взаимодействия частиц реагентов, соответствующий элементарной стадии.

Механизм химической реакции – вся совокупность элементарных стадий, реализующих её. *Простые* реакции протекают необратимо в одну элементарную стадию. Механизм *сложных* реакций включает несколько элементарных стадий.

Молекулярность элементарной реакции – число частиц исходных веществ, взаимодействующих в одном элементарном акте. Возможные варианты молекулярности реакции: 1 (мономолекулярная – распад одной частицы), 2 (бимолекулярная), 3 (тримолекулярная). Реакции с молекулярностью более 3 не известны, так как одновременные столкновения более трёх частиц происходят крайне редко.

Реакционное пространство – часть физического пространства, в которой происходят элементарные акты взаимодействия частиц. Для гомогенных реакций реакционным пространством является объём фазы, для гетерогенных реакций – граница раздела фаз.

Скорость превращения реагента или **скорость образования продукта** v_i гомогенной химической реакции определяют по изменению количества вещества n_i реагента или продукта за единицу времени в единице объёма. При этом скорость v_i в данный момент времени:

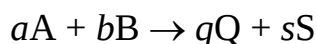
$$v_i = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (4.1)$$

Значения скорости v_i всегда должны быть неотрицательны. Чтобы обеспечить это, в выражении (4.1) используют разные знаки для исходных веществ и для продуктов реакции. Число моль исходных веществ уменьшается во времени, производная $\frac{dn_i}{dt} < 0$, поэтому при записи скорости превращения исходных веществ в (4.1) используют знак «–». Продукты реакции со временем накапливаются в системе, для них $\frac{dn_i}{dt} > 0$ и в правой части (4.1) для скорости образования продуктов будет стоять знак «+».

Если объём реакционного пространства V постоянный, то скорость превращения реагента или образования продукта можно выразить производной молярной концентрации c_i реагента или продукта по времени:

$$v_i = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \pm \frac{d\frac{n_i}{V}}{dt} = \pm \frac{dc_i}{dt}$$

Изменения количества моль реагентов и продуктов реакции в каждый момент времени могут быть неодинаковы и соотносятся как их стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Поэтому так же соотносятся и скорости изменения их концентраций. Для гомогенной реакции превращения исходных веществ А и В в продукты Q и S, выражаемой уравнением с коэффициентами a, b, q, s



связь скоростей превращения реагентов и образования продуктов при $V = const$ передаётся выражением

$$-\frac{1}{a} \cdot \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{q} \cdot \frac{dc_Q}{dt} = \frac{1}{s} \cdot \frac{dc_S}{dt} = v,$$

которое и представляет *инвариантную скорость реакции v* , не зависящую от выбора конкретного реагента или продукта реакции ($V = const$):

$$v = \pm \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dc_i}{dt}$$

Кинетическое уравнение в дифференциальной форме – выражение зависимости скорости химической реакции от концентрации при постоянной температуре.

Кинетическое уравнение в интегральной форме – зависимость концентрации реагента или продукта от времени. Графическим выражением этой зависимости является *кинетическая кривая*²⁰. Результат преобразования интегральной формы к виду уравнения прямой называется *линейной анаморфозой*.

Прямая кинетическая задача – расчёт концентраций реагентов и продуктов или степени превращения реагентов в заданный момент времени от начала реакции, или времени достижения заданной степени превращения по известным кинетическим уравнениям и начальным условиям (концентрациям в момент начала опыта).

Обратная кинетическая задача – выяснение вида кинетических уравнений и факторов, влияющих на скорость реакции на основании данных кинетических опытов.

4.2 Важнейшие законы

Закон действующих масс²¹: *скорость элементарной гомогенной реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению молярных концентраций реагентов, возведённых в степени стехиометрических коэффициентов реагентов в уравнении элементарной реакции.* Для элементарной реакции $aA + bB + dD \rightarrow qQ + sS + \dots$, где A, B и D – реагенты, Q и S – продукты, a, b, d, q, s – стехиометрические коэффициенты²² ($a + b + d \leq 3$), выражение для скорости реакции имеет вид:

$$v = kc_A^a c_B^b c_D^d$$

где k – константа скорости реакции, численно равная скорости реакции при единичных концентрациях всех реагирующих исходных веществ.

Представив скорость реакции через производную концентрации A

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dc_A}{dt}$$

²⁰ На практике кинетической кривой называют также зависимость от времени для любой величины, пропорциональной концентрации реагента или продукта.

²¹ К. Гульдберг, П. Вааге, 1867 (на норвежском), 1869 (на немецком).

²² Варианты сочетаний (a, b, d): (1, 0, 0), (2, 0, 0), (1, 1, 0), (1, 1, 1), (2, 1, 0), (3, 0, 0) и все их перестановки, например (1, 2, 0); 0 означает отсутствие реагента.

получим *кинетическое уравнение в дифференциальной форме* (или *дифференциальное кинетическое уравнение*):

$$-\frac{1}{a} \cdot \frac{dc_A}{dt} = kc_A^a c_B^b c_D^d \quad (4.2)$$

Кинетическое уравнение, подобное (4.2), распространяют на любые односторонние (необратимые) гомогенные реакции, формулируя **основной постулат** химической кинетики гомогенных реакций. *При постоянной температуре скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведённых в некоторые степени:*

$$v = kc_A^{n_A} c_B^{n_B} c_D^{n_D} = k \prod_i c_i^{n_i} \quad (4.3)$$

Частный порядок реакции по реагенту n_i – показатель степени при концентрации этого реагента в кинетическом уравнении (4.3) для скорости реакции. В общем случае односторонней реакции частные порядки по реагентам могут быть не равны стехиометрическим коэффициентам (в случае сложной реакции) и должны определяться в экспериментах.

Полный (общий) порядок реакции n – сумма её частных порядков по каждому из реагентов ($n = \sum n_i$).

Если реакция является простой (элементарной), то её *частные порядки по реагентам равны стехиометрическим коэффициентам реагентов в уравнении элементарной стадии, а общий порядок равен молекулярности*. Порядки реакции не изменяются при умножении уравнения элементарной реакции на постоянный коэффициент, поскольку полученное при этом уравнение реакции уже не является уравнением элементарной стадии (не выражает взаимодействие частиц реагентов).

Константа скорости реакции k – коэффициент пропорциональности скорости реакции произведению молярных концентраций реагентов в кинетическом уравнении (4.3). Размерность константы скорости зависит от общего порядка реакции n :

$$[k] = \frac{[v]}{[c]^n} = \frac{[c]}{[t] \cdot [c]^n} = \frac{1}{[t] \cdot [c]^{n-1}} = [t]^{-1} \cdot [c]^{1-n}$$

Например, для реакции первого порядка ($n = 1$) данная формула

размерности константы скорости сводится к обратному времени ($[t]^{-1}$), чему соответствуют единицы измерения, например, с^{-1} или мин^{-1} . Для реакции второго порядка константа скорости будет иметь размерность $[t]^{-1} \cdot [c]^{-1}$ и единицы измерения, например, $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

В случаях сложных односторонних реакций константа скорости k часто является эффективной (выражаемой через константы скорости стадий), а частные порядки n_i по реагентам могут быть нецелочисленными (например, в некоторых цепных реакциях) или даже нулевыми.

Частный порядок реакции по одному из реагентов можно практически свести к нулю, если проводить реакцию при большом избытке этого реагента (*метод понижения порядка реакции*). Относительное изменение концентрации, например, реагента А, взятого в большом избытке, будет пренебрежимо мало, эту концентрацию можно внести как постоянную в эффективную константу скорости $k_{\text{э}} = k c_{\text{А}}^{n_{\text{А}}} = \text{const}$:

$$v = (k c_{\text{А}}^{n_{\text{А}}}) c_{\text{В}}^{n_{\text{В}}} c_{\text{Д}}^{n_{\text{Д}}} = k_{\text{э}} c_{\text{В}}^{n_{\text{В}}} c_{\text{Д}}^{n_{\text{Д}}}$$

что формально соответствует нулевому частному порядку по реагенту А.

Дифференциальное кинетическое уравнение односторонней реакции (4.3) можно привести к легко интегрируемому виду (c_i – концентрация одного из реагентов)

$$-\frac{dc_i}{dt} = k c_i^n \quad (4.4)$$

одним из двух способов проведения реакции:

а) при большом избытке всех реагентов, кроме данного (i -го), в этом случае n есть частный порядок по этому реагенту (n_i);

б) при стехиометрическом соотношении реагентов в смеси в момент начала опыта, при этом n – общий порядок реакции.

В каждом из этих случаев (обязательно – в случае «а» и часто – в случае «б») константа скорости будет эффективной (включающей дополнительные множители).

Именно на выражении (4.4) чаще всего основаны методы решения обратной кинетической задачи – определения порядка и константы скорости реакции (см. разд. 4.4).

4.3 Кинетика односторонних гомогенных реакций

Описание кинетики односторонних реакций порядка n рассмотрим для частного случая, в котором дифференциальное кинетическое уравнение для концентрации c_i исходного вещества приведено к виду

$$-\frac{dc_i}{dt} = kc_i^n$$

Решением этого уравнения будет функция $c_i = f(t)$, описывающая зависимость концентрации реагента c_i от времени t . Вид этой функции зависит от порядка реакции n . В записи выражений будем использовать следующие обозначения:

$c_{0,i}$ – концентрация реагента в момент начала опыта (при $t = 0$);

c_i – текущая концентрация реагента в произвольный момент $t > 0$;

$x = (c_{0,i} - c_i)$ – изменение концентрации реагента в момент $t > 0$;

$t_{0,5}$ – время (период) полупревращения реагента, за которое его концентрация уменьшается вдвое по сравнению с начальной ($c_{0,i}$).

Выражения вида $x = f(t)$ дают возможность рассчитать не только текущую концентрацию реагента ($c_i = c_{0,i} - x$), но и концентрации продуктов реакции с учётом соотношения стехиометрических коэффициентов уравнения реакции.

Ниже в табл. 4.1 даны основные кинетические характеристики односторонних реакций различных порядков. В случае порядка $n \neq 1$ математические выражения приведены для реакций вида $A + B \rightarrow Q + S$ или $A + B + D \rightarrow Q + S$, в которых стехиометрические коэффициенты реагентов и продуктов равны 1. При этом стехиометрическому соотношению начальных концентраций реагентов отвечает их совпадение ($c_{0,A} = c_{0,B} = c_{0,D}$), следовательно, и в каждый момент времени

$$c_A = c_B = c_D = c_{0,A} - x$$

Текущие концентрации продуктов реакции

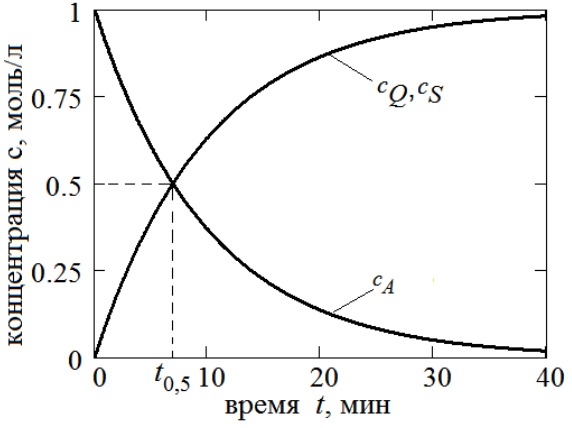
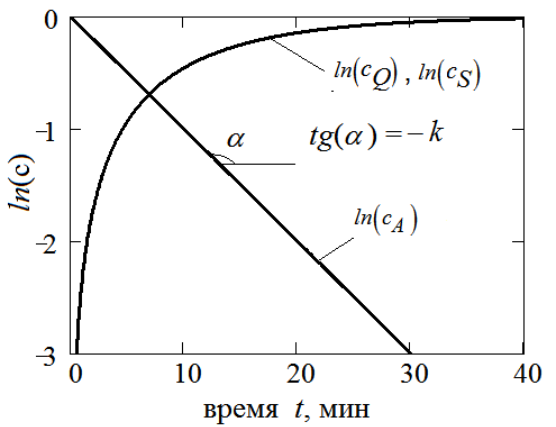
$$c_Q = c_{0,Q} + x$$

$$c_S = c_{0,S} + x$$

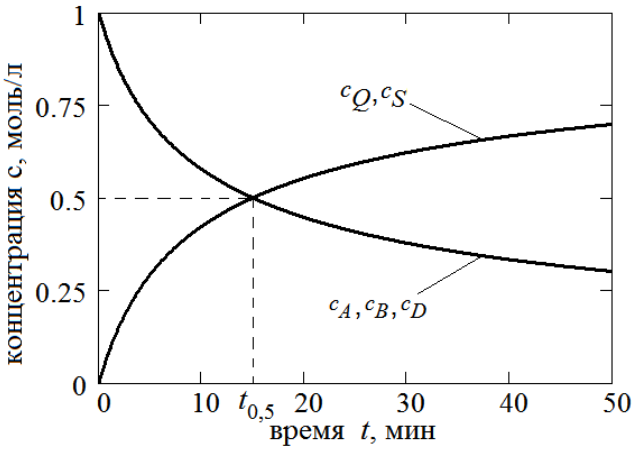
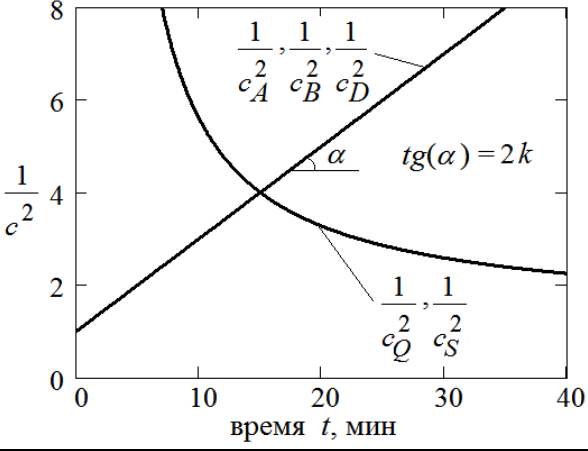
Видно, что $c_Q = c_S = x$, если в начале опыта $c_{0,Q} = c_{0,S} = 0$.

Таблица 4.1

Кинетическое описание односторонних реакций порядка n

Реакция первого порядка ($n = 1$) $A \rightarrow Q + S$	
Кинетическое уравнение в дифференциальной форме	$-\frac{dc_i}{dt} = kc_i$
Кинетическое уравнение в интегральной форме	$c_i = c_{0,i}e^{-kt}$ $\ln \frac{c_{0,i}}{c_i} = kt$
Изменение концентрации реагента $x = f(t)$	$x = c_{0,i} - c_i = c_{0,i}(1 - e^{-kt})$
Время полупревращения (при $c_i = 0,5c_{0,i}$)	$t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k}$
Кинетические кривые рассчитаны при начальных условиях $c_{0,A} = 1$ моль/л, $c_{0,Q} = c_{0,S} = 0$, $k = 0,1$ мин ⁻¹	
Линейная анаморфоза	$\ln c_i = \ln c_{0,i} - kt$ Координаты линеаризации: $\ln c_i = f(t)$
График в координатах $\ln c_i = f(t)$, соответствующий примеру кинетических кривых, показанному выше	

Реакция второго порядка ($n = 2$) $A + B \rightarrow Q + S$	
Кинетическое уравнение в дифференциальной форме	$-\frac{dc_i}{dt} = kc_i^2$
Кинетическое уравнение в интегральной форме	$\frac{1}{c_i} - \frac{1}{c_{0,i}} = kt$ $c_i = \frac{1}{\frac{1}{c_{0,i}} + kt} = \frac{c_{0,i}}{1 + kt \cdot c_{0,i}}$
Изменение концентрации реагента $x = f(t)$	$x = c_{0,i} - c_i = \frac{kt \cdot c_{0,i}^2}{1 + kt \cdot c_{0,i}}$
Кинетические кривые рассчитаны при начальных условиях $c_{0,A} = c_{0,B} = 1$ моль/л, $c_{0,Q} = c_{0,S} = 0$, $k = 0,1$ л/(моль · мин)	
Линейная анаморфоза	$\frac{1}{c_i} = \frac{1}{c_{0,i}} + kt$ Координаты линеаризации: $1/c_i = f(t)$
График в координатах $\frac{1}{c_i} = f(t)$, соответствующий примеру кинетических кривых, показанному выше	
Время полупревращения (при $c_i = 0,5c_{0,i}$)	$t_{0,5} = \frac{1}{kc_{0,i}}$

Реакция третьего порядка ($n = 3$) $A + B + D \rightarrow Q + S$	
Кинетическое уравнение в дифференциальной форме	$-\frac{dc_i}{dt} = kc_i^3$
Кинетическое уравнение в интегральной форме	$\frac{1}{c_i^2} - \frac{1}{c_{0,i}^2} = 2kt$ $c_i = \frac{c_{0,i}}{\sqrt{1 + 2kt \cdot c_{0,i}^2}}$
Изменение концентрации реагента $x = f(t)$	$x = c_{0,i} - c_i = c_{0,i} - \frac{c_{0,i}}{\sqrt{1 + 2kt \cdot c_{0,i}^2}}$
Кинетические кривые рассчитаны при начальных условиях $c_{0,A} = c_{0,B} = c_{0,D} =$ $= 1 \text{ моль/л},$ $c_{0,Q} = c_{0,S} = 0,$ $k = 0,1 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{мин})$	
Линейная анаморфоза	$\frac{1}{c_i^2} = \frac{1}{c_{0,i}^2} + 2kt$ Координаты линейаризации: $1/c_i^2 = f(t)$
График в координатах $\frac{1}{c_i^2} = f(t),$ соответствующий примеру кинетических кривых, показанному выше	
Время полупревращения (при $c_i = 0,5c_{0,i}$)	$t_{0,5} = \frac{3}{2kc_{0,i}^2}$

Реакция нулевого порядка ($n = 0$) $A + B \rightarrow Q + S$	
Кинетическое уравнение в дифференциальной форме	$-\frac{dc_i}{dt} = k$
Кинетическое уравнение в интегральной форме, оно же – линейная анаморфоза	$c_i = c_{0,i} - kt$ Координаты линеаризации: $c_i = f(t)$
Изменение концентрации реагента $x = f(t)$	$x = c_{0,i} - c_i = kt$
Время полупревращения (при $c_i = 0,5c_{0,i}$)	$t_{0,5} = \frac{c_{0,i}}{2k}$
График зависимости концентрации от времени при начальных условиях $c_{0,A} = c_{0,B} = 1$ моль/л, $c_{0,Q} = c_{0,S} = 0$, $k = 0,1 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}}$	
Реакция порядка $n \neq 1$	
Кинетическое уравнение в дифференциальной форме	$-\frac{dc_i}{dt} = kc_i^n$
Кинетическое уравнение в интегральной форме	$c_i = \left(\frac{1}{\frac{1}{c_{0,i}^{n-1}} + (n-1)kt} \right)^{\frac{1}{n-1}}$
Линейная анаморфоза	$\frac{1}{c_i^{n-1}} = \frac{1}{c_{0,i}^{n-1}} + (n-1)kt$ Координаты линеаризации: $\frac{1}{c_i^{n-1}} = f(t)$
Время полупревращения (при $c_i = 0,5c_{0,i}$)	$t_{0,5} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kc_{0,i}^{n-1}}$

Из примеров, приведённых в табл. 4.1, видно, что при численно совпадающих константах скорости и при одинаковых начальных концентрациях реагентов 1 моль/л время полупревращения будет возрастать в ряду односторонних реакций порядка 0, 1, 2, 3. При этом для реакции порядка 1 время полупревращения реагента не зависит от начальной концентрации. Выражения в последнем блоке табл. 4.1 для реакций порядка $n \neq 1$ являются обобщением показанных выше выражений для реакций порядков 0, 2, 3.

Видно также, что в случае одностороннего превращения исходного вещества в продукт в соотношении 1:1 при выбранных начальных условиях исходный реагент в конце концов (для реакций порядков 1, 2, 3 при $t \rightarrow \infty$, а для реакции порядка 0 при $t = 2t_{0,5}$) полностью (без остатка) превратится в продукт.

Если вид дифференциального кинетического уравнения отличается от рассмотренных в табл. 4.1, то математическое описание кинетики реакции будет иным. Например, для реакции вида «A + B → продукты» с частными порядками по реагентам, равными единице, при неодинаковых начальных концентрациях реагентов A и B кинетическое уравнение в дифференциальной форме будет иметь вид:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B$$

Решение данного уравнения (интегральная форма кинетического уравнения) в данном случае имеет вид:

$$\frac{1}{c_{0,B} - c_{0,A}} \ln \frac{c_B c_{0,A}}{c_{0,B} c_A} = kt \quad (4.5)$$

Периоды полупревращения реагентов A и B будут различны:

$$t_{0,5(A)} = \frac{1}{k(c_{0,B} - c_{0,A})} \ln \frac{2c_{0,B} - c_{0,A}}{c_{0,B}}$$

$$t_{0,5(B)} = \frac{1}{k(c_{0,B} - c_{0,A})} \ln \frac{c_{0,A}}{2c_{0,A} - c_{0,B}}$$

Интересно, что при большом избытке реагента B (когда $c_{0,B} \gg c_{0,A}$), приняв $c_B \approx c_{0,B} = const$, из выражения (4.5) можно получить кинети-

ческое уравнение реакции первого порядка с эффективной константой скорости $k_{\Sigma} = (c_{0,B} - c_{0,A}) \cdot k \approx c_{0,B} \cdot k$:

$$\ln \frac{c_B c_{0,A}}{c_{0,B} c_A} = (c_{0,B} - c_{0,A}) \cdot kt$$

$$\ln \frac{c_{0,A}}{c_A} = k_{\Sigma} t,$$

что служит наглядной иллюстрацией метода понижения порядка реакции.

4.4 Методы определения порядка реакции

Задача: установление вида кинетического уравнения односторонней реакции, определение порядка и константы скорости реакции. Для упрощения математической процедуры дифференциальное кинетическое уравнение для концентрации реагента c_i сводят к виду

$$-\frac{dc_i}{dt} = kc_i^n$$

путём проведения реакции в стехиометрической смеси исходных веществ (в этом случае n – общий порядок реакции) или при больших избытках всех реагентов, кроме одного (n – частный порядок n_i по этому реагенту).

Интегральные методы определения порядка реакции основаны на применении интегральных форм кинетических уравнений, рассмотренных в табл. 4.1. К интегральным методам относятся следующие.

Метод подбора уравнения основан на предположении о целочисленном порядке реакции обычно из ряда 1, 2, 3, 0. Из уравнения линейной анаморфозы для реакции выбранного порядка выражают константу скорости k . В полученное выражение подставляют последовательно все пары значений (t, c_i) из массива экспериментальных данных о концентрации реагента в различные моменты времени и вычисляют по ним значения константы скорости k . О правильно найденном порядке реакции судят по совпадению вычисленных значений константы скорости.

Достоинство метода – простота. Но есть и два существенных недостатка. Первый – необходимость предположения о порядке реакции и, следовательно, невозможность определить неизвестный дробный порядок.

Второй – работа «вслепую», поскольку разброс значений константы скорости может быть вызван погрешностью исходных данных, из-за которой совпадения вычисленных значений k не будет даже при правильно выбранном порядке реакции.

Метод подбора координат также основан на начальном предположении о порядке реакции обычно из ряда 1, 2, 3, 0. Пары соответствующих значений (t, c_i) из массива экспериментальных данных подставляют в уравнение линейной анаморфозы и строят график в координатах линеаризации кинетической кривой (см. табл. 4.1). О правильно найденном порядке реакции судят по близости построенной линии к прямой. Константу скорости находят по тангенсу угла наклона прямой с учётом возможных коэффициентов.

Достоинства метода: простота, наглядность, возможность расчёта по уравнениям линейной регрессии и статистической обработки данных.

Недостаток – необходимость предположения о порядке реакции, следовательно, невозможность определить неизвестный дробный порядок.

Метод Оствальда–Нойеса основан на анализе зависимости времени полупревращения реагента $t_{0,5}$ от его начальной концентрации $c_{0,i}$. Если время полупревращения не зависит от начальной концентрации, то порядок реакции $n = 1$. Если зависимость $t_{0,5}$ от $c_{0,i}$ имеет место, то $n \neq 1$ и из уравнения для времени полупревращения реагента

$$t_{0,5} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n - 1)kc_{0,i}^{n-1}}$$

можно выразить порядок реакции, сопоставив времена полупревращения ($t'_{0,5}$ и $t''_{0,5}$) в двух опытах с начальными концентрациями (c'_0 и c''_0):

$$n = \frac{\lg \frac{t'_{0,5}}{t''_{0,5}}}{\lg \frac{c'_0}{c''_0}} + 1$$

Константу скорости можно вычислить по интегральной форме кинетического уравнения, соответствующей найденному порядку реакции.

Достоинства метода: вычисление (а не подтверждение) порядка реакции – возможность определить произвольный порядок, возможность

статистической обработки данных.

Дифференциальный метод определения порядка реакции (*метод Вант-Гоффа*) основан на применении дифференциальной формы кинетического уравнения реакции порядка n :

$$-\frac{dc_i}{dt} = kc_i^n$$

Логарифмируя левую и правую части этого уравнения, можно привести его к виду уравнения прямой:

$$\ln\left(-\frac{dc_i}{dt}\right) = \ln k + n \ln c_i$$

Свободный член в этом уравнении (отрезок отсекаемый на оси ординат при $\ln c_i = 0$) равен $\ln k$, угловой коэффициент (тангенс угла наклона) равен порядку реакции n .

В простейшем случае известны два значения производной концентрации реагента $\frac{dc_i}{dt}$ при двух его концентрациях c_i' и c_i'' . При этом

$$n = \frac{\ln \frac{\left(-\frac{dc_i}{dt}\right)'}{\left(-\frac{dc_i}{dt}\right)''}}{\ln \frac{(c_i)'}{(c_i)'}}$$

В зависимости от способа определения производной концентрации по времени различают временной и концентрационный порядки реакции.

Временной порядок реакции получается, если производную $\frac{dc_i}{dt}$ определяют по одной кинетической кривой для различных моментов времени.

Концентрационный порядок реакции соответствует определению производной $\frac{dc_i}{dt}$ по кинетическим кривым нескольких опытов при одной и той же степени превращения (например, близкой к нулю).

Для простых реакций временной и концентрационный порядки совпадают. Если наблюдается их различие, то это обычно говорит о том, что реакция является сложной (часто – о влиянии обратной реакции).

Примеры решения задач

Задача 1. Константа скорости реакции инверсии (гидролиза) сахарозы в опыте при некоторой температуре и постоянной концентрации ионов H^+ равна $k = 3,43 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Вычислите время полупревращения $t_{0,5}$ сахарозы и время, за которое сахароза в данном опыте прореагирует на 90 %. Реакцию считайте односторонней.

Решение. Порядок реакции в условии задачи не назван, но по размерности константы скорости (время^{-1}) мы можем утверждать, что порядок реакции первый. В случае односторонней реакции первого порядка время полупревращения реагента и константа скорости реакции связаны уравнением:

$$t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{3,43 \cdot 10^{-3}} = 202 \text{ мин} = 3 \text{ ч } 22 \text{ мин}$$

Изменение концентрации реагента во времени в односторонней реакции первого порядка выражается уравнением (показаны его экспоненциальная и логарифмическая формы):

$$c = c_0 e^{-k \cdot t}$$

$$\ln \frac{c_0}{c} = k \cdot t$$

Если в момент времени $t_{0,9}$ прореагировало уже 90 % сахарозы, то осталось непрореагировавшим 10 %. Следовательно, в этот момент концентрация сахарозы $c = 0,1 \cdot c_0$ и можно вычислить время $t_{0,9}$:

$$t_{0,9} = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{0,1 \cdot c_0} = \frac{1}{3,43 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{1}{0,1} = 671 \text{ мин} = 11 \text{ ч } 11 \text{ мин}$$

Ответ: $t_{0,5} = 202 \text{ мин}$, $t_{0,9} = 671 \text{ мин}$.

Задача 2. Реакция разложения N_2O_5 в газовой фазе при температуре 338 К происходит с константой скорости $k = 4,81 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Какова будет степень превращения реагента N_2O_5 при данной температуре через 5 мин после начала опыта? Как зависит степень превращения от времени?

Решение. Как и в задаче 1, по размерности константы скорости (время⁻¹) видим, что речь идёт о реакции первого порядка типа «А → продукты». Убыль концентрации реагента А в ходе реакции обозначим буквой x (т.е. $x = c_{0,A} - c_A$). Тогда степень превращения α реагента за 5 мин можно вычислить по уравнению ($t = 5 \cdot 60 = 300$ с):

$$\alpha = \frac{x}{c_{0,A}} = \frac{c_{0,A} - c_A}{c_{0,A}} = 1 - \frac{c_A}{c_{0,A}} = 1 - e^{-k \cdot t}$$

$$\alpha = 1 - \exp(-4,81 \cdot 10^{-3} \cdot 300) = 0,76$$

Для наглядности переведём константу скорости в мин⁻¹ и построим график изменения степени превращения α во времени (рис. 4.1):

$$k = 4,81 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} \cdot 60 \text{ с/мин} = 0,289 \text{ мин}^{-1}$$

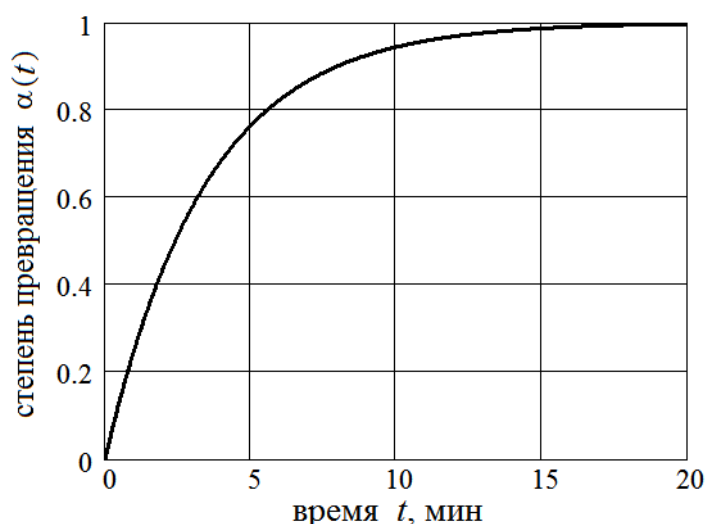


Рис. 4.1. Зависимость степень превращения N_2O_5 в реакции разложения от времени

Видно, что если реакция разложения N_2O_5 является односторонней, то при температуре 338 К она практически закончится за 20 минут – будет достигнута степень превращения 0,997 (т.е. 99,7 %)

Ответ: $\alpha = 0,76$ (76 %).

Задача 3. Односторонняя реакция первого порядка «А → продукты» прошла на 30 % за 40 мин. Вычислите скорость реакции в указанный момент времени, если концентрация А в начале опыта 0,02 моль/дм³.

Решение. Скорость односторонней реакции первого порядка:

$$v = kc_A$$

При степени превращения 30 % в системе осталось 70 % реагента А, поэтому его текущая концентрация $c_A = 0,7 \cdot c_{0,A}$. В общем виде при степени превращения α текущая концентрация реагента $c_A = c_{0,A} \cdot (1 - \alpha)$.

Константу скорости вычислим по условию задачи в соответствии с кинетическим уравнением односторонней реакции первого порядка:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{0,A}}{c_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{0,A}}{0,7 \cdot c_{0,A}} = \frac{1}{40} \ln \frac{1}{0,7} = 8,92 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$$

Текущая концентрация в указанный момент времени:

$$c_A = 0,7 \cdot c_{0,A} = 0,7 \cdot 0,02 = 1,4 \cdot 10^{-2} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$$

Скорость реакции:

$$v = kc_A = 8,92 \cdot 10^{-3} \cdot 1,4 \cdot 10^{-2} = 1,2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{мин}}$$

Ответ: $v = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Задача 4. Период полураспада реагента в реакции первого порядка «А → продукты» составляет 15 мин. Определите, сколько процентов от исходной концентрации вещества А останется в системе через час после начала реакции.

Решение. Вычислим константу скорости реакции k , используя известное время полупревращения:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{0,5}} = \frac{0,693}{15} = 4,62 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$$

В соответствии с кинетическим уравнением для концентрации реагента в односторонней реакции первого порядка:

$$c = c_0 e^{-k \cdot t}$$

$$\frac{c}{c_0} = e^{-k \cdot t} = e^{-4,62 \cdot 10^{-2} \cdot 60} = 6,25 \cdot 10^{-2} \quad (6,25 \%)$$

Ответ: 6,25 %.

Задача 5. Односторонняя реакция вида « $A + B \xrightarrow{k}$ продукты» общего второго порядка протекает за 10 мин на 25 % (начальные концентрации реагирующих веществ A и B одинаковы). Вычислите время, за которое эта реакция пройдет на 50 % при тех же условиях (начальных концентрациях и температуре).

Решение. Если для реакции второго порядка « $A + B \rightarrow$ продукты» концентрации реагирующих веществ A и B в момент начала опыта были одинаковы ($c_{0,A} = c_{0,B} = c_0$), то и все текущие концентрации реагентов A и B в каждый момент времени будут совпадать ($c_A = c_B = c$), так как по уравнению реакции A и B реагируют в мольном соотношении 1:1.

После превращения 25 % концентрация каждого из реагентов будет равна

$$c = c_0(1 - 0,25) = 0,75 \cdot c_0$$

При одинаковых начальных концентрациях реагентов константа скорости односторонней реакции второго порядка вычисляется по уравнению:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{10} \left(\frac{1}{0,75 \cdot c_0} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{10} \left(\frac{4}{3 \cdot c_0} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{30 \cdot c_0}$$

Тогда время достижения степени превращения 50 % (время полу-превращения)

$$t_{0,5} = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{0,5 \cdot c_0} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{k c_0} = \frac{30 \cdot c_0}{c_0} = 30 \text{ мин}$$

Ответ: $t_{0,5} = 30$ мин.

Задача 6. Константа скорости омыления уксусноэтилового эфира в водном растворе NaOH при 298 К равна $5,41 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Вычислите степень превращения эфира через 10 мин после начала опыта, если начальные концентрации реагентов одинаковы и равны $0,02 \text{ моль/дм}^3$?

Решение. Кинетическое уравнение, описывающее концентрации реагентов во времени для односторонней реакции второго порядка вида « $A + B \rightarrow$ продукты» (начальные концентрации реагентов одинаковы и равны c_0) имеет вид

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t$$

Вычислим концентрацию эфира через 10 мин после начала реакции:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k \cdot t = \frac{1}{0,02} + 5,41 \cdot 10 = 104 \text{ дм}^3/\text{моль}$$

Отсюда $c = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$. Часть исходного количества эфира, прореагировавшая за 10 мин (степень превращения):

$$\alpha = \frac{c_0 - c}{c_0} = \frac{0,02 - 0,0096}{0,02} = 0,52 \quad (52 \%)$$

Ответ: $\alpha = 0,52 \quad (52 \%)$.

Задача 7. Односторонняя реакция формальдегида и пероксида водорода протекает по общему второму порядку. При температуре 330 К смешали равные объёмы 1 М растворов, через 2 ч концентрация каждого из реагентов в системе стала равной 0,25 М. Вычислите константу скорости реакции k и время, необходимое для превращения 90 % исходного количества веществ.

Решение. При смешении равных объёмов растворов реагентов происходит их разбавление в 2 раза, т.е. исходные концентрации 1 М уменьшаются в 2 раза и $c_0 = 0,50 \text{ моль/дм}^3$. Из кинетического уравнения реакции второго порядка найдём константу скорости реакции:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{120} \left(\frac{1}{0,25} - \frac{1}{0,50} \right) = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Время, необходимое для реагирования 90 % веществ (когда текущая концентрация каждого реагента $c = 0,1 \cdot c_0$), находим из уравнения:

$$t_{0,9} = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{0,1 \cdot c_0} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{9}{k \cdot c_0}$$

$$t_{0,9} = \frac{9}{1,67 \cdot 10^{-2} \cdot 0,50} = 1,08 \cdot 10^3 \text{ мин} = 18 \text{ ч}$$

Ответ: $t_{0,9} = 1,08 \cdot 10^3 \text{ мин} = 18 \text{ ч}$.

Задача 8. При определённой температуре 0,01 молярный раствор уксусноэтилового эфира в присутствии в нём 0,002 М NaOH омыляется за 23 мин на 10 %. Вычислите время, за которое тот же раствор будет омылён до такой же степени в присутствии в нём 0,005 М NaOH при той же температуре. Реакция омыления протекает по второму порядку (с частными порядками 1 по эфиру и щёлочи), а щелочь в растворах полностью диссоциирована на ионы.

Решение. В данной задаче речь также идёт о реакции второго порядка типа «А + В → продукты», но, в отличие от задач 5 – 7, начальные концентрации реагентов не одинаковы. Поэтому для расчёта константы скорости реакции используем кинетическое уравнение, применимое в данном частном случае:

$$k = \frac{1}{(c_{0,A} - c_{0,B})t} \ln \frac{c_{0,B}(c_{0,A} - x)}{c_{0,A}(c_{0,B} - x)}$$

Буквой А обозначим эфир, буквой В – щёлочь. Буквой x обозначена убыль концентрации каждого из реагентов. Прореагировало 10 % эфира, поэтому $x = 0,1 \cdot c_{0,A} = 0,1 \cdot 0,01 = 0,001$ моль/дм³. Тогда

$$k = \frac{1}{(0,01 - 0,002) \cdot 23} \ln \frac{0,002(0,01 - 0,001)}{0,01(0,002 - 0,001)} = 3,19 \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$$

В другом опыте при той же температуре сохранится это же значение константы скорости реакции. Поэтому из записанного выше кинетического уравнения мы можем вычислить время реакции при новой концентрации щёлочи (0,005 М):

$$t = \frac{1}{(c_{0,A} - c_{0,B})k} \ln \frac{c_{0,B}(c_{0,A} - x)}{c_{0,A}(c_{0,B} - x)}$$

$$t = \frac{1}{(0,01 - 0,005) \cdot 3,19} \ln \frac{0,005(0,01 - 0,001)}{0,01(0,005 - 0,001)} = 7,4 \text{ мин}$$

Ответ: $t = 7,4$ мин.

Задача 9. Определите порядок газофазной реакции по результатам двух опытов. В первом опыте за 31 мин парциальное давление исходного вещества снизилось с $0,252 \cdot 10^5$ Па до $0,205 \cdot 10^5$ Па. Во втором опыте при той же температуре за 20 мин парциальное давление того же исходного

вещества снизилось с $0,105 \cdot 10^5$ Па до $0,102 \cdot 10^5$ Па. Указанные интервалы времени можно считать малыми по сравнению с временем завершения реакции. Газовую смесь считайте идеальной.

Решение. Для определения порядка гомогенной реакции в кинетических уравнениях можно использовать не только концентрацию реагента, но и любую величину, пропорциональную его концентрации, например, парциальное давление газообразного реагента:

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT$$

При этом если порядок реакции окажется первым, то верно будет определена и константа скорости, а коэффициент пропорциональности (в данном случае RT) сократится. Если же порядок реакции окажется не первым, то определённая таким способом константа скорости будет величиной эффективной, включающей сомножитель RT в некоторой степени.

Данную задачу можно решить двумя способами, например, методом подбора уравнения или дифференциальным методом Вант-Гоффа.

Способ I – метод подбора уравнения

Для определения порядка реакции методом подбора в интегральных формах кинетических уравнений вместо концентрации реагента запишем его парциальное давление. Выразим эффективную константу скорости из кинетических уравнений реакций порядков 1, 2, 3 и вычислим её по данным двух опытов (табл. 4.2).

Таблица 4.2.

Нахождение порядка реакции методом подбора уравнения

Порядок реакции	Кинетическое уравнение	Опыт 1 k_1	Опыт 2 k_2
1	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{0,A}}{p_A}$	$6,67 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	$1,45 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$
2	$k_э = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{0,A}} \right)$	$2,94 \cdot 10^{-7} \text{ Па}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$1,40 \cdot 10^{-7} \text{ Па}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$
3	$k_э = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{p_A^2} - \frac{1}{p_{0,A}^2} \right)$	$1,30 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$	$1,35 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$

Из табл. 4.2 видно, что подтвердился третий порядок реакции, так как значения константы скорости, вычисленные по данным двух опытов в этом случае приблизительно совпадают (различие около 4 %). Важный недостаток метода подбора уравнения – необходимость предполагать и проверять целочисленный порядок реакции и, следовательно, невозможность определения дробного порядка.

Способ II – дифференциальный метод Вант-Гоффа

В условии задачи сказано, что интервалы времени 31 мин и 20 мин малы по сравнению с временем завершения реакции. Это позволяет использовать дифференциальный метод Вант-Гоффа, заменив производную отношением конечных разностей. Основное уравнение метода:

$$\ln \left(-\frac{dc_A}{dt} \right) = \ln k + n \ln c_A$$

Перепишем это уравнение с парциальным давлением реагента p_A и с эффективной константой скорости $k_э$:

$$\ln \left(-\frac{dp_A}{dt} \right) = \ln k_э + n \ln p_A$$

Заменим производную отношением конечных разностей, в правой части запишем среднее арифметическое давление $\bar{p}_A$ в каждом опыте (индексы ' и '' для первого и второго опытов):

$$\ln \left(-\frac{\Delta p_A}{\Delta t} \right)' = \ln k_э + n \ln (\bar{p}_A)'$$

$$\ln \left(-\frac{\Delta p_A}{\Delta t} \right)'' = \ln k_э + n \ln (\bar{p}_A)''$$

Вычтем почленно второе уравнение из первого, сократив $\ln k_э$, и выразим порядок реакции n :

$$n = \frac{\ln \frac{\left(-\frac{\Delta p_A}{\Delta t} \right)'}{\left(-\frac{\Delta p_A}{\Delta t} \right)''}}{\ln \frac{(\bar{p}_A)'}{(\bar{p}_A)''}} = \frac{\ln \frac{152}{15}}{\ln \frac{2,28 \cdot 10^4}{1,04 \cdot 10^4}} = 2,95 \approx 3$$

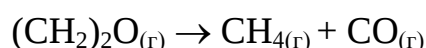
Данные двух опытов для подстановки в это выражение:

$$\left(-\frac{\Delta p_A}{\Delta t}\right)' = -\frac{(0,205 - 0,252) \cdot 10^5}{31} = 152 \frac{\text{Па}}{\text{мин}}; \quad (\bar{p}_A)' = 2,28 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

$$\left(-\frac{\Delta p_A}{\Delta t}\right)'' = -\frac{(0,102 - 0,105) \cdot 10^5}{20} = 15 \frac{\text{Па}}{\text{мин}}; \quad (\bar{p}_A)'' = 1,04 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

Ответ: Порядок реакции $n = 3$.

Задача 10. При температуре 688 К газообразный оксид этилена $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ разлагается по реакции



В кинетическом опыте, проведённом при указанной температуре в закрытом реакторе ($V = \text{const}$) общее давление газовой смеси изменялось во времени так:

t , мин	0	4	7	9	12	18
p , бар	0,155 (p_0)	0,163	0,168	0,172	0,178	0,188

Определите порядок и константу скорости данной реакции. В момент начала опыта в газовой фазе присутствовал только оксид этилена. Газовую смесь считайте идеальной.

Решение. Как известно, реакция разложения оксида этилена идёт по цепному механизму, т. е. является сложной. При определении порядка и константы скорости данной реакции будем использовать методы формальной кинетики, считая реакцию односторонней.

Воспользуемся интегральными методами подбора уравнения или координат. Для этого нам потребуется вычислить значения концентрации или парциального давления оксида этилена. Составим материальный баланс реакции, записывая данные под соответствующей формулой реагента или продукта:

Уравнение реакции:	$(\text{CH}_2)_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow \text{CH}_{4(\text{г})} + \text{CO}_{(\text{г})}$		
Начало опыта ($t = 0$)	n_0 (p_0)	0	0
Текущие значения ($t > 0$)	$n_0 - n_x$ $p_0 - p_x$	n_x p_x	n_x p_x

Данный материальный баланс можно записать не только с числами молей веществ (n_i), но и с пропорциональными им концентрациями или с парциальными давлениями веществ (p_i). Убыль числа моль оксида этилена здесь обозначена n_x , соответствующие значения убыли его парциального давления (и парциальные давления метана и СО) обозначены p_x :

$$p_x = n_x \frac{RT}{V}$$

Общее давление p в системе в каждый момент времени равно сумме парциальных давлений всех компонентов смеси:

$$p = p_0 - p_x + p_x + p_x = p_0 + p_x ,$$

откуда

$$p_x = p - p_0$$

Теперь есть возможность выразить текущее парциальное давление оксида этилена (обозначим его p_A) через общее давление:

$$p_A = p_0 - p_x = p_0 - (p - p_0) = 2p_0 - p$$

Рассчитаем парциальное давление и концентрацию оксида этилена. Например, для момента времени $t = 4$ мин

$$p_A = 2p_0 - p = 2 \cdot 0,155 - 0,163 = 0,147 \text{ бар} = 0,147 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$c_A = \frac{p_A}{RT} = \frac{0,147 \cdot 10^5}{8,314 \cdot 688} = 2,57 \text{ моль/м}^3$$

Значения для других моментов времени вычислены аналогично:

t , мин	0	4	7	9	12	18
p_A , бар	0,155 (p_0)	0,147	0,142	0,138	0,132	0,122
c_A , $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$	2,71 (c_0)	2,57	2,48	2,41	2,31	2,13

Способ I – метод подбора уравнения

Предположим, что порядок данной реакции разложения равен 1. Выразим константу скорости из кинетического уравнения реакции первого порядка и рассчитаем её по данным для момента времени $t = 4$ мин:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0/RT}{p_A/RT} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p_A} = \frac{1}{4} \ln \frac{0,155}{0,147} = 1,32 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$$

Аналогично рассчитаем значения константы скорости по данным для остальных моментов времени опыта:

$t, \text{ мин}$	4	7	9	12	18
$k \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$	1,32	1,25	1,29	1,34	1,33

Видим, что получено примерно одно и то же значение константы скорости, среднее значение $k = 1,31 \cdot 10^{-2}, \text{ мин}^{-1}$. Это означает, что для данной реакции предполагаемый первый порядок подтверждён.

Способ II – метод подбора координат

Предположим, что порядок данной газовой реакции равен 1. Построим график в координатах $\ln(c_0/c_A) = \ln(p_0/p_A) = f(t)$ – рис. 4.2.

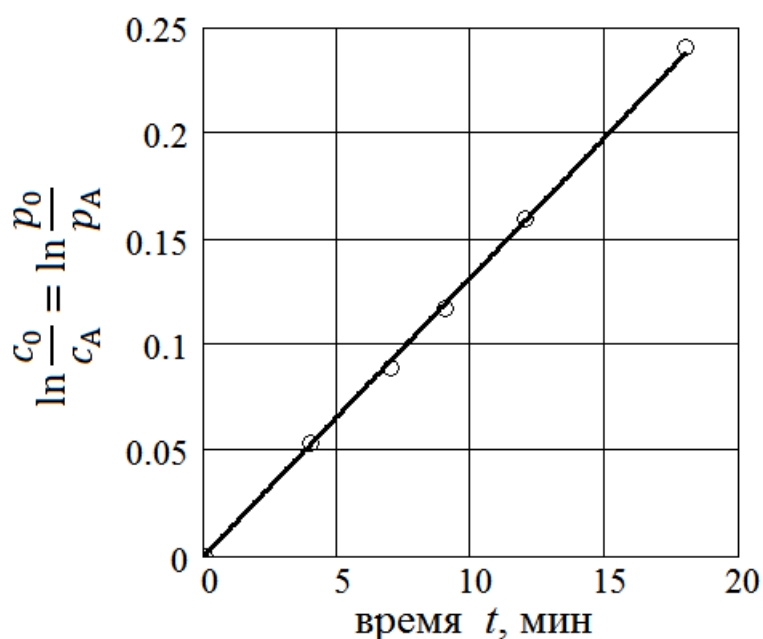


Рис. 4.2. Определение порядка реакции методом подбора координат

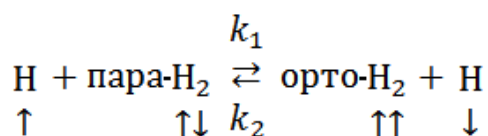
Видно, что все точки хорошо ложатся на прямую, проходящую через начало координат, с угловым коэффициентом, равным константе скорости $k = 0,0132 \text{ мин}^{-1}$. Тем самым, первый порядок реакции подтверждён.

Ответ: Порядок реакции 1, константа скорости $k = 0,0132 \text{ мин}^{-1}$.

Задача 11. Пользуясь зависимостью времени полупревращения $t_{0,5}$ от давления p_0 в момент начала опыта, определите порядок газофазной реакции конверсии параводорода в ортоводород при температуре 923 К графическим и аналитическим методами. Газ считайте идеальным. Исходные данные:

p_0 , мм рт.ст.	50	100	200	400
$t_{0,5}$, с	648	450	318	222

Решение. Параводород и ортоводород – изомеры водорода, отличающиеся спинами протонов в ядрах атомов: у параводорода (пара- H_2) они антипараллельны, у ортоводорода (орто- H_2) – параллельны. При низких температурах в равновесной смеси преобладает пара- H_2 , при температурах выше комнатной соотношение количества молекул пара- H_2 и орто- H_2 в равновесной смеси соответствует теоретическому пределу 1:3. Реакцию конверсии параводорода в ортоводород тщательно изучали в первой трети XX века (подробности в [8]), её уравнение при протекании процесса в газовой фазе имеет вид:



Видно, что данный процесс рассматривается как двусторонний, он имеет прямую и обратную стадии. Но если в опыте исходили из смеси с высокой концентрацией пара- H_2 , полученной при низких температурах²³, с её быстрым нагревом до 923 К процесс (по крайней мере на начальном его этапе) с достаточной точностью можно считать односторонним.

Из таблицы исходных данных задачи видим, что время полупревращения зависит от начального давления (следовательно, и от начальной концентрации). Это значит, что порядок реакции не первый. Воспользуемся методом Оствальда–Нойеса, согласно которому для реакции с порядком $n \neq 1$ логарифм времени полупревращения $t_{0,5}$ зависит от

²³ При температуре 20 К соотношение числа молекул параводорода и ортоводорода в равновесной смеси составляет 545, при температуре кипения жидкого азота (77 К) оно близко к 1 (по данным [8]).

начальной концентрации реагента c_0 так:

$$\ln t_{0,5} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} - (n-1) \ln c_0 = \text{const} + (1-n) \ln c_0$$

Если начальную концентрацию выразить через начальное парциальное давление параводорода

$$c_0 = \frac{p_0}{RT},$$

то можно записать и уравнение с начальным давлением ($T = \text{const}$):

$$\ln t_{0,5} = \text{const} + (1-n) \ln \frac{p_0}{RT} = \text{const} - (1-n) \ln(RT) + (1-n) \ln p_0$$

$$\ln t_{0,5} = \text{const}' + (1-n) \ln p_0$$

Построим график в координатах $\ln t_{0,5} = f(\ln p_0)$ и по угловому коэффициенту прямой найдём порядок реакции (рис. 4.3).

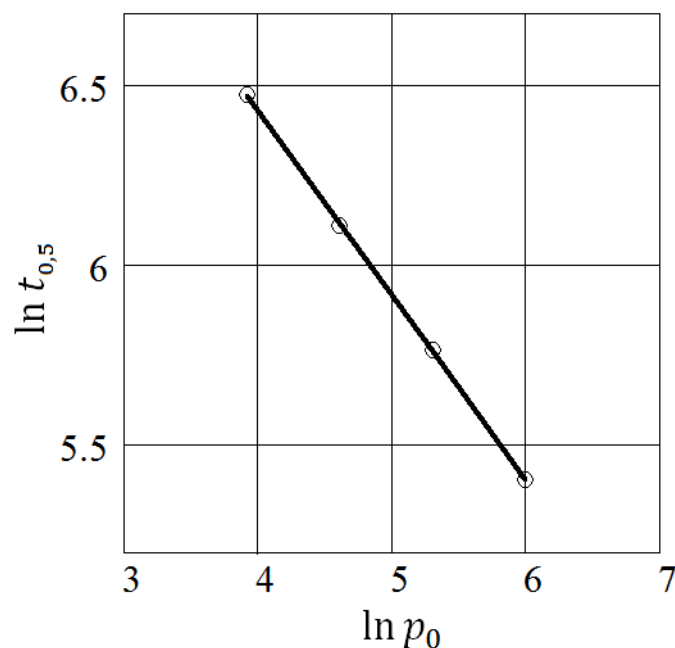


Рис. 4.3. Определение порядка реакции методом Оствальда–Нойеса

Угловым коэффициентом (тангенс угла наклона) прямой на рис. 4.3 равен $-0,51 = 1 - n$, следовательно, порядок реакции $n = 1,51 \approx 1,5$.

Существует и упрощённый вариант метода Оствальда–Нойеса, при котором порядок реакции оценивают по временам полупревращения ($t'_{0,5}$ и $t''_{0,5}$) в двух опытах с различными начальными концентрациями (c'_0 и c''_0):

$$n = \frac{\lg \frac{t'_{0,5}}{t''_{0,5}}}{\lg \frac{c''_0}{c'_0}} + 1$$

Вместо начальных концентраций здесь также можно подставлять начальные парциальные давления, например:

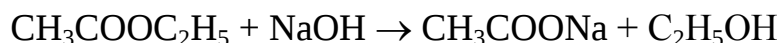
$$n = \frac{\lg \frac{648}{450}}{\lg \frac{100}{50}} + 1 = \frac{0,158}{0,301} + 1 = 1,52$$

Значения порядка реакции, вычисленные по другим парам опытов: 1,50; 1,52. Среднее значение $n = 1,51 \approx 1,5$.

Ответ: Порядок реакции 1,5 – реакция является сложной.

Задачи для самостоятельного решения

1. Константа скорости реакции второго порядка

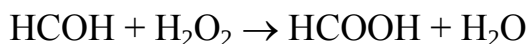


при некоторой температуре равна $6,3 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Какая часть эфира (в %) прореагирует за 13 мин, если концентрации реагентов в их смеси в момент начала опыта были одинаковы и равны $0,02 \text{ моль/дм}^3$? Каковы должны быть одинаковые исходные концентрации эфира и щёлочи, чтобы за это же время прореагировало 90 % эфира? (Ответ: 62 %; $0,11 \text{ моль/дм}^3$).

2. В сосуде имеется 0,060 г радона. Период полураспада радона 3,82 дня. Какая доля радона от исходного количества (в %) останется через 15 дней? Радиоактивный распад – процесс первого порядка. (Ответ: 6,6 %).
3. При температуре 25°C и начальных концентрациях реагентов, равных $0,01 \text{ моль/дм}^3$, за 3 ч этилацетат омыляется раствором NaOH на 13 % (реакция второго порядка). За какое время произойдёт

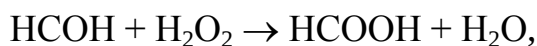
омыление 25 % этилацетата, если начальные концентрации реагентов будут одинаковы и равны 0,05 М при 25 °С? (Ответ: за 80 мин).

4. Гомогенная реакция формальдегида с пероксидом водорода



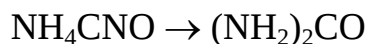
является реакцией второго порядка. При температуре 330 К смешали равные объёмы 0,5 М растворов реагентов и через 2 ч концентрация НСООН составила 0,059 моль/дм³. Вычислите константу скорости реакции и время, за которое степень превращения реагентов достигнет 70 %. (Ответ: 0,618 дм³·моль⁻¹·ч⁻¹; 15 ч 6 мин).

5. При изменении начальной концентрации реагента от 1 М до 3 М время его полупревращения в гомогенной реакции уменьшилось с 3 ч до 20 мин. Определите порядок реакции. (Ответ: 3).
6. Время полупревращения вещества А в гомогенной реакции первого порядка «А → продукты» равно 4 ч. В реактор подано некоторое количество этого вещества. Измерения концентрации вещества А в ходе кинетического опыта, выполненные через 40 мин и через 50 мин после начала реакции, показали, что за время между двумя этими измерениями распалось $3 \cdot 10^{14}$ частиц А. Чему равно начальное число частиц А в реакторе? (Ответ: $1,2 \cdot 10^{16}$).
7. Вычислите количество моль муравьиной кислоты, которое образуется в растворе через 120 мин после начала реакции



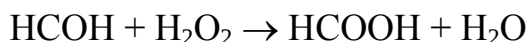
если при температуре 60 °С смешать по 1 дм³ 1 М растворов формальдегида и пероксида водорода. Константа скорости указанной реакции при 60 °С равна 0,75 дм³·моль⁻¹·ч⁻¹. (Ответ: 0,43 моль).

8. Для превращения цианата аммония в мочевины (изомеризация):



при начальной концентрации реагента 0,38 моль/дм³ время полупревращения составило 44 мин, а при его начальной концентрации 0,14 моль/дм³ время полупревращения возросло до 2 ч. Определите порядок данной реакции, вычислите константу скорости реакции. (Ответ: 2; 0,060 дм³·моль⁻¹·мин⁻¹).

9. Гомогенная реакция взаимодействия формальдегида (НСОН) с пероксидом водорода (H₂O₂)



является односторонней реакцией второго порядка. Исходный раствор содержал 1 моль формальдегида и 2 моля пероксида водорода. Во сколько раз уменьшится скорость этой реакции по сравнению с её начальной скоростью после того, как прореагирует 0,5 моль НСОН? Объём раствора считайте постоянным. (Ответ: в 2,67 раза).

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ 4

Задача 4.1. Дана зависимость общего давления идеальной газовой смеси p от времени t при постоянной температуре T в ходе реакции А (табл. 4.3). По приведённым данным рассчитайте парциальное давление и концентрацию реагента в соответствующие моменты времени, постройте кинетическую кривую концентрации или парциального давления реагента. Графическим и аналитическим методами подбора определите константу скорости и порядок реакции А. Рассчитайте время полупревращения исходного вещества в данном опыте, а также его концентрацию и степень превращения в момент времени t_1 после начала реакции. В момент начала опыта в системе присутствовал только исходный реагент (в варианте 8 только исходные реагенты в мольном соотношении 1:1).

Таблица 4.3

Варианты данных к задаче 4.1

Вариант 1	$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$			Вариант 12	$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$		
T, K	$t, \text{с}$	$p, \text{кПа}$	$t_1, \text{с}$	T, K	$t, \text{с}$	$p, \text{кПа}$	$t_1, \text{с}$
622	0	6,72	210	515	0	10,48	1400
	60	7,40			120	10,70	
	120	7,86			240	10,90	
	150	8,03			600	11,42	
	180	8,18			1200	12,08	
	240	8,42			2400	12,93	
	300	8,61			3600	13,46	

Вариант 2	$2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$			Вариант 13	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$		
$T, \text{ K}$	$t, \text{ c}$	$p, \text{ кПа}$	$t_1, \text{ c}$	$T, \text{ K}$	$t, \text{ c}$	$p, \text{ кПа}$	$t_1, \text{ c}$
392	0	9,23	260	732	0	68,3	800
	30	9,65			80	69,9	
	60	10,01			200	72,2	
	120	10,56			360	75,2	
	180	10,97			520	78,1	
	240	11,29			1100	87,4	
	420	11,93			3600	113,2	
Вариант 3	$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$			Вариант 14	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$		
$T, \text{ K}$	$t, \text{ c}$	$p, \text{ кПа}$	$t_1, \text{ c}$	$T, \text{ K}$	$t, \text{ c}$	$p, \text{ кПа}$	$t_1, \text{ c}$
527	0	9,61	5200	835	0	43,2	500
	1200	11,08			80	53,0	
	2400	12,16			160	61,6	
	3200	12,73			240	69,3	
	4800	13,64			420	83,6	
	6400	14,32			500	88,8	
	9200	15,19			600	94,5	
Вариант 4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$			Вариант 15	$2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$		
$T, \text{ K}$	$t, \text{ c}$	$p, \text{ кПа}$	$t_1, \text{ c}$	$T, \text{ K}$	$t, \text{ c}$	$p, \text{ кПа}$	$t_1, \text{ c}$
750	0	40,28	1000	370	0	16,3	360
	100	43,42			80	16,8	
	200	46,31			160	17,2	
	400	51,44			320	17,8	
	600	55,80			640	18,9	
	1200	65,34			1100	19,9	
	1800	71,21			2000	21,1	
Вариант 5	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$			Вариант 16	$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$		
$T, \text{ K}$	$t, \text{ c}$	$p, \text{ кПа}$	$t_1, \text{ c}$	$T, \text{ K}$	$t, \text{ c}$	$p, \text{ кПа}$	$t_1, \text{ c}$
835	0	70,64	200	553	0	4,23	1800
	120	93,91			150	4,40	
	180	104,07			300	4,56	
	240	113,35			600	4,84	
	320	124,50			1200	5,29	
	480	143,15			2400	5,93	
	600	154,48			3600	6,36	
Вариант 6	$2\text{F}_2\text{O} \rightarrow 2\text{F}_2 + \text{O}_2$			Вариант 17	$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$		
$T, \text{ K}$	$t, \text{ c}$	$p, \text{ кПа}$	$t_1, \text{ c}$	$T, \text{ K}$	$t, \text{ c}$	$p, \text{ кПа}$	$t_1, \text{ c}$
543	0	3,89	15000	490	0	16,81	3600
	1200	4,00			160	17,03	
	2400	4,09			320	17,24	
	6000	4,33			760	17,76	
	12000	4,61			1510	18,51	
	18000	4,80			3820	20,10	
	24000	4,94			5600	20,89	

Вариант 7	$2\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$			Вариант 18	$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$		
T, K	t, c	$p, \text{кПа}$	t_1, c	T, K	t, c	$p, \text{кПа}$	t_1, c
458	0	4,21	250	938	0	9,24	625
	30	4,51			80	9,98	
	60	4,73			160	10,51	
	120	5,04			320	11,24	
	240	5,40			640	12,03	
	300	5,52			720	12,16	
Вариант 8	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$			Вариант 19	$2\text{F}_2\text{O} \rightarrow 2\text{F}_2 + \text{O}_2$		
T, K	t, c	$p, \text{кПа}$	t_1, c	T, K	t, c	$p, \text{кПа}$	t_1, c
748	0	52,24	200	543	0	7,86	8200
	60	38,51			1600	8,39	
	120	34,33			2400	8,61	
	150	33,11			3200	8,80	
	180	32,24			4800	9,12	
	240	31,03			9600	9,77	
	300	30,24			18000	10,37	
Вариант 9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$			Вариант 20	$2\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$		
T, K	t, c	$p, \text{кПа}$	t_1, c	T, K	t, c	$p, \text{кПа}$	t_1, c
737	0	63,7	230	430	0	6,18	400
	30	68,4			20	6,29	
	60	72,7			60	6,48	
	120	80,5			180	6,93	
	280	96,2			360	7,38	
	360	101,9			600	7,77	
Вариант 10	$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$			Вариант 21	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$		
T, K	t, c	$p, \text{кПа}$	t_1, c	T, K	t, c	$p, \text{кПа}$	t_1, c
938	0	6,12	320	695	0	48,20	923
	60	6,38			60	49,05	
	120	6,61			180	50,71	
	200	6,85			540	55,33	
	300	7,10			1200	62,64	
	500	7,47			2400	72,75	
Вариант 11	$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$			Вариант 22	$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$		
T, K	t, c	$p, \text{кПа}$	t_1, c	T, K	t, c	$p, \text{кПа}$	t_1, c
643	0	4,88	220	500	0	23,14	1400
	30	5,26			140	23,74	
	60	5,54			230	24,09	
	120	5,91			460	24,89	
	180	6,16			920	26,18	
	240	6,33			1900	28,05	
	320	6,49			3800	30,03	

Задача 4.2. Для гомогенной реакции, протекающей в газовой фазе при температуре T_1 и постоянном объёме (в закрытом реакторе), известны общий порядок реакции n и значение константы скорости k (табл. 4.4, единицы k соответственно с^{-1} при $n = 1$ и $\text{дм}^3\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$ при $n = 2$). Считая данную реакцию единственной протекающей в системе и одно-сторонней, для кинетического опыта при температуре T_1 и начальных парциальных давлениях каждого из реагентов p_0 вычислите:

- молярную концентрацию каждого реагента в момент начала опыта (продукты реакции в момент начала опыта отсутствуют);
- время полупревращения реагента $t_{0,5}$ и время превращения 80 % реагента $t_{0,8}$;
- концентрации реагентов в моменты времени $0,5t_{0,5}$; $t_{0,5}$; $1,5t_{0,5}$; $2t_{0,5}$; $3t_{0,5}$; $4t_{0,5}$;
- скорость реакции в те же моменты времени и в момент начала опыта;
- число моль каждого из реагентов, которое прореагирует в 1 м^3 смеси к моменту времени $2t_{0,5}$;
- общее давление в системе в моменты времени $t_{0,5}$ и $t_{0,8}$.

По результатам расчёта для интервала времени от 0 до $4t_{0,5}$ постройте кинетическую кривую – график зависимости концентраций реагентов от времени, линейную анаморфозу кинетической кривой, а также график зависимости скорости реакции от времени. Газовую смесь считайте идеальной.

Примечание: при расчёте общего давления следует составить и проанализировать материальный баланс реакции.

Дополнительное задание (факультативно): при решении задачи на компьютере в вычислительной системе рекомендуется также рассчитать концентрации продуктов реакции и построить соответствующие кинетические кривые.

Таблица 4.4

Варианты данных к задаче 4.2

№ вари- анта	Уравнение реакции	n	p_0 , кПа	k	T_1 , К
1	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_{2(\text{r})}$	2	8	0,591	870
2	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + 0,5\text{O}_2$	1	20	$1,51 \cdot 10^{-3}$	328
3	$\text{HI} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$	2	5	0,749	640
4	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$	1	65	$2,96 \cdot 10^{-3}$	603
5	$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	2	10	0,295	560
6	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$	1	90	$2,2 \cdot 10^{-5}$	593
7	$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	2	25	$4,65 \cdot 10^{-2}$	790
8	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NC}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{N}_2$	1	14	$6,75 \cdot 10^{-4}$	540
9	$(\text{CH}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$	1	101	$1,5 \cdot 10^{-3}$	835
10	$2\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	2	4	0,404	415
11	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$	1	72	$1,32 \cdot 10^{-4}$	718
12	$\text{HI} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{I}_2$	2	6	1,18	615
13	$(\text{CF}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{F}_6 + \text{CO}$	1	28	$1,77 \cdot 10^{-4}$	833
14	$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$	2	7	0,116	510
15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$	1	36	$1,10 \cdot 10^{-3}$	720
16	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	2	9	0,107	710
17	$\text{цикло}-(\text{CH}_3\text{CHO})_3 \rightarrow 3\text{CH}_3\text{CHO}$	1	30	$4,54 \cdot 10^{-4}$	525
18	$2\text{NOBr} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Br}_2$	2	1	3,75	302
19	$\text{CH}_3\text{CHCl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCl} + \text{HCl}$	1	80	$2,41 \cdot 10^{-4}$	690
20	$\text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7\text{N}=\text{NC}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14}$	1	209	$7,56 \cdot 10^{-3}$	563
21	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3$	2	22	0,107	602
22	$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	1	108	$4,7 \cdot 10^{-4}$	1085
23	$2\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \rightarrow (\text{C}_4\text{H}_6)_2$	2	84	$4,46 \cdot 10^{-2}$	622
24	$\text{цикло}-\text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4$	1	60	$7,11 \cdot 10^{-4}$	730
25	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow 2(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$	1	23	$3,27 \cdot 10^{-4}$	428
26	$2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	2	20	0,145	1700
27	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br} \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_6 + \text{HBr}$	1	89	$2,08 \cdot 10^{-2}$	755
28	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_4$	1	45	$1,27 \cdot 10^{-3}$	680
29	$\text{CCl}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{CCl}_2\text{CH}_2 + \text{HCl}$	1	40	$8,92 \cdot 10^{-4}$	675
30	$\text{цикло}-\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH}_2$	1	68	$3,16 \cdot 10^{-4}$	763

ТЕМА 5. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

5.1 Принцип независимости элементарных стадий

Сложной реакцией называется химическая реакция, механизм которой включает более одной элементарной стадии.

Сложные гомогенные реакции описываются несколькими дифференциальными кинетическими уравнениями, число которых равно числу видов частиц, участвующих в стадиях реакции. Эти уравнения составляют по принципу независимости протекания элементарных стадий.

Принцип независимости протекания элементарных стадий сложных реакций: *Каждый начавшийся элементарный акт химического взаимодействия протекает независимо от других. Следовательно, каждая элементарная стадия сложной реакции описывается тем же выражением закона действующих масс, какое было бы справедливо при отсутствии других стадий в данных условиях.* Обоснованием данного принципа служит тот факт, что каждый элементарный акт химического превращения происходит за сравнительно короткое время (порядка 10^{-13} – 10^{-12} с), которое обычно меньше, чем временной промежуток между результативными соударениями в термически (через соударения частиц) активируемых реакциях.

Для практического применения данного принципа рассмотрим алгоритм составления дифференциальных кинетических уравнений сложных гомогенных реакций.

1. Выбираем интересующий нас вид частиц, записываем производную концентрации этих частиц по времени в левой части уравнения (всегда со знаком «плюс»).

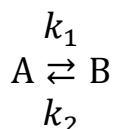
2. В правой части записываем сумму выражений, составленных по закону действующих масс (см. уравнение 4.3 на с. 103) для каждой стадии, в которой данный тип частиц образуется или расходуется. Если выбранный тип частиц образуется в данной стадии, выражение подставляем со знаком «плюс», если расходуется – со знаком «минус». Стадии считаем элементарными, их частные порядки по реагентам равны стехиометрическим коэффициентам реагентов.

3. Повторяем действия пунктов 1 и 2 для всех видов частиц, участвующих в стадиях реакции. Получаем систему дифференциальных кинетических уравнений, число уравнений в которой равно числу видов частиц. В ряде случаев необходимое число уравнений может быть меньше (например, для двусторонней реакции $A \rightleftharpoons B$ два уравнения легко сводятся к одному).

Рассмотрим применение данного алгоритма на примерах трёх механизмов сложных реакций с элементарными стадиями первого порядка: двусторонних реакций, параллельных и последовательных реакций.

5.2 Двусторонние (кинетически обратимые) реакции со стадиями первого порядка

Двусторонней (кинетически обратимой) называется реакция, которая одновременно протекает как в прямом, так и в обратном направлении. Наиболее простой вариант механизма такой реакции со стадиями порядка 1 имеет вид:



Частицы А расходятся в прямой реакции первого порядка с константой скорости k_1 и образуются в обратной реакции первого порядка с константой скорости k_2 . Поведение частиц В противоположно: они образуются в прямой реакции и расходятся в обратной. Дифференциальные кинетические уравнения для производных концентрации частиц А и В, записанные по приведённому выше алгоритму имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dt} &= -k_1 c_A + k_2 c_B \\ \frac{dc_B}{dt} &= k_1 c_A - k_2 c_B \end{aligned}$$

Видно, что производные концентраций частиц А и В взаимосвязаны:

$$\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt}$$

Поэтому для получения уравнений в интегральной форме достаточно найти решение только для одного из двух дифференциальных уравнений.

Введём обозначения для начальных ($t = 0$), текущих ($t > 0$) и равновесных ($t \rightarrow \infty$) концентраций частиц реагента А и продукта В:

Вид частиц	А	В
Начало опыта ($t = 0$)	$c_{0A} = a$	$c_{0B} = b$
В ходе реакции ($t > 0$)	$c_A = a - x$	$c_B = b + x$
В равновесии ($t \rightarrow \infty$)	$c_{\infty A} = a - x_{\infty}$	$c_{\infty B} = b + x_{\infty}$

Буквой x обозначены убыль концентрации реагента А или прирост концентрации продукта В в данный момент времени (x_{∞} – в равновесии). Подставив выражения концентраций в дифференциальное кинетическое уравнение, получим:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2(b + x)$$

или в преобразованном виде:

$$-\frac{d(x_{\infty} - x)}{dt} = (k_1 + k_2)(x_{\infty} - x)$$

Интегральная форма (решение) данного кинетического уравнения:

$$\ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} = (k_1 + k_2) t$$

$$x = x_{\infty} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

$$x_{\infty} = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}$$

Выражение константы равновесия K_C :

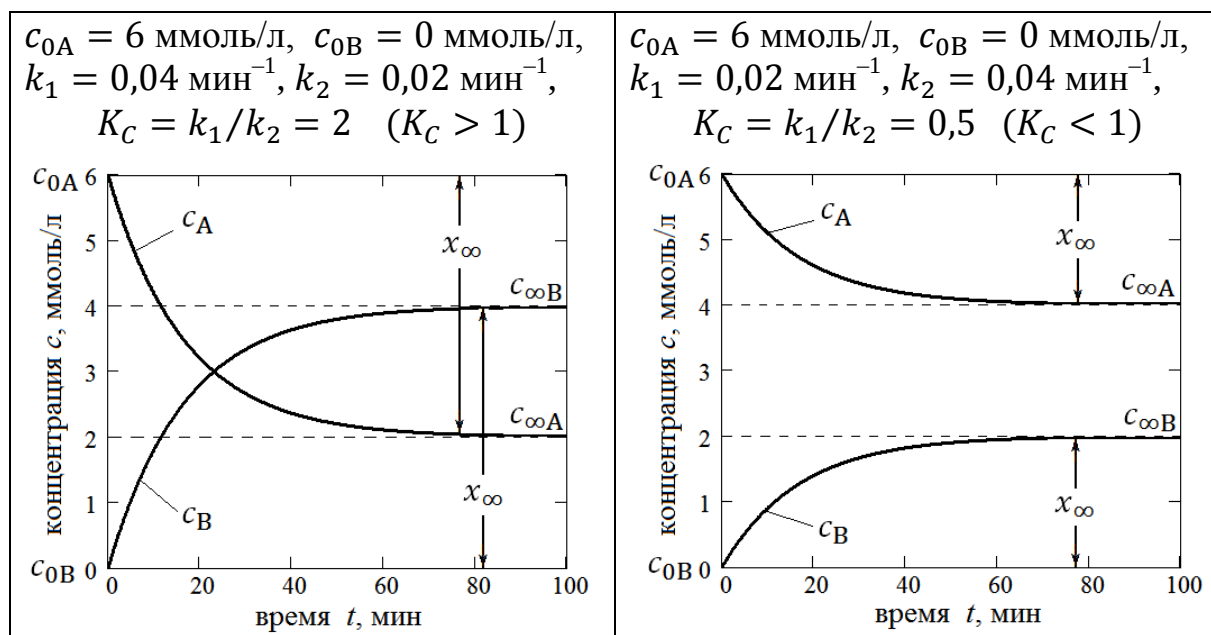
$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{\infty B}}{c_{\infty A}} = \frac{b + x_{\infty}}{a - x_{\infty}}$$

$$x_{\infty} = \frac{K_C a - b}{K_C + 1}$$

Вид кинетических кривых зависит от соотношения констант скорости k_1 и k_2 и от начальных концентраций А и В (см. примеры в табл. 5.1).

Таблица 5.1.

Примеры кинетических кривых двусторонних реакций

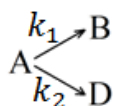


Из приведённых в табл. 5.1 примеров понятно, что при данных начальных концентрациях кинетические кривые пересекаются, если $k_1 > k_2$, т. е. константа равновесия $K_C > 1$. В пограничном случае, когда $k_1 = k_2$ ($K_C = 1$), кинетические кривые реагента и продукта будут симметрично сходиться к общей горизонтальной асимптоте (в данном примере при $c_A = c_B = 3 \text{ ммоль/л}$). В любом случае для каждого момента времени справедливо равенство

$$c_A + c_B = c_{0A} + c_{0B}.$$

5.3 Параллельные реакции первого порядка

Параллельными называются стадии сложной реакции, в которых из одних и тех же исходных веществ получают различные продукты. Вариант механизма с двумя параллельными стадиями первого порядка:



Частицы А по первой стадии с константой скорости k_1 необратимо превращаются в частицы В или по второй стадии с константой скорости k_2 — в частицы D.

Дифференциальные кинетические уравнения, записанные по принципу независимости протекания элементарных стадий, имеют вид:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A - k_2 c_A = -(k_1 + k_2) c_A$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A$$

$$\frac{dc_D}{dt} = k_2 c_A$$

Концентрации в начале опыта (при $t = 0$): $c_{0A} \neq 0$, $c_{0B} = c_{0D} = 0$.

Интегральные формы кинетических уравнений:

$$\ln \frac{c_{0A}}{c_A} = (k_1 + k_2)t$$

$$c_A = c_{0A} \cdot e^{-(k_1 + k_2)t}$$

$$c_B = \frac{k_1 c_{0A}}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

$$c_D = \frac{k_2 c_{0A}}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

Пример кинетических кривых двух параллельных реакций с константами скорости: $k_1 = 0,20 \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 0,10 \text{ мин}^{-1}$ при начальных условиях $c_{0A} = 1,2 \text{ моль/л}$, $c_{0B} = c_{0D} = 0 \text{ моль/л}$ показан на рис. 5.1

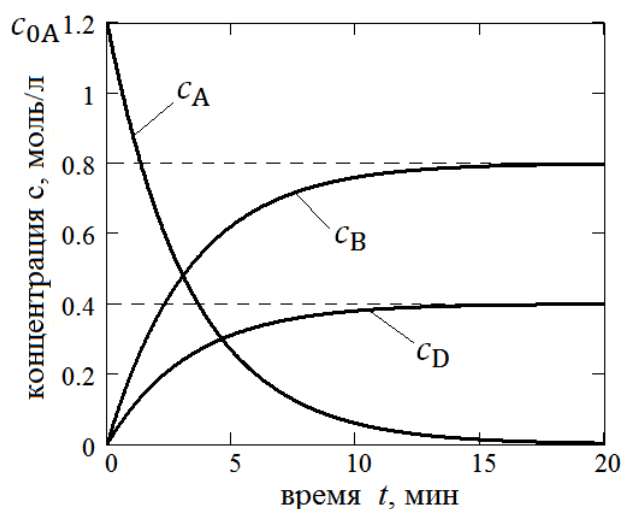


Рис. 5.1. Пример кинетических кривых двух параллельных реакций

По графику на рис. 5.1 и по приведённым выше уравнениям видно, что по отношению к реагенту А реакция ведёт себя как односторонняя реакция первого порядка с суммарной константой скорости $k_1 + k_2$ (на графике – убывающая экспонента, асимптотически приближающаяся к 0).

Если начальные концентрации продуктов равны 0, то отношение их концентраций в каждый момент времени равно отношению констант скорости (в данном примере равно 2):

$$\frac{c_B}{c_D} = \frac{k_1}{k_2}$$

Сумма концентраций всех трёх видов частиц в этом случае равна начальной концентрации А (c_{0A}):

$$c_A + c_B + c_D = c_{0A}$$

Отсюда ясно, что при полном исчерпании реагента А ($c_A \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$)

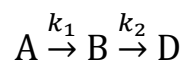
$$c_{\infty B} + c_{\infty D} = c_{0A},$$

т. е. концентрации продуктов будут возрастать во времени до предельных уровней, определяемых соотношением констант скорости (на рис. 5.1 отмечены пунктиром).

5.4 Последовательные реакции первого порядка

Последовательными называются две стадии сложной реакции, если продукты первой стадии являются исходными веществами во второй.

Пример сложной реакции с двумя последовательными стадиями первого порядка:



Дифференциальные кинетические уравнения:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A \quad \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \quad \frac{dc_D}{dt} = k_2 c_B$$

Концентрации частиц А, В и D в момент начала реакции (при $t = 0$):
 $c_{0A} \neq 0, c_{0B} = c_{0D} = 0.$

В каждый момент времени $t > 0$ каждая частица А либо превратилась в В, либо уже превратилась в D, или осталась непрореагировавшей. Поэтому при данных начальных условиях в каждый момент времени

$$c_A + c_B + c_D = c_{0A}$$

Интегральные формы кинетических уравнений ($k_1 \neq k_2$):

$$\ln \frac{c_{0A}}{c_A} = k_1 t$$

$$c_A = c_{0A} \cdot e^{-k_1 t}$$

$$c_B = \frac{k_1 c_{0A}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$c_D = c_{0A} - (c_A + c_B) = \frac{c_{0A}}{k_2 - k_1} [k_1 (e^{-k_2 t} - 1) - k_2 (e^{-k_1 t} - 1)]$$

При $k_1 = k_2 = k$ выражение для c_A остаётся прежним, но выражение для c_B имеет неопределённость вида «0/0». Раскрывая её по правилу Лопиталя, для c_B и c_D в данном случае можно получить:

$$c_B = c_{0A} \cdot kt \cdot e^{-kt}$$

$$c_D = c_{0A} - (c_A + c_B) = c_{0A} [1 - e^{-kt} (1 + kt)]$$

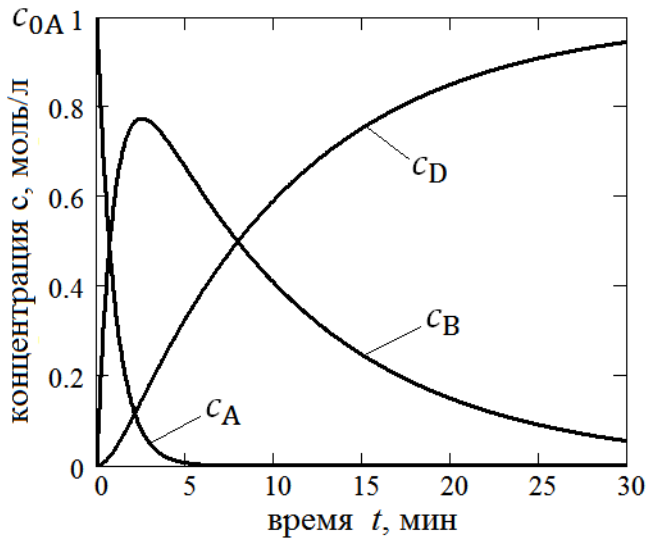
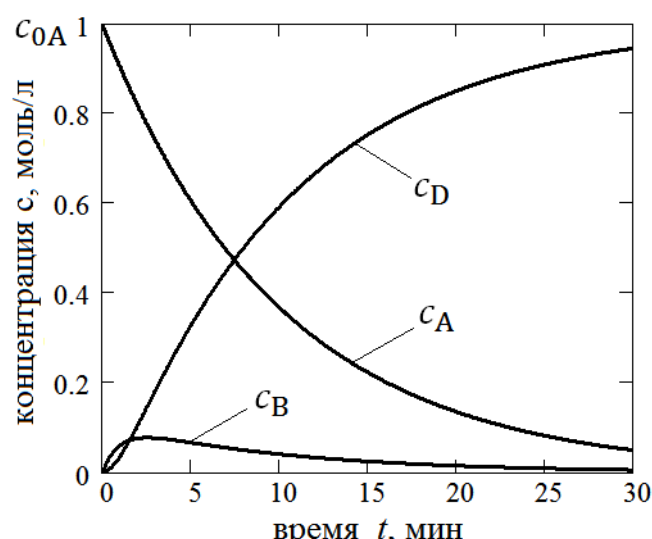
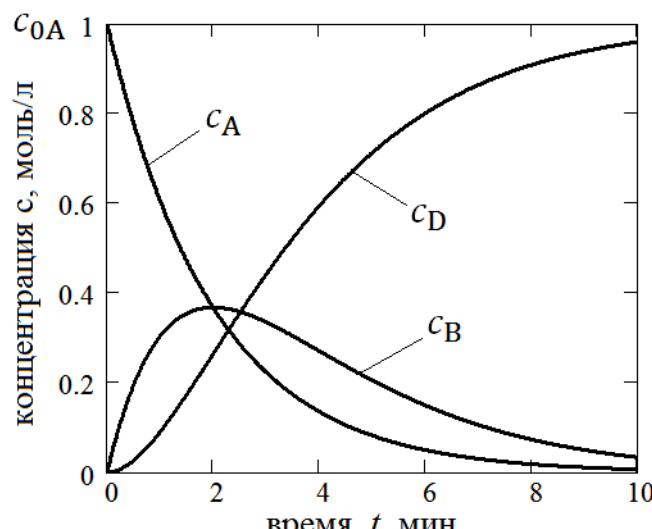
Из механизма реакции и данных кинетических уравнений видно что:

- по отношению к реагенту А это односторонняя реакция первого порядка типа «А → продукты» с константой скорости k_1 (см. разд. 4.3);
- промежуточный продукт В появляется в системе, но в конце реакции он должен исчезнуть, превратившись в D (односторонний процесс), поэтому кинетическая кривая $c_B = f(t)$ имеет максимум;
- продукт D накапливается в системе и при выбранных начальных концентрациях кинетическая кривая $c_D = f(t)$ поднимается до уровня c_{0A} , проходя через точку перегиба, завершение процесса соответствует полному превращению А в D.

В табл. 5.2 приведены три примера кинетических кривых при заданных начальных условиях и при различных соотношениях констант скорости двух последовательных реакций (стадий) первого порядка.

Таблица 5.2

Кинетические кривые двух последовательных реакций

Пример 1 Начальные условия: $c_{0A} = 1$ моль/л, $c_{0B} = c_{0D} = 0$ моль/л Константы скорости $k_1 = 1$ мин⁻¹, $k_2 = 0,1$ мин⁻¹, $k_1/k_2 = 10$ Время максимума c_B $t_{\max c_B} = 2$ мин 33 с	 Graph showing concentration c (моль/л) versus time t (мин) for Example 1. The curves are labeled c_A, c_B, and c_D. The y-axis ranges from 0 to 1.0, and the x-axis ranges from 0 to 30 minutes.
Пример 2 Начальные условия: $c_{0A} = 1$ моль/л, $c_{0B} = c_{0D} = 0$ моль/л Константы скорости $k_1 = 0,1$ мин⁻¹, $k_2 = 1$ мин⁻¹, $k_1/k_2 = 0,1$ Время максимума c_B $t_{\max c_B} = 2$ мин 33 с	 Graph showing concentration c (моль/л) versus time t (мин) for Example 2. The curves are labeled c_A, c_B, and c_D. The y-axis ranges from 0 to 1.0, and the x-axis ranges from 0 to 30 minutes.
Пример 3 Начальные условия: $c_{0A} = 1$ моль/л, $c_{0B} = c_{0D} = 0$ моль/л Константы скорости $k_1 = k_2 = 0,5$ мин⁻¹ Время максимума c_B $t_{\max c_B} = 2$ мин	 Graph showing concentration c (моль/л) versus time t (мин) for Example 3. The curves are labeled c_A, c_B, and c_D. The y-axis ranges from 0 to 1.0, and the x-axis ranges from 0 to 10 minutes.

В первом примере (табл. 5.2) $k_1 > k_2$. Частицы А быстро превращаются в частицы В, концентрация В в максимуме достигает 0,77 моль/л. Образовавшиеся частицы В медленно превращаются в частицы продукта D.

Во втором примере $k_1 < k_2$. В этом случае промежуточные частицы В образуются медленно, а расходуются быстро (В – активный промежуточный продукт). Максимальная концентрация В невелика, при $k_1 \ll k_2$ высокоактивный промежуточный продукт В (например, свободный радикал) может быть вообще не замечен в системе и для его обнаружения надо применять специальные методы.

На графиках кинетических кривых время достижения максимума на кривой c_B равно времени точки перегиба кривой c_D (это можно подтвердить анализом функций на экстремум и точку перегиба). Это время для случая $k_1 \neq k_2$ может быть найдено по выражению

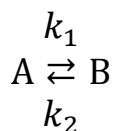
$$t_{\max c_B} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$

При $k_1 = k_2 = k$ время максимума концентрации В

$$t_{\max c_B} = \frac{1}{k}$$

Примеры решения задач

Задача 1. В системе протекает двусторонняя (обратимая) реакция (идеальная газовая смесь, реактор постоянного объёма)



Вычислите концентрации веществ А и В через 15 мин после начала опыта, если в момент начала опыта концентрация вещества А составляла $c_{0A} = 0,10$ моль/дм³, а продукт В отсутствовал. Константы скорости: $k_1 = 0,125$ мин⁻¹, $k_2 = 2,50 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹. Изобразите кинетические кривые для концентраций веществ А и В в зависимости от времени. Вычислите также константу равновесия реакции K_C .

Решение. По размерности констант скорости видим, что обе стадии первого порядка. Составим материальный баланс системы, указав концентрации реагента А и продукта В в различные моменты времени:

Вид частиц	А	В
Начало опыта ($t = 0$)	$c_{0A} = a$	$c_{0B} = b = 0$
В ходе реакции ($t > 0$)	$c_A = a - x$	$c_B = b + x = x$
В равновесии ($t \rightarrow \infty$)	$c_{\infty A} = a - x_{\infty}$	$c_{\infty B} = b + x_{\infty} = x_{\infty}$

Решение прямой кинетической задачи (расчёт концентраций в заданный момент времени) сводится к расчёту x при $t = 15$ мин:

$$x = x_{\infty} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

$$x_{\infty} = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2} = \frac{0,125 \cdot 0,10}{0,125 + 2,50 \cdot 10^{-2}} = 0,083 \text{ моль/дм}^3$$

$$x = 0,083 \cdot [1 - e^{-(0,125 + 2,50 \cdot 10^{-2}) \cdot 15}] = 0,075 \text{ моль/дм}^3$$

Концентрации А и В через 15 мин после начала опыта:

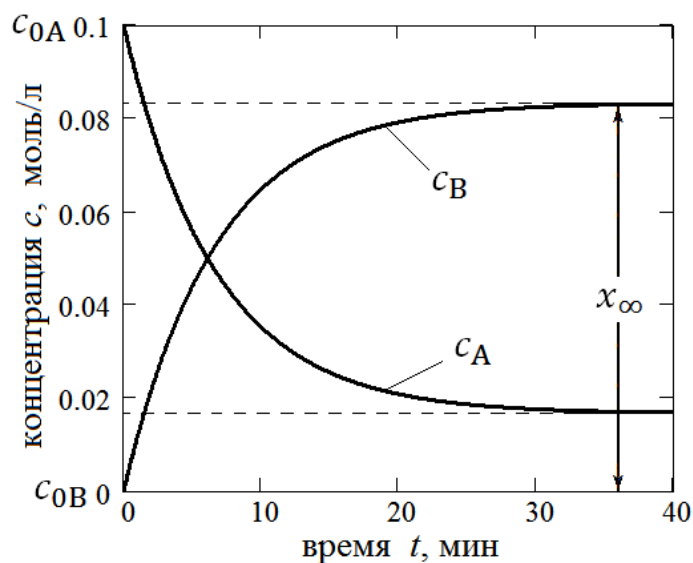
$$c_A = a - x = 0,10 - 0,075 = 0,025 \text{ моль/дм}^3$$

$$c_B = x = 0,075 \text{ моль/дм}^3$$

Константа равновесия реакции:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{0,125}{0,025} = 5$$

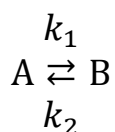
График кинетических кривых:



По виду кинетических кривых можем сделать вывод: чем больше константа равновесия K_C , тем ближе равновесная концентрация В к начальной концентрации А (c_{0A}) и тем ближе равновесная концентрация А к нулю. В пределе при $K_C \rightarrow \infty$ величина $x_\infty \rightarrow c_{0A}$, влияние обратной реакции исчезает, и речь идёт о простой реакции первого порядка.

Ответ: $c_A = 0,025$ моль/дм³, $c_B = 0,075$ моль/дм³, $K_C = 5$.

Задача 2. В системе протекает двусторонняя (обратимая) реакция (идеальная газовая смесь, реактор постоянного объёма)



со стадиями первого порядка. В момент начала опыта концентрация реагента А была равна 0,50 моль/дм³, а продукт В отсутствовал. Через 1 ч после начала опыта концентрация А составила 0,25 моль/дм³. Равновесная концентрация В в данном опыте 0,30 моль/дм³. Вычислите константы скорости стадий и константу равновесия реакции.

Решение. Если в данной системе начальная концентрация В равна 0, то каждая образовавшаяся частица В – это «след» частицы А (превращение в соотношении 1:1). Это значит, что в каждый момент времени

$$c_A + c_B = c_{0A}$$

Тогда равновесная концентрация вещества А равна

$$c_{\infty A} = c_{0A} - c_{\infty B} = 0,50 - 0,30 = 0,20 \text{ моль/дм}^3$$

Константа равновесия K_C

$$K_C = \frac{c_{\infty B}}{c_{\infty A}} = \frac{0,30}{0,20} = 1,5 = \frac{k_1}{k_2}$$

Интегральная форма кинетического уравнения для двусторонней реакции со стадиями первого порядка имеет вид:

$$\ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = (k_1 + k_2) t$$

Из материального баланса, рассмотренного в предыдущей задаче, можем выразить значения x_∞ и $(x_\infty - x)$ через концентрации:

$$x_\infty = c_{\infty B}$$

$$x_{\infty} - x = c_A - c_{\infty A}$$

Тогда из интегральной формы кинетического уравнения выразим сумму констант скорости:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_{\infty B}}{c_A - c_{\infty A}}$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{60} \cdot \ln \frac{0,30}{0,25 - 0,20} = 0,030 \text{ мин}^{-1}$$

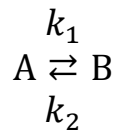
Зная сумму и соотношение констант скорости ($k_1 = 1,5k_2$), находим каждую из них:

$$k_2 = \frac{0,030}{2,5} = 0,012 \text{ мин}^{-1}$$

$$k_1 = 1,5 \cdot 0,012 = 0,018 \text{ мин}^{-1}$$

Ответ: $k_1 = 0,018 \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 0,012 \text{ мин}^{-1}$.

Задача 3. В системе протекает двусторонняя (обратимая) реакция (идеальная газовая смесь, реактор постоянного объёма)



со стадиями первого порядка. В момент начала опыта концентрация А была равна $14,20 \text{ моль/м}^3$, а за первые 20 мин она уменьшилась до $9,73 \text{ моль/м}^3$. При достижении равновесия концентрации А и В оказались равны $6,04$ и $10,56 \text{ моль/м}^3$ соответственно. Вычислите константы скорости стадий и константу равновесия реакции.

Решение. В первую очередь найдём константу равновесия и, тем самым, отношение констант скорости стадий:

$$K_C = \frac{c_{\infty B}}{c_{\infty A}} = \frac{10,56}{6,04} = 1,75 = \frac{k_1}{k_2}$$

Материальный баланс системы (концентрации А и В во времени):

Вид частиц	А	В
Начало опыта ($t = 0$)	$c_{0A} = a$	$c_{0B} = b$
В ходе реакции ($t > 0$)	$c_A = a - x$	$c_B = b + x$
В равновесии ($t \rightarrow \infty$)	$c_{\infty A} = a - x_{\infty}$	$c_{\infty B} = b + x_{\infty}$

Сумму констант скорости вычислим по кинетическому уравнению:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$$

Для этого найдём значения x_∞ и x (см. материальный баланс):

$$x_\infty = c_{0A} - c_{\infty A} = 14,20 - 6,04 = 8,16 \text{ моль/м}^3$$

$$x = c_{0A} - c_A = 14,20 - 9,73 = 4,47 \text{ моль/м}^3$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = \frac{1}{20} \cdot \ln \frac{8,16}{8,16 - 4,47} = 3,97 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$$

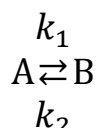
Зная сумму констант скорости и их соотношение ($k_1 = 1,75k_2$), находим каждую из них:

$$k_2 = \frac{3,97 \cdot 10^{-2}}{2,75} = 1,44 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$$

$$k_1 = 1,75 \cdot 1,44 \cdot 10^{-2} = 2,53 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$$

Ответ: $k_1 = 2,53 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 1,44 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

Задача 4. Для двусторонней (обратимой) реакции первого порядка (идеальная газовая смесь, реактор постоянного объёма)



константа равновесия $K_C = 12$, а константа скорости прямой реакции $k_1 = 2,16 \text{ мин}^{-1}$. Вычислите момент времени от начала опыта, в который концентрации веществ А и В станут одинаковыми. В момент начала реакции в системе присутствовало только вещество А.

Решение. Найдём константу скорости обратной реакции k_2 :

$$K_C = \frac{k_1}{k_2}$$

$$k_2 = \frac{k_1}{K_C} = \frac{2,16}{12} = 0,18 \text{ мин}^{-1}$$

По условию задачи константа равновесия $K_C > 1$, это значит, что равновесная концентрация В больше равновесной концентрации А ($c_{\infty B} > c_{\infty A}$) и кинетические кривые для концентраций А и В

$$c_A = c_{0A} - x$$

$$c_B = c_{0B} + x = x$$

в какой-то момент времени пересекаются ($c_A = c_B$):

$$c_{0A} - x = x$$

$$c_{0A} = 2x$$

$$x = \frac{c_{0A}}{2}$$

т. е. в тот момент времени, когда концентрации реагентов А и В совпадут, исходная концентрация вещества А уменьшится в два раза:

$$c_A = c_{0A}/2 = c_B.$$

Время будем вычислять по интегральной форме кинетического уравнения двусторонней реакции первого порядка:

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \cdot \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$$

$$x_\infty = \frac{k_1 c_{0A} - k_2 c_{0B}}{k_1 + k_2} = \frac{k_1 c_{0A}}{k_1 + k_2}$$

$$x_\infty - x = \frac{k_1 c_{0A}}{k_1 + k_2} - \frac{c_{0A}}{2} = \frac{(k_1 - k_2) c_{0A}}{2(k_1 + k_2)}$$

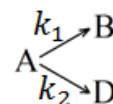
Подставляя выражения для x_∞ и $(x_\infty - x)$ в кинетическое уравнение, получим

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \cdot \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = \frac{1}{k_1 + k_2} \cdot \ln \frac{2k_1}{k_1 - k_2}$$

$$t = \frac{1}{2,16 + 0,18} \cdot \ln \frac{2 \cdot 2,16}{2,16 - 0,18} = 0,333 \text{ мин} = 20 \text{ с}$$

Ответ: $t = 20 \text{ с}$.

Задача 5. Вычислите константы скорости k_1 и k_2 двух параллельных стадий первого порядка реакции разложения вещества А в газовой фазе на продукты В и D.



Через 32 мин после начала реакции концентрации частиц А, В и D составили 4, 10 и 6 моль/м³ соответственно. В момент начала опыта в системе присутствовало только вещество А. Приведите схематическое изображение кинетических кривых.

Решение. По механизму реакции видим, что каждая частица А может превратиться в одну частицу В или в одну частицу D. По условию задачи в момент начала опыта в системе присутствовало только вещество А. Это означает, что каждая частица В и каждая частица D – это «следы» исходно существовавших частиц А. Значит в каждый момент времени сумма концентраций А, В и D равна начальной концентрации А:

$$c_{0A} = c_A + c_B + c_D = 4 + 10 + 6 = 20 \text{ моль/м}^3$$

Сумму констант скорости найдём из уравнения для концентрации А:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_{0A}}{c_A} = \frac{1}{32} \cdot \ln \frac{20}{4} = 5,03 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$$

Отношение констант скорости k_1 и k_2 при данных начальных условиях равно отношению концентраций продуктов:

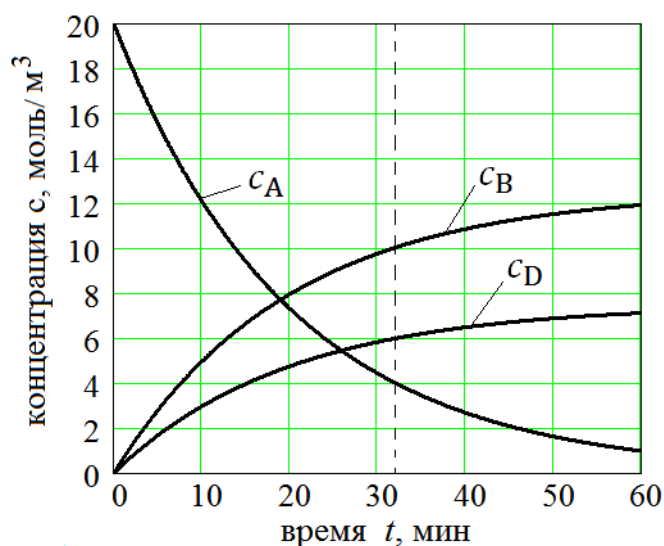
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_B}{c_D} = \frac{10}{6} = 1,67$$

Зная сумму и отношение констант скорости, находим каждую из них:

$$k_2 = \frac{5,03 \cdot 10^{-2}}{2,67} = 1,88 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$$

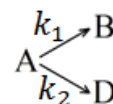
$$k_1 = 1,67 \cdot k_2 = 1,67 \cdot 1,88 \cdot 10^{-2} = 3,15 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$$

Кинетические кривые концентраций реагента и продуктов (момент времени $t = 32$ мин показан вертикальным пунктиром):



Ответ: $k_1 = 3,15 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 1,88 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

Задача 6. В реакторе постоянного объёма протекает реакция разложения вещества А в газовой фазе на продукты В и D по стадиям первого порядка с константами скорости $k_1 = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 6,10 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.



Вычислите степень превращения вещества А по каждому направлению через 1 ч после начала опыта и соответствующее отношение концентраций продуктов. В момент начала опыта концентрации продуктов В и D равны нулю.

Решение. При данных начальных условиях отношение концентраций продуктов равно отношению констант скорости реакций:

$$\frac{c_B}{c_D} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{2,50 \cdot 10^{-2}}{6,10 \cdot 10^{-3}} = 4,10$$

И каждая частица продукта В или D – это «след» когда-то существовавшей частицы А (превращение А в любой из продуктов в соотношении 1:1). Поэтому концентрация каждого из продуктов равна изменению концентрации исходного вещества в реакции по данному направлению.

Степень превращения вещества А по направлениям:

$$\alpha_1 = \frac{c_B}{c_{0A}} \quad \text{– часть вещества А, превратившаяся в В}$$

$$\alpha_2 = \frac{c_D}{c_{0A}} \quad \text{– часть вещества А, превратившаяся в D.}$$

Концентрации веществ В и D в заданный момент времени:

$$c_B = \frac{k_1 c_{0A}}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

$$c_D = \frac{k_2 c_{0A}}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

Тогда степень превращения А по указанным направлениям реакции:

$$\alpha_1 = \frac{c_B}{c_{0A}} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

$$\alpha_2 = \frac{c_D}{c_{0A}} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

Вычислим общий множитель данных выражений:

$$\frac{1 - e^{-(k_1+k_2)t}}{k_1 + k_2} = \frac{1 - e^{-(2,50 \cdot 10^{-2} + 6,10 \cdot 10^{-3}) \cdot 60}}{2,50 \cdot 10^{-2} + 6,10 \cdot 10^{-3}} = 27,2 \text{ мин}$$

И степени превращения по направлениям:

$$\alpha_1 = k_1 \cdot 27,2 = 2,50 \cdot 10^{-2} \cdot 27,2 = 0,68 \quad (68 \%)$$

$$\alpha_2 = k_2 \cdot 27,2 = 6,10 \cdot 10^{-3} \cdot 27,2 = 0,17 \quad (17 \%)$$

Видно, что в данной реакции преимущественно образуется продукт В, так как скорость его образования выше ($k_1 > k_2$). Суммарная степень превращения А через 1 ч после начала опыта составит $68 + 17 = 85 \%$.

Ответ: $\alpha_1 = 0,68$, $\alpha_2 = 0,17$.

Задача 7. В трёх параллельных газофазных реакциях первого порядка вещество А необратимо превращается в продукты В, D и Е в соотношении 1:1 с каждым из них. Через пять минут после начала опыта концентрации продуктов реакции В, D и Е составляли соответственно 3,2 моль/м³, 1,8 моль/м³ и 4,0 моль/м³. Вычислите константы скорости стадий процесса k_1 , k_2 и k_3 , если время полупревращения вещества А в этом опыте равно 10 мин. В момент начала опыта в системе присутствовало только вещество А.

Решение. По отношению к исходному веществу данная система параллельных реакций ведёт себя как односторонняя реакция первого порядка с суммарной константой скорости и временем полупревращения

$$t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2 + k_3}$$

Отсюда сумма констант скорости

$$k_1 + k_2 + k_3 = \frac{\ln 2}{t_{0,5}} = \frac{\ln 2}{10} = 6,93 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$$

При данных начальных условиях (отсутствие продуктов при $t = 0$) отношение констант скорости стадий равно отношению концентраций соответствующих продуктов:

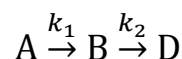
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_B}{c_D} = \frac{3,2}{1,8} = 1,78$$

$$\frac{k_2}{k_3} = \frac{c_D}{c_E} = \frac{1,8}{4,0} = 0,45$$

В результате имеем систему из трёх записанных выше уравнений с тремя неизвестными k_1 , k_2 и k_3 . Её решение: $k_1 = 2,47 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 1,39 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, $k_3 = 3,07 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

Ответ: $k_1 = 2,47 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 1,39 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$,
 $k_3 = 3,07 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

Задача 8. Сложная гомогенная реакция включает две последовательные стадии первого порядка



с константами скорости $k_1 = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Вычислите время, за которое концентрация промежуточного вещества В достигнет максимума, а также концентрации всех веществ в этот момент времени. В начале опыта в системе находилось только вещество А с концентрацией 20 моль/м^3 . Приведите схематическое изображение кинетических кривых.

Решение. При данном механизме реакции с двумя последовательными стадиями концентрация промежуточного продукта В в различные моменты времени от начала опыта описывается функцией:

$$c_B = \frac{k_1 c_{0A}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}),$$

в соответствии с которой концентрация c_B во времени проходит через максимум. Чтобы найти время $t_{\max}$ достижения этого максимума, надо взять производную данной функции по времени и приравнять её нулю:

$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{k_1 c_{0A}}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t_{\max}} + k_2 e^{-k_2 t_{\max}}) = 0$$

Видно, что выражение производной может быть равно нулю, если выражение в скобках равно нулю (случаи $c_{0A} = 0$ или $k_1 = 0$ – отсутствие первой стадии – не рассматриваем):

$$-k_1 e^{-k_1 t_{\max}} + k_2 e^{-k_2 t_{\max}} = 0$$

Отсюда после несложных преобразований и логарифмирования можем получить выражение для времени максимума c_B :

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} = \frac{\ln \frac{2,8 \cdot 10^{-3}}{4,2 \cdot 10^{-3}}}{2,8 \cdot 10^{-3} - 4,2 \cdot 10^{-3}} = 290 \text{ с} = 4 \text{ мин } 50 \text{ с}$$

Найдём концентрации веществ А, В и D в этот момент времени:

$$c_A = c_{0A} \cdot e^{-k_1 t} = 20 \cdot e^{-4,2 \cdot 10^{-3} \cdot 290} = 5,9 \text{ моль/м}^3$$

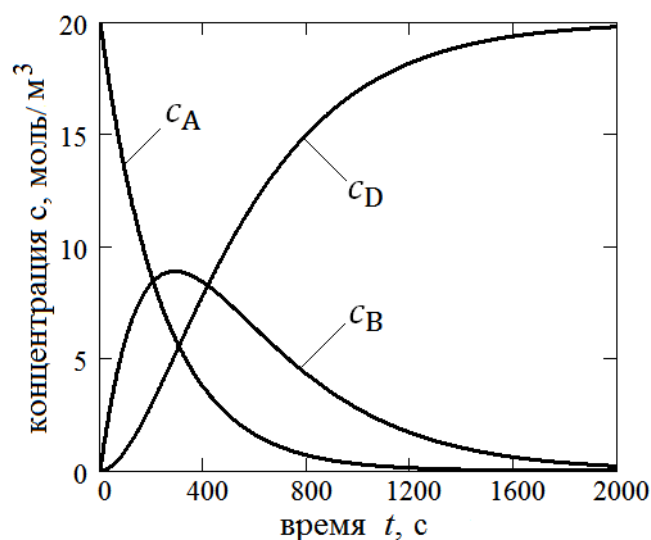
$$c_B = \frac{4,2 \cdot 10^{-3} \cdot 20}{2,8 \cdot 10^{-3} - 4,2 \cdot 10^{-3}} (e^{-4,2 \cdot 10^{-3} \cdot 290} - e^{-2,8 \cdot 10^{-3} \cdot 290}) = 8,9 \text{ моль/м}^3$$

$$c_D = c_{0A} - (c_A + c_B) = 20 - (5,9 + 8,9) = 5,2 \text{ моль/м}^3$$

Простая формула для c_D объясняется тем, что при данных начальных условиях (отсутствие продуктов реакции при $t = 0$) для данной реакции сумма концентраций всех видов частиц в каждый момент времени равна начальной концентрации А:

$$c_A + c_B + c_D = c_{0A}$$

График кинетических кривых построим по записанным выше выражениям для концентраций в интервале времени от 0 до $7t_{\max}$, при этом характер изменения концентраций будет проявлен полностью:



Ответ: $t_{\max c_B} = 290 \text{ с}$; $c_A = 5,9 \text{ моль/м}^3$; $c_B = 8,9 \text{ моль/м}^3$; $c_D = 5,2 \text{ моль/м}^3$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите константы скорости прямой и обратной реакций первого порядка $A \rightleftharpoons B$, если концентрация вещества А в начальный момент времени $c_0 = 18,45$ моль/м³, а через 30 минут после начала опыта она составила 9,93 моль/м³. Равновесные концентрации веществ А и В составили 7,81 и 12,64 моль/м³ соответственно. Приведите схематическое изображение кинетических кривых, предварительно вычислив начальную концентрацию вещества В в данном опыте.
(Ответ: $3,32 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹; $2,05 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹; 2,00 моль·м⁻³).
2. Реакция нитрования толуола в избытке нитрующей смеси протекает по трём параллельным стадиям первого порядка, в каждой из которых образуется один продукт: орто-, мета- или пара-нитротолуол. Определите соответствующие константы скорости каждой из параллельных стадий, если продукты реакции в момент её начала в системе отсутствовали, а начальная концентрация толуола была равна 2 моль/дм³. Установлено, что через 40 минут после начала реакции образовалось 0,346 моль/дм³ о-нитро-толуола и 0,551 моль/дм³ п-нитротолуола и следовые количества м-нитротолуола.
(Ответ: $5,74 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹; 0; $9,14 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹).
3. Реакция разложения вещества А протекает параллельно по трём стадиям первого порядка с образованием продуктов В, С и D. Концентрации продуктов в смеси через 10 мин после начала реакции равны 1,8 моль/дм³, 3,6 моль/дм³, 6,6 моль/дм³ соответственно. Определите соответствующие константы скорости стадий k_1 , k_2 и k_3 , и начальную концентрацию вещества А, если время полупревращения вещества А равно 8 мин, а продукты реакции в момент её начала в системе отсутствовали. (Ответ: $1,3 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹; $2,6 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹ и $4,8 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹; 20,7 моль/дм³).
4. Константы скорости стадий последовательной реакции $A \rightarrow B \rightarrow D$ соответственно равны $1,4 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹ и $5,6 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹. Определите время достижения максимальной концентрации вещества В, изобразите графически изменение концентраций веществ во времени. В

момент начала реакции в системе присутствовало только вещество А. (Ответ: 33 мин).

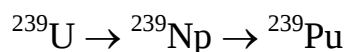
5. В системе протекают две параллельные реакции:



с константами скорости $k_1 = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ соответственно. Вычислите степень превращения по каждому из направлений реакции через 0,5 ч после начала опыта, а также отношение концентраций веществ В и D в указанный момент времени. В момент начала реакции в системе присутствовало только вещество А. (Ответ: 0,54; 0,23; 2,3).

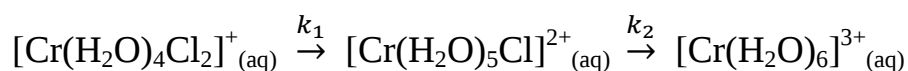
6. В системе протекает гомогенная двусторонняя реакция $A \rightleftharpoons B$. Вычислите концентрации веществ А и В через 0,5 ч после начала опыта, если константы скорости прямой и обратной реакций равны соответственно $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ и $6,5 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, а в момент начала опыта в системе присутствовало только вещество А с концентрацией 1,2 М. Схематически изобразите график зависимости концентраций веществ от времени. (Ответ: 0,80 моль/дм³; 0,40 моль/дм³).
7. В системе протекает гомогенная двусторонняя реакция $A \rightleftharpoons B$. Вычислите концентрации веществ А и В через 1 ч после начала опыта, если константы скорости прямой и обратной реакций равны соответственно $5,3 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ и $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, а начальные концентрации веществ А и В составляли соответственно 0,96 М и 0,04 М. Схематически изобразите график зависимости концентраций А и В от времени. (Ответ: 0,20 моль/дм³; 0,80 моль/дм³).
8. В системе протекает гомогенная двусторонняя реакция $A \rightleftharpoons B$ со стадиями первого порядка. Вычислите константы скорости прямой и обратной реакций, если через 40 мин после начала опыта концентрация А составила 0,20 моль/дм³, начальная концентрация А была равна 0,60 моль/дм³, а равновесная концентрация В найдена равной 0,44 моль/дм³. В момент начала опыта в системе присутствовало только вещество А. Изобразите график зависимости концентраций А и В от времени. (Ответ: $4,4 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$; $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$).

9. Радиоактивный изотоп урана-239 распадается по схеме



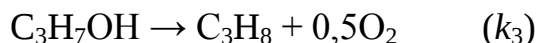
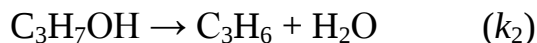
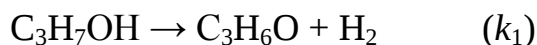
с периодами полураспада урана и нептуния 23,5 мин и 2,35 сут, соответственно. Рассчитайте массы нептуния и плутония, которые будут получены из 10 г урана через: а) 30 мин; б) 10 сут после начала распада. (Ответ: а: 5,85 г; 0,02 г; б: 0,53 г; 9,47 г).

10. Реакции обмена Cl^- на молекулу воды в комплексных ионах хрома в разбавленных водных растворах можно рассматривать как две последовательные стадии первого порядка:



с константами скорости k_1 и k_2 соответственно. В опыте при температуре 0 °С начальная концентрация $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ была равна 0,0348 моль/дм³, а константы скоростей стадий равны $k_1 = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 5,80 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте концентрации каждого из комплексных ионов через 10 мин от начала опыта и время достижения максимальной концентрации иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$. Запишите полные уравнения этих реакций обмена. Почему в данных условиях эти реакции протекают по первому порядку? (Ответ: 0,0120 моль/дм³; 0,0224 моль/дм³; 0,0004 моль/дм³; 33 мин 8 с).

11. При температуре 588 К реакция разложения изопропанола в газовой фазе в присутствии катализатора V_2O_3 протекает по трём параллельным стадиям первого порядка:

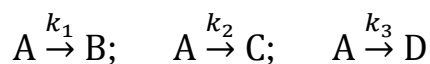


Концентрации веществ (ммоль/дм³), измеренные через 5 с от начала опыта: $c(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}) = 24,8$; $c(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = 8,2$; $c(\text{C}_3\text{H}_6) = 8,9$; $c(\text{C}_3\text{H}_8) = 1,9$. Рассчитайте константу скорости каждой стадии реакции. В момент начала опыта в системе присутствовал только изопропанол.

(Ответ: $4,9 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$; $5,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$; $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$).

12. Реакция разложения вещества А может проходить по трём параллельным стадиям первого порядка с константами скорости k_1 , k_2 и k_3

соответственно:



В начальный момент времени концентрация вещества А была равна 5 моль/дм³, а продукты В, С, D отсутствовали. Через 10 мин от начала опыта концентрация вещества В стала равной 1 моль/дм³, а соотношение концентраций продуктов С и D было равно 6 : 1. Время полупревращения вещества А равно 10 мин. Определите константы скорости k_1 , k_2 и k_3 . (Ответ: 0,028 мин⁻¹; 0,036 мин⁻¹; 0,006 мин⁻¹).

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ 5

Задача 5.1. Для сложной реакции, механизм которой включает две стадии первого порядка, известны константы скорости стадий k_1 , k_2 и концентрация исходного реагента c_{0A} в момент начала опыта ($t = 0$). Продукты реакции в момент её начала в системе отсутствовали. Составьте и запишите систему дифференциальных кинетических уравнений данной сложной реакции в соответствии с законом действующих масс и принципом независимости протекания элементарных стадий. Запишите также интегральные формы кинетических уравнений для концентраций исходного реагента А и каждого из продуктов. Вычислите:

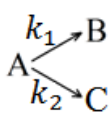
- 1) время полупревращения $t_{0,5A}$ реагента А (если превращение половины исходного количества А реализуется при данном механизме);
- 2) время t_1 , за которое концентрация исходного вещества А достигнет значения c_{1A} и степень превращения А в этот момент времени;
- 3) концентрации продуктов реакции в момент времени t_1 ;
- 4) максимальные концентрации продуктов и времена их достижения (завершению реакции соответствует время $t \rightarrow \infty$);
- 5) время, за которое концентрация вещества В станет равна c_{1B} ;
- 6) точку пересечения кинетических кривых для концентраций А и В (если она реализуется при данном механизме);
- 7) при механизме I: координаты максимума кривой c_B и координаты точки перегиба кривой c_C ; при механизме II: концентрацию каждого из

веществ в момент времени $t_{0,5A}$ и сумму этих концентраций; при механизме III: равновесные концентрации А и В и концентрационную константу равновесия K_C .

Постройте график кинетических кривых для концентраций реагента и продуктов, найдите и отметьте на нём все числовые значения, найденные в предыдущих пунктах задачи. В случае затруднений при аналитическом решении уравнений допускается их приближённое графическое решение. В таком случае решение задачи нужно начать с построения графика.

Таблица 5.3

Варианты данных к задаче 5.1

I. $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$							II. 							III. $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$						
№ вари- анта	меха- низм	$C_{0A},$ $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}$	$k_1,$ с^{-1}	$k_2,$ с^{-1}	$C_{1A},$ $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}$	$C_{1B},$ $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}$	№ вари- анта	меха- низм	$C_{0A},$ $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}$	$k_1,$ с^{-1}	$k_2,$ с^{-1}	$C_{1A},$ $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}$	$C_{1B},$ $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}$	№ вари- анта	меха- низм	$C_{0A},$ $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}$	$k_1,$ с^{-1}	$k_2,$ с^{-1}	$C_{1A},$ $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}$	$C_{1B},$ $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}$
1	I	40	0,2	0,1	8	12	16	I	20	0,4	0,4	8	1,6							
2	II	30	0,1	0,2	3,6	8	17	II	30	0,4	0,1	6	18							
3	III	20	0,4	0,1	12	14	18	III	50	0,1	0,4	44	8							
4	I	40	0,1	0,2	30	6	19	I	10	0,5	0,1	2,5	4							
5	II	30	0,3	0,1	9	15	20	II	40	0,2	0,3	6,4	14							
6	III	10	0,2	0,1	4	3,5	21	III	40	0,1	0,3	32	6							
7	I	40	0,2	0,2	5	2	22	I	10	0,1	0,5	1	0,5							
8	II	10	0,2	0,1	3,5	2,5	23	II	10	0,3	0,2	0,8	4,5							
9	III	40	0,3	0,1	16	25	24	III	30	0,5	0,1	10	24							
10	I	20	0,2	0,4	4	1	25	I	10	0,1	0,1	1,5	2,5							
11	II	20	0,1	0,1	8	4	26	II	25	0,15	0,10	3	7							
12	III	30	0,1	0,2	24	9	27	III	25	0,20	0,05	10	18							
13	I	20	0,4	0,2	2	3	28	I	25	0,10	0,90	6,25	1,25							
14	II	20	0,1	0,4	5	2,4	29	II	25	0,20	0,25	4	5							
15	III	20	0,1	0,1	12	6	30	III	25	0,15	0,10	15	14							

ТЕМА 6. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

6.1 Уравнение Аррениуса и правило Вант-Гоффа

В большинстве практических применений температурная зависимость константы скорости химической реакции с достаточной точностью может быть выражена *уравнением Аррениуса* (экспоненциальная форма):

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (6.1)$$

где E_A – *энергия активации* и A – *предэкспоненциальный множитель* – постоянные параметры уравнения Аррениуса.

Данное уравнение можно представить в логарифмической форме

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (6.2)$$

и в форме уравнения для логарифма отношения констант скорости k_2 и k_1 реакции при двух соответствующих температурах T_2 и T_1

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (6.3)$$

Параметры уравнения Аррениуса для ряда простых реакций и элементарных стадий приведены в [6 табл. 131, с. 204 и табл. 132, с. 208].

На графике в координатах $\ln k = f(1/T)$, называемых *Аррениусовыми*, уравнению Аррениуса (6.2) соответствует прямая линия, по тангенсу угла (α) наклона которой может быть найдена энергия активации E_A реакции:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_A}{R}$$

$$E_A = -R \operatorname{tg} \alpha$$

Энергия активации может быть определена как эмпирический параметр уравнения Аррениуса. Для простых реакций и элементарных стадий энергия активации представляет собой *величину энергетического барьера*, который должна преодолеть система реагирующих частиц в ходе элементарного акта превращения. Это та *минимальная избыточная*

энергия (по сравнению со средней энергией молекул), которой должны обладать взаимодействующие частицы для протекания между ними элементарного акта химического превращения. Для большинства реакций энергия активации больше нуля и константа скорости увеличивается с ростом температуры.

На рис. 6.1 приведены графики температурной зависимости логарифма константы скорости, теоретически рассчитанной²⁴ для газофазных реакций разложения «А → продукты» при различных значениях энергии активации ($A = const = 2,8 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$). Видно, что чем больше энергия активации, тем меньше константа скорости и тем быстрее изменяется константа скорости с ростом температуры.

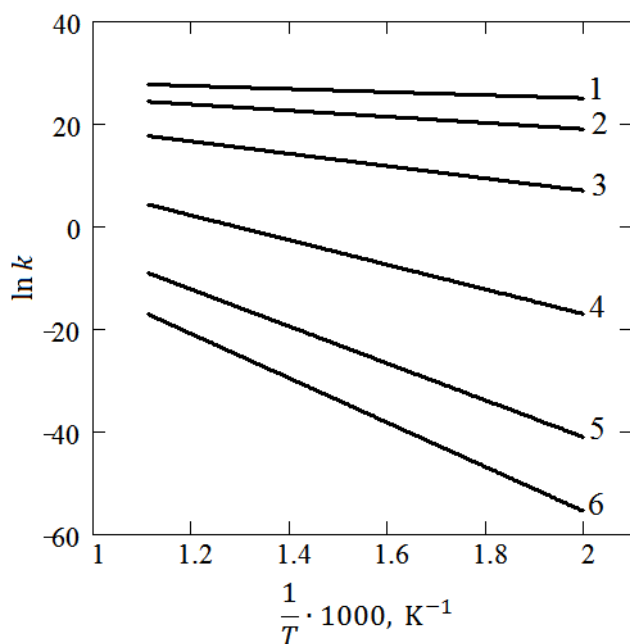


Рис. 6.1. Температурная зависимость константы скорости мономолекулярной реакции разложения «А → продукты» при энергии активации (кДж/моль):

- 1) 25; 2) 50; 3) 100;
4) 200; 5) 300; 6) 360

В дифференциальной форме температурная зависимость константы скорости описывается дифференциальным уравнением Аррениуса:

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

²⁴ Расчёт предэкспоненциального множителя A при средней температуре интервала выполнен по теории переходного состояния при допущении нулевой энтропии активации в мономолекулярной газофазной реакции разложения (задача 7, с.185).

Данное уравнение является более общим, способным описать и сложные реакции, эффективная энергия активации которых зависит от температуры. При интегрировании этого уравнения с допущением $E_A = \text{const}$ можно получить рассмотренное выше уравнение Аррениуса в логарифмической форме.

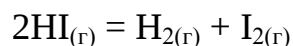
В узких интервалах температур вблизи комнатной (ΔT до 20 – 40 K) для оценки константы скорости можно использовать эмпирическое **правило Вант-Гоффа**: При повышении температуры на каждые 10 K скорость большинства химических реакций возрастает в 2 – 4 раза. В терминах константы скорости выражение данного правила имеет вид:

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

где γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа (обычно $2 \leq \gamma \leq 4$). В реальной практике правило Вант-Гоффа можно использовать для оценки константы скорости при отсутствии данных о параметрах уравнения Аррениуса или если это требуется по условию задачи.

Примеры решения задач

Задача 1. Реакция разложения HI протекает в газовой фазе при невысоких давлениях как реакция второго порядка:



При температуре $T_1 = 629$ K константа скорости данной реакции $k_{T_1} = 3,02 \cdot 10^{-5}$ дм³/(моль · с), а при температуре $T_2 = 700$ K константа скорости реакции $k_{T_2} = 1,16 \cdot 10^{-3}$ дм³/(моль · с). Вычислите энергию активации реакции и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

Решение. Температурная зависимость логарифма константы скорости реакции выражается уравнением Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

Записав это уравнение для констант скорости реакции при каждой из

двух температур, и вычтя одно уравнение из другого, получим вариант уравнения Аррениуса для логарифма отношения констант скорости реакции при двух температурах T_1 и T_2 ($E_A = \text{const}$):

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = -\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Из этого уравнения выразим энергию активации и рассчитаем её:

$$E_A = \frac{-R \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{-8,314 \cdot \ln \frac{1,16 \cdot 10^{-3}}{3,02 \cdot 10^{-5}}}{\frac{1}{700} - \frac{1}{629}} = 188 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Предэкспоненциальный множитель A найдём по уравнению Аррениуса для любой из двух температур:

$$\ln A = \ln k_{T_1} + \frac{E_A}{RT_1} = \ln(3,02 \cdot 10^{-5}) + \frac{188 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 629} = 25,5$$

$$A = e^{\ln A} = e^{25,5} = 1,2 \cdot 10^{11} \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}$$

Обратите внимание, что размерность предэкспоненциального множителя та же, что и у константы скорости ($[t]^{-1} \cdot [c]^{-1}$), и соответствует второму порядку реакции. Параметры уравнения Аррениуса для данной реакции в этом расчёте являются оценочными, поскольку мы нашли их по данным всего лишь для двух температур.

Ответ: $E_A = 188 \text{ кДж/моль}$, $A = 1,2 \cdot 10^{11} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

Задача 2. Две реакции одного порядка имеют одинаковые предэкспоненциальные множители, но их энергии активации различаются на 31,6 кДж/моль. Рассчитайте отношение констант скорости реакций при температуре 500 К.

Решение. По условию для двух реакций $A_1 = A_2 = A$, разность энергий активации $E_{A_1} - E_{A_2} = 31600 \text{ Дж/моль}$ и уравнение Аррениуса (6.1) имеет вид:

$$k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_{A_2}}{RT}}$$

$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_{A_1}}{RT}}$$

Разделим почленно первое уравнение на второе:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-\frac{E_{A2}}{RT}}}{e^{-\frac{E_{A1}}{RT}}} = e^{\frac{E_{A1}-E_{A2}}{RT}} = e^{\frac{31600}{8,314 \cdot 500}} = 2,00 \cdot 10^3$$

Ответ: константа скорости второй реакции (с меньшей энергией активации) больше константы скорости первой реакции в 2000 раз.

Задача 3. Во сколько раз увеличится константа скорости реакции при повышении температуры от 25 °С до 50 °С, если энергия активации реакции 125 кДж/моль? Вычислите температурный коэффициент Вант-Гоффа для данной реакции.

Решение. Запишем уравнение Аррениуса для двух температур и подставим температуры, переводя их в К ($T_2 = 323$ К, $T_1 = 298$ К):

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = -\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -\frac{125 \cdot 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{323} - \frac{1}{298} \right) = 3,91$$

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = e^{3,91} = 50$$

Рассчитаем температурный коэффициент γ в уравнении Вант-Гоффа:

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

$$50 = \gamma^{\frac{323-298}{10}} = \gamma^{2,5}$$

$$\ln 50 = 2,5 \ln \gamma$$

$$\ln \gamma = \frac{\ln 50}{2,5} = 1,56$$

$$\gamma = e^{1,56} = 4,8$$

Ответ: в 50 раз, $\gamma = 4,8$.

Задача 4. Время полупревращения реагента А в односторонней реакции первого порядка «А → продукты» при температуре $T_1 = 323$ К равно 100 мин, а при $T_2 = 353$ К оно составляет 15 мин. Вычислите параметры уравнения Аррениуса (E_A и A) и температурный коэффициент Вант-Гоффа γ .

Решение. Время полупревращения реагента в односторонней реакции первого порядка однозначно связано с константой скорости:

$$t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k}$$

Вычислим константы скорости k_{T_1} и k_{T_2} при данных температурах:

$$k_{T_1} = \frac{\ln 2}{(t_{0,5})_{T_1}} = \frac{\ln 2}{100} = 6,93 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$$

$$k_{T_2} = \frac{\ln 2}{(t_{0,5})_{T_2}} = \frac{\ln 2}{15} = 4,62 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$$

Далее алгоритм расчёта параметров уравнения Аррениуса тот же, что и в задаче 1. Из уравнения Аррениуса для двух температур

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = -\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

выразим энергию активации:

$$E_A = \frac{-R \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{-8,314 \cdot \ln \frac{4,62 \cdot 10^{-2}}{6,93 \cdot 10^{-3}}}{\frac{1}{353} - \frac{1}{323}} = 59,9 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Логарифм предэкспоненциального множителя найдём по уравнению Аррениуса для любой из температур:

$$\ln A = \ln k_{T_1} + \frac{E_A}{RT_1} = \ln(6,93 \cdot 10^{-3}) + \frac{59,9 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 323} = 17,3$$

$$A = e^{17,3} = 3,37 \cdot 10^7 \text{ мин}^{-1}$$

Рассчитаем температурный коэффициент γ в уравнении Вант-Гоффа:

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

$$\ln \frac{4,62 \cdot 10^{-2}}{6,93 \cdot 10^{-3}} = \frac{353 - 323}{10} \ln \gamma = 3 \cdot \ln \gamma$$

$$\ln \gamma = \frac{1,90}{3} = 0,633$$

$$\gamma = e^{0,633} = 1,88$$

Ответ: $E_A = 59,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $A = 3,37 \cdot 10^7 \text{ мин}^{-1}$, $\gamma = 1,88$.

Задача 5. Температурная зависимость константы скорости реакции разложения HI в газовой фазе $2\text{HI}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)}$ в интервале температур 556 – 781 К передаётся выражением

$$\ln k = 33,12 - \frac{32640}{T} + \frac{3,318 \cdot 10^6}{T^2}$$

($k, \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}$; $T, \text{К}$). Получите выражение температурной зависимости энергии активации реакции и рассчитайте энергию активации при $T = 700 \text{ К}$.

Решение. Данное в условии задачи уравнение температурной зависимости логарифма константы скорости реакции сложнее уравнения Аррениуса с постоянными параметрами (6.2) так как содержит член с обратным квадратом температуры. Это означает, что данное уравнение в Аррениусовых координатах $\ln k = f(1/T)$ описывает линию, имеющую небольшие отклонения от прямой. Используя уравнение Аррениуса в дифференциальной форме

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

получим уравнение температурной зависимости энергии активации:

$$E_A = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \left(\frac{32640}{T^2} - \frac{2 \cdot 3,318 \cdot 10^6}{T^3} \right) = 32640R - \frac{6,636 \cdot 10^6 R}{T}$$

Рассчитаем значение E_A при $T = 700 \text{ К}$:

$$E_A = \left(32640 - \frac{6,636 \cdot 10^6}{700} \right) \cdot 8,314 = 192,6 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Это значение несколько отличается от найденного в задаче 1 расчётом по двум точкам (T, k), так как оно получено по уравнению температурной зависимости энергии активации и относится к конкретной температуре (700 К).

С помощью метода наименьших квадратов можно описать справочные данные [6, табл. 132, с. 208] для этой реакции в интервале температур 556 – 781 К уравнением прямой в Аррениусовых координатах:

$$\ln k = 25,20 - \frac{22340}{T}$$

Используя уравнение Аррениуса в дифференциальной форме, в данном случае мы получим среднюю энергию активации реакции, которую можно считать постоянной в интервале температур 556 – 781 К:

$$E_A = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \cdot \frac{22340}{T^2} = 22340 \cdot 8,314 = 185,7 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Ответ: При $T = 700$ К энергия активации $E_A = 192,6$ кДж/моль.

Задача 6. Для некоторой бимолекулярной реакции при температуре 565 К константа скорости равна $5,96 \cdot 10^{-7}$ дм³/(моль · с). Вычислите константу скорости этой реакции при температуре 765 К используя уравнение Аррениуса и правило Вант-Гоффа, если энергия активации реакции равна 186 кДж/моль, а температурный коэффициент Вант-Гоффа равен 2.

Решение. Константу скорости реакции при заданной температуре найдём по уравнению Аррениуса, используя форму уравнения для двух температур:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = -\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln k_{T_2} = \ln k_{T_1} - \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln k_{T_2} = \ln(5,96 \cdot 10^{-7}) - \frac{186000}{8,314} \left(\frac{1}{765} - \frac{1}{565} \right) = -3,98$$

$$k_{T_2} = e^{-3,98} = 1,87 \cdot 10^{-2} \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}$$

Для расчёта константы скорости по правилу Вант-Гоффа запишем

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

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 5,96 \cdot 10^{-7} \cdot 2^{\frac{765 - 565}{10}} = 5,96 \cdot 10^{-7} \cdot 2^{20}$$

$$k_{T_2} = 0,625 \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}$$

По правилу Вант-Гоффа мы получили результат, завышенный в 33 раза по сравнению с более точным значением, которое даёт уравнение Аррениуса. Тем самым показано, что приближённое правило Вант-Гоффа в столь широком интервале температур использовать нельзя.

Ответ: $1,87 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, $0,625 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

Задача 7. Для некоторой термически активируемой газофазной реакции типа «А → продукты» энергия активации равна 150 кДж/моль. Вычислите долю активных молекул реагента А в газовой фазе при температурах 500 К и 900 К.

Решение. Распределение молекул газа по энергиям – распределение Больцмана, в соответствии с которым долю молекул с энергией, большей или равной E_A , можно описать Больцмановской экспонентой $e^{-\frac{E_A}{RT}}$. Поэтому доля активных молекул при температуре $T_1 = 500 \text{ К}$

$$\frac{N_{\text{акт}}}{N} = e^{-\frac{E_A}{RT_1}} = e^{-\frac{150 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 500}} = 2,1 \cdot 10^{-16} \quad (2,1 \cdot 10^{-14} \%),$$

а при температуре $T_2 = 900 \text{ К}$

$$\frac{N_{\text{акт}}}{N} = e^{-\frac{E_A}{RT_2}} = e^{-\frac{150 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 900}} = 2,0 \cdot 10^{-9} \quad (2,0 \cdot 10^{-7} \%)$$

Видно, что далеко не все молекулы в обоих случаях являются активными. Но при увеличении температуры от 500 К до 900 К доля активных молекул возрастает примерно в 10^7 раз, т. е. в 10 миллионов раз. Поэтому скорость термически активируемых реакций с ростом температуры быстро увеличивается.

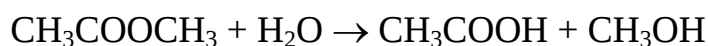
Ответ: $2,1 \cdot 10^{-16}$, $2,0 \cdot 10^{-9}$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Константы скорости реакции при температурах 298 и 323 К равны $9,31 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ и $8,06 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ соответственно. Найдите энергию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для данной реакции, а также температурный коэффициент

Вант-Гоффа. Используя полученные данные, вычислите константу скорости реакции при температуре 330 К наиболее точным способом. (Ответ: 69,1 кДж/моль; $1,20 \cdot 10^{10} \text{ мин}^{-1}$; 2,37; $0,139 \text{ мин}^{-1}$).

2. Термическое разложение некоторого углеводорода в газовой фазе описывается односторонней химической реакцией. При температуре 550 °С константа скорости этой реакции равна $2,53 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, а при температуре 630 °С она равна $1,42 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте период полупревращения реагента в этой реакции при температуре 600 °С. (Ответ: 33 мин 48 с).
3. Определите энергию активации, температурный коэффициент Вант-Гоффа, а также константу скорости реакции гидролиза метилацетата в избытке воды

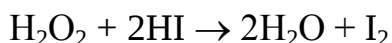


при температуре $T_3 = 323 \text{ К}$, если известно, что $k_1 = 1,61 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ при $T_1 = 298 \text{ К}$ и $k_2 = 3,72 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ при $T_2 = 308 \text{ К}$. Какова степень превращения эфира (в %) за 10 мин при температуре T_3 ? (Ответ: 63,9 кДж/моль; 2,31; 0,119; 69%).

4. Период полупревращения вещества в реакции первого порядка при 323 К составляет 100 мин, а при 353 К он равен 15 мин. Вычислите энергию активации и температурный коэффициент Вант-Гоффа этой реакции. (Ответ: 60 кДж/моль; 1,9).
5. При одной и той же концентрации реагирующих веществ скорость реакции при температуре 305 К вдвое выше, чем при 293 К. Найдите температурную производную натурального логарифма константы скорости ($\ln k$) при $T = 300 \text{ К}$. (Ответ: $0,057 \text{ К}^{-1}$).
6. Для реакции разложения вещества (реакция первого порядка) время полураспада при 468 К равно 613 мин. Энергия активации реакции 52,4 кДж/моль. Определите время, необходимое для превращения 90 % реагента при температуре 500 К. (Ответ: 860 мин).
7. Рассчитайте энергию активации реакции, для которой при повышении температуры от 298 до 315 К скорость реакции при одинаковых концентрациях увеличивается в 3 раза. (Ответ: 50,4 кДж/моль).

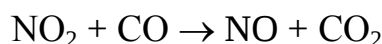
8. При 25 °С некоторая реакция первого порядка протекает на 50 % за 2 ч. Зная, что энергия активации реакции равна 100 кДж/моль, рассчитайте температуру, при которой реакция пройдёт до той же глубины за 20 мин. (Ответ: 312 К).

9. Константа скорости гомогенной реакции



при температуре 20 °С равна $k_1 = 4,32 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})$, а при 30 °С $k_2 = 8,38 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})$. Укажите порядок реакции, вычислите энергию активации реакции и её константу скорости при температуре 25 °С. (Ответ: 2; 48,9 кДж/моль; $6,05 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})$).

10. При взаимодействии NO_2 и CO по реакции второго порядка



с начальной концентрацией каждого реагента $0,5 \text{ моль/дм}^3$ при температуре 435 К через 1 час было обнаружено $0,05 \text{ моль/дм}^3 \text{ CO}_2$. Вычислите температуру, при которой концентрация CO_2 через 1 ч будет вдвое больше при тех же начальных условиях, если энергия активации реакции $E_A = 120 \text{ кДж/моль}$. Продукты реакции в момент её начала в системе отсутствовали. (Ответ: 446 К).

11. Какой должна быть энергия активации реакции, чтобы константа скорости возросла в 2,5 раза при увеличении температуры на 10 К: а) при 300 К и б) при 1000 К? (Ответ: 70,8 кДж/моль; 769 кДж/моль).
12. Энергия активации реакции 1 больше энергии активации реакции 2. При некоторой температуре T_1 константы скорости этих реакций k_1 и k_2 оказались одинаковы. Как изменится отношение k_2/k_1 при увеличении температуры? (Ответ: уменьшится).
13. Для реакции разложения ацетальдегида в газовой фазе при температуре 753 К константа скорости реакции равна $0,037 \text{ мин}^{-1}$, а при 793 К она равна $0,356 \text{ мин}^{-1}$. Вычислите константу скорости реакции при температуре 850 К, используя уравнение Аррениуса и правило Вант-Гоффа. Сравните полученные результаты, объясните их различие. (Ответ: $6,20 \text{ мин}^{-1}$; $8,97 \text{ мин}^{-1}$).

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ 6

Задача 6.1. Для реакции первого порядка на основании значений константы скорости при температурах T_1 и T_2 (табл. 6.1) вычислите энергию активации и предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, а также температурный коэффициент Вант-Гоффа в интервале температур $T_1 - T_2$. По уравнению Аррениуса рассчитайте константу скорости реакции k_3 при температуре T_3 . На основании правила Вант-Гоффа и уравнения Аррениуса определите, во сколько раз изменится скорость реакции, если температуру повысить от T_3 а) на 20 °С; б) на 120 °С. Сравните полученные результаты, сделайте вывод. На графике в Аррениусовых координатах отметьте две заданные точки и проведите линию, соответствующую уравнению Аррениуса.

Таблица 6.1.

Варианты данных к задаче 6.1

№ варианта	T_1 , К	k_1 , мин ⁻¹	T_2 , К	k_2 , мин ⁻¹	T_3 , К
1	592	0,84	656	7,70	631
2	523	$1,45 \cdot 10^{-2}$	570	0,36	583
3	813	$1,70 \cdot 10^{-5}$	783	$4,64 \cdot 10^{-6}$	700
4	710	$6,59 \cdot 10^{-3}$	683	$1,40 \cdot 10^{-3}$	750
5	631	3,40	673	12,80	592
6	543	$5,72 \cdot 10^{-2}$	583	0,69	570
7	343	$5,00 \cdot 10^{-3}$	373	$9,30 \cdot 10^{-2}$	369
8	825	$7,11 \cdot 10^{-2}$	773	$1,14 \cdot 10^{-2}$	748
9	748	$4,10 \cdot 10^{-3}$	825	$7,11 \cdot 10^{-2}$	700
10	783	$3,60 \cdot 10^{-6}$	842	$2,70 \cdot 10^{-5}$	700
11	695	$5,41 \cdot 10^{-6}$	751	$1,27 \cdot 10^{-4}$	720
12	346	$6,84 \cdot 10^{-3}$	369	$6,46 \cdot 10^{-2}$	373
13	620	2,58	710	192	680
14	740	0,0585	860	8,59	770
15	880	0,139	960	2,69	915

№ варианта	T_1 , К	k_1 , мин ⁻¹	T_2 , К	k_2 , мин ⁻¹	T_3 , К
16	320	5,04	382	782	355
17	340	0,102	421	120	395
18	450	0,0279	573	73,6	537
19	572	0,331	691	141	628
20	791	867	612	0,291	739
21	471	255	392	0,518	433
22	330	0,0327	430	309	382
23	1002	0,637	914	0,0212	945
24	652	3,12	749	93,4	695
25	592	1,08	713	321	673
26	662	16,93	764	785	730
27	780	0,366	900	33,70	825
28	921	0,653	993	5,23	945
29	340	33,0	420	10140	373
30	610	511	490	0.592	585

Задача 6.2. Для химической реакции, протекающей в идеальной газовой фазе (табл. 6.2), даны параметры уравнения Аррениуса для константы скорости [6, табл. 131 с. 204]. Найдите значения константы скорости реакции при температурах $T_2 + 40$ К и $T_2 - 40$ К по уравнению Аррениуса. Значение T_2 найдите по формуле $T_2 = T_1 + N$ (К), где N – номер варианта, а температура T_1 дана в табл. 6.2. Используя пары констант скорости при температурах $T_2 - 40$ К и T_2 , а также T_2 и $T_2 + 40$ К, вычислите значения температурного коэффициента γ в уравнении Вант-Гоффа. Если эти значения не совпадают, объясните причину различий. Используя среднее значение γ из двух найденных, вычислите значения константы скорости данной реакции при температуре $T_2 + 150$ К по правилу Вант-Гоффа и по уравнению Аррениуса. Объясните различие этих значений, сделайте вывод о том, какое из них является более точным.

Таблица 6.2

Варианты данных к задаче 6.2

№ варианта	Уравнение реакции	T_1 , К
1, 18	$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	580
2, 19	$HI + CH_3I \rightarrow CH_4 + I_2$	680
3, 20	$C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$	700
4, 21	$2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$	400
5, 22	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	900
6, 23	$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	570
7, 24	$2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$ ($A = 1,7 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, $E_A = 103 \text{ кДж/моль}$)	530
8, 25	$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$	350
9, 26	$CH_3CHCl_2 \rightarrow CH_2=CHCl + HCl$	750
10, 27	$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$	273
11, 28	$CCl_3CH_3 \rightarrow CCl_2=CH_2 + HCl$	700
12, 29	$CH_3COOC_2H_5 \rightarrow CH_3COOH + C_2H_4$	710
13, 30	$CH_3CH=CHCH_3 + HBr \rightarrow C_2H_5CHBrCH_3$	650
14, 31	$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	770
15, 32	$C_3H_6 \text{ (циклопропан)} \rightarrow C_3H_6 \text{ (пропилен)}$	800
16, 33	$\text{Цикло}-(CH_3CHO)_3 \rightarrow 3CH_3CHO$	400
17, 34	$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 0,5O_2$	320

ТЕМА 7. ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

7.1 Теория активных соударений (ТАС)

Основные положения ТАС

1. **Активные соударения** частиц реагентов – столкновения, при которых суммарная энергия частиц больше либо равна энергии активации E . Реакция происходит при каждом активном соударении.

2. Протекание реакции не нарушает распределения Максвелла частиц газа по скоростям и распределения Больцмана по энергиям. Доля, которую составляет число активных соударений (Z^*) в общем числе соударений (Z), выражается Больцмановской экспонентой

$$\frac{Z^*}{Z} = \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

3. Частицы реагентов считаются сферическими, их диаметр равен **газокинетическому диаметру** молекул газа (d).

4. **Сечение соударения** – площадь круга с радиусом, равным сумме радиусов сталкивающихся частиц. При столкновении одинаковых частиц А сечение соударения равно πd_A^2 , для случая разных частиц А и В сечение соударения составит $\pi \left(\frac{d_A + d_B}{2}\right)^2$.

5. Все молекулы газа двигаются с одинаковыми скоростями, равными среднеарифметической скорости $\bar{c}$ из распределения Максвелла:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

где k_B – константа Больцмана, m – масса молекулы, M – масса моля. В случае реакции между различными молекулами среднеарифметическую скорость $\bar{c}$ рассчитывают по приведённой массе молекулы μ :

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{12}}}$$
$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} = \frac{1}{N_A} \cdot \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} = \frac{1}{N_A} \cdot M_{12}$$

где m_A и m_B – массы атомов А и В, M_A и M_B – массы моля А и В, M_{12} – приведённая молярная масса, N_A – число Авогадро.

Газокинетические диаметры молекул газа d зависят от температуры, эта зависимость описывается эмпирическим уравнением Сезерленда (d_∞ и C – постоянные параметры, T – температура, К):

$$d = d_\infty \cdot \sqrt{1 + \frac{C}{T}}$$

Параметры данного уравнения для некоторых газов приведены в [6, табл. 129, с. 203].

Реакция двух одинаковых молекул $2A \xrightarrow{k} \text{продукты}$

Число соударений одинаковых частиц в единице объёма за единицу времени:

$$Z_{AA} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 N_A^2 c_A^2 \cdot \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_A}}$$

Скорость реакции пропорциональна числу активных соударений Z_{AA}^* :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dc_A}{dt} = \frac{Z_{AA}^*}{N_A} = \frac{Z_{AA}}{N_A} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$v = \left[\left(\frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 N_A \cdot \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_A}} \right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] c_A^2 = k c_A^2$$

Выражение для константы скорости в форме уравнения Аррениуса:

$$k = \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 N_A \cdot \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_A}} \right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса:

$$A = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 N_A \cdot \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_A}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 N_A \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}} = 2d^2 N_A \cdot \sqrt{\frac{\pi RT}{M_A}}$$

Реакция двух различных молекул $A + B \xrightarrow{k} \text{продукты}$

Число соударений частиц в единице объёма за единицу времени:

$$Z_{AB} = \pi \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2 N_A^2 c_A c_B \cdot \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$$

Скорость реакции пропорциональна числу активных соударений:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{Z_{AB}^*}{N_A} = \frac{Z_{AB}}{N_A} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$v = \left[\left(\pi \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2 N_A \cdot \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] c_A c_B = k c_A c_B$$

Выражение для константы скорости в форме уравнения Аррениуса:

$$k = \left[\pi \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2 N_A \cdot \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \right] \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса:

$$A = \pi \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2 N_A \cdot \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} = \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2 N_A \cdot \sqrt{\frac{8\pi RT}{M_{12}}}$$

Различие значений множителя A , теоретически вычисленного ($A_{\text{теор}}$) и полученного в эксперименте ($A_{\text{эксп}}$), связывают с особенностями пространственной конфигурации частиц в момент элементарного акта и выражают стерическим фактором (стерическим множителем) P :

$$P = \frac{A_{\text{эксп}}}{A_{\text{теор}}}$$

Стерический фактор $P < 1$ указывает на то, что не каждое активное соударение приводит к реакции. В этом случае для реакции может быть необходима определённая взаимная ориентация частиц реагентов.

Стерический фактор $P \gg 1$ может указывать на принципиальные неточности в понимании процесса. Например, в ситуации, когда рассматриваемая реакция является не простой, а цепной. Если стерический фактор известен, то его включают как сомножитель в выражения скорости, константы скорости и предэкспоненциального множителя реакции.

Энергию активации E в выражениях ТАС иногда сопоставляют с «аррениусовской» энергией активации E_A , рассчитываемой по уравнению

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

Уравнение связи двух названных энергий можно получить, дифференцируя по температуре выражения логарифма константы скорости по ТАС. Результат будет зависеть от того, с какой степенью точности учитывается зависимость $A = f(T)$. Если газокинетические диаметры молекул считать постоянными, то $A \sim \sqrt{T}$ и выражение связи E_A и E имеет вид:

$$E_A = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = E + \frac{1}{2} RT$$

Разность $E_A - E$ в интервале температур 300 – 800 К составляет от 1,2 до 3,3 кДж/моль, поэтому для реакций с энергией активации более 100 кДж/моль различием E_A и E обычно пренебрегают.

7.2 Теория переходного состояния (ТПС)

Теория даёт возможность оценить параметры уравнения Аррениуса элементарной реакции на основе представления о переходном состоянии (об активированном комплексе).

Координата реакции – совокупность последовательных изменений межатомных расстояний и валентных углов в ходе элементарного акта.

Переходное состояние (активированный комплекс, АК) – состояние с наибольшей потенциальной энергией при движении системы реагирующих частиц вдоль координаты реакции. Все величины, относящиеся к переходному состоянию (АК), далее помечены символом “‡”.

Активация – образование активированного комплекса из частиц реагентов. Изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в процессе активации называются соответственно *энтальпией активации* ($\Delta H^\ddagger$), *энтропией активации* ($\Delta S^\ddagger$) и *энергией Гиббса активации* ($\Delta G^\ddagger$).

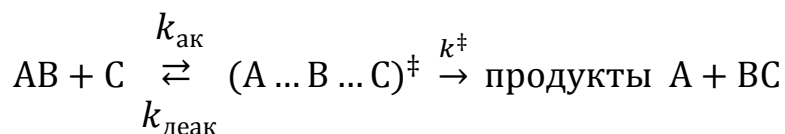
Деактивация – распад активированного комплекса на частицы реагентов (процесс, обратный активации).

Мономолекулярный распад активированного комплекса – образование продуктов реакции из АК.

Основные положения ТПС

(на примере бимолекулярной реакции $AB + C = A + BC$)

1. Схема элементарного акта химического взаимодействия по ТПС:



где $k_{\text{ак}}$ – константа скорости активации, $k_{\text{деак}}$ – константа скорости деактивации, $k^{\ddagger}$ – константа скорости мономолекулярного распада АК.

2. Активация и деактивация – быстрые процессы, лимитирующая стадия – превращение активированного комплекса $(A \dots B \dots C)^{\ddagger}$ в продукты.

3. Значение $k^{\ddagger}$ не зависит от природы реакции, а определяется только температурой (k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка):

$$k^{\ddagger} = \frac{k_B T}{h} = \frac{RT}{N_A h}$$

4. Активированный комплекс находится в квазиравновесии с частицами реагентов, вводится безразмерная константа квазиравновесия $K_c^{\ddagger}$, выраженной через концентрации АК и реагентов (c^0 – концентрация в стандартном состоянии, x – молекулярность, в данном примере $x = 2$):

$$\frac{K_c^{\ddagger}}{(c^0)^{x-1}} = \frac{K_c^{\ddagger}}{c^0} = \frac{[A \dots B \dots C]}{[AB][C]}$$

Основное уравнение ТПС для константы скорости k элементарной реакции:

$$k = \kappa \cdot k^{\ddagger} \cdot \frac{K_c^{\ddagger}}{(c^0)^{x-1}} = \kappa \frac{RT}{N_A h} \cdot \frac{K_c^{\ddagger}}{(c^0)^{x-1}}$$

где κ – трансмиссионный коэффициент – поправочный множитель (в учебных расчётах обычно принимается равным 1).

Уравнения ТПС для реакций в идеальной газовой фазе могут быть получены после подстановки константы квазиравновесия по формуле её связи с термодинамической константой равновесия $K_p^{\ddagger}$:

$$K_c^{\ddagger} = K_p^{\ddagger} \cdot \left(\frac{c^0 \tilde{R} T}{p^0} \right)^{x-1} = K_p^{\ddagger} \cdot (\tilde{R} T)^{x-1}$$

где x – молекулярность реакции, $\tilde{R}$ – универсальная газовая постоянная,

выраженная в единицах, включающих единицы давления, в которых давление стандартного состояния p° равно 1 ($\tilde{R} = 0,08206 \frac{\text{дм}^3 \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, если $p^\circ = 1 \text{ атм}$ и $\tilde{R} = 0,08314 \frac{\text{дм}^3 \cdot \text{бар}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, если $p^\circ = 1 \text{ бар}$). Равные единицы c° и p° в последующих формулах обычно опускают.

Преобразуем выражение для $K_c^\ddagger$, подставив в него $K_p^\ddagger$ в виде

$$K_p^\ddagger = \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$$

$$K_c^\ddagger = (\tilde{R}T)^{x-1} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$$

где $\Delta G^\ddagger$ – энергия Гиббса активации, $\Delta H^\ddagger$ – энтальпия активации, $\Delta S^\ddagger$ – энтропия активации²⁵, E_A – энергия активации.

В результате преобразования основного уравнения ТПС для реакции в идеальной газовой смеси можно получить:

$$k = \kappa \frac{RT}{N_A h} (\tilde{R}T)^{x-1} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} + x\right) \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

$$A = \kappa \frac{RT}{N_A h} (\tilde{R}T)^{x-1} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} + x\right)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_A - xRT$$

Более простые преобразования позволяют получить уравнения ТПС для реакций в идеальном жидком растворе (обозначения те же):

$$K_c^\ddagger = \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)$$

$$k = \kappa \frac{RT}{N_A h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) = \kappa \frac{RT}{N_A h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} + 1\right) \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

$$A = \kappa \frac{RT}{N_A h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} + 1\right)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_A - RT$$

²⁵ Здесь и далее символ стандартного состояния « $^\circ$ » при записи термодинамических функций активации $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ опущен.

7.3 Применение ТПС для описания ионных реакций в разбавленных жидких растворах

Первое уравнение Бренстеда–Бьеррума, исходная форма для константы скорости k ионных реакций в жидких растворах:

$$k = k_0 \frac{\prod \gamma_i}{\gamma^\ddagger}$$

где k_0 – константа скорости реакции при единичных коэффициентах активности (в предельно разбавленном растворе), $\prod \gamma_i$ – произведение коэффициентов активности реагентов, $\gamma^\ddagger$ – коэффициент активности активированного комплекса.

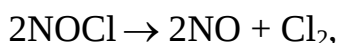
Второе уравнение Бренстеда–Бьеррума для константы скорости ион-ионной реакции $A^{z_A} + B^{z_B} \rightarrow \text{продукты}$ в сильно разбавленных растворах:

$$\lg k = \lg k_0 + 2Az_A z_B \sqrt{I}$$

где I – ионная сила раствора, k_0 – константа скорости реакции при $I = 0$, A – параметр первого приближения Дебая–Хюккеля для коэффициентов активности (при 25 °С для водных растворов $A = 0,511$). Видно, что с увеличением ионной силы раствора константа скорости реакции между ионами одного знака возрастает, а для реакции между ионами разных знаков – снижается. Уравнение применимо в том же интервале значений ионной силы, что и первое приближение Дебая–Хюккеля (для реакций при 25 °С в водных растворах – при $I \leq 0,01$ моль/кг).

Примеры решения задач

Задача 1. Хлорид нитрозила NOCl разлагается в газовой фазе при температуре 529 К по реакции второго порядка



которую в данных условиях можно считать практически односторонней. При данной температуре и начальном давлении NOCl, равном 1 атм, в 1 см³ газа за 1 с разлагается $1,19 \cdot 10^{-6}$ моль NOCl. Энергия активации данной реакции 109 кДж/моль. Параметры уравнения Сесерленда для

NOCl составляют $d_{\infty} = 3,49 \text{ \AA} = 3,49 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $C = 500 \text{ К}$. Вычислите скорость разложения NOCl по теории активных соударений и сравните её с наблюдаемой экспериментально, рассчитайте стерический фактор P .

Решение. Как видно по условию, данная реакция происходит при активных соударениях одинаковых частиц, следовательно, она относится к типу $2A \rightarrow \text{продукты}$. По теории активных соударений скорость превращения NOCl в данной реакции связана с числом активных соударений в единице объёма за единицу времени:

$$-\frac{dc_{\text{NOCl}}}{dt} = \frac{2Z_{AA}^*}{N_A} = \frac{2Z_{AA}}{N_A} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Множитель «2» в числителе появился из-за того, что при каждом активном соударении теоретически распадаются 2 молекулы NOCl. Таким образом, задача сводится к расчёту общего числа соударений одинаковых частиц NOCl в единице объёма за единицу времени:

$$Z_{AA} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 N_A^2 c_A^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_A}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi (d \cdot N_A \cdot c_A)^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_A}}$$

Для большей наглядности выполним данный расчёт по шагам, чтобы увидеть и осмыслить результат каждого действия.

Газокинетический диаметр молекулы рассчитаем по формуле Сезерленда:

$$d = d_{\infty} \cdot \sqrt{1 + \frac{C}{T}} = 3,49 \text{ \AA} \cdot \sqrt{1 + \frac{500}{529}} = 4,87 \text{ \AA} = 4,87 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Среднеарифметическая скорость движения молекул:

$$\sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_A}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,314 \cdot 529}{3,1415 \cdot 65,5 \cdot 10^{-3}}} = 414 \text{ м/с}$$

Концентрация NOCl по уравнению состояния идеального газа:

$$c_A = \frac{p}{RT} = \frac{101325}{8,314 \cdot 529} = 23,0 \text{ моль/м}^3$$

Число соударений одинаковых частиц в 1 м^3 газа за 1 с :

$$Z_{AA} = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot 3,1415 \cdot (4,87 \cdot 10^{-10} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 23,0)^2 \cdot 414 = 4,18 \cdot 10^{34}$$

И, наконец, теоретическая скорость разложения NOCl:

$$\left(-\frac{dc_{\text{NOCl}}}{dt}\right)_{\text{теор}} = \frac{2 \cdot 4,18 \cdot 10^{34}}{6,022 \cdot 10^{23}} \exp\left(-\frac{109 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 529}\right) = 2,39 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}$$

В эксперименте по условию задачи скорость разложения NOCl:

$$\left(-\frac{dc_{\text{NOCl}}}{dt}\right)_{\text{эксп}} = 1,19 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}} = 1,19 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}$$

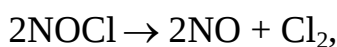
Стерический фактор:

$$P = \frac{1,19}{2,39} = 0,498 \approx 0,5$$

Стерический фактор, меньший 1, указывает на то, что не каждое активное соударение приводит к реакции. В данном случае реакцией завершается каждое второе активное соударение. Это означает, что для протекания элементарного акта реакции в момент столкновения частиц, кроме наличия достаточной энергии, требуется определённая взаимная ориентация частиц реагента в пространстве.

Ответ: 2,39 моль/(м³ · с); 0,5.

Задача 2. Используя теорию активных соударений, вычислите предэкспоненциальный множитель и константу скорости реакции



протекающей в газовой фазе при температуре 529 К, если энергия активации реакции 109 кДж/моль, газокинетический диаметр молекулы 4,87 Å, а стерический фактор равен 0,498.

Решение. Вычислим предэкспоненциальный множитель реакции по теории активных соударений:

$$A = P \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 N_A \cdot \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_A}}$$

Предварительно найдём среднеарифметическую скорость молекул:

$$\sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_A}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,314 \cdot 529}{3,1415 \cdot 65,5 \cdot 10^{-3}}} = 414 \text{ м/с}$$

$$A = 0,498 \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot 3,1415 \cdot (4,87 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 414 =$$

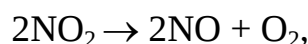
$$= 6,53 \cdot 10^7 \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}) = 6,53 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$$

Константу скорости реакции вычислим по уравнению Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} = 6,53 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{109 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 529}\right) = 1,13 \cdot 10^3 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$$

Ответ: $A = 6,53 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}); k = 1,13 \cdot 10^3 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$

Задача 3. Рассчитайте стерический фактор бимолекулярной реакции



если найденные экспериментально константы скорости данной реакции при температурах 625 К и 675 К составляют соответственно $3,65 \cdot 10^3$ и $1,82 \cdot 10^4 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Газокинетический диаметр молекулы NO_2 примите постоянным и равным 3,8 Å.

Решение. Теория активных соударений не позволяет рассчитать стерический фактор без использования экспериментальных данных. Тем не менее, подобная задача может быть решена полуэмпирически, если известно хотя бы два значения константы скорости реакции.

Запишем уравнение Аррениуса для логарифма отношения констант скорости реакции при двух температурах T_1 и T_2 :

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = -\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Из этого уравнения выразим энергию активации и рассчитаем её:

$$E_A = \frac{-R \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{-8,314 \cdot \ln \frac{1,82 \cdot 10^4}{3,65 \cdot 10^3}}{\frac{1}{675} - \frac{1}{625}} = 112,7 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$$

Найдём опытное значение предэкспоненциального множителя

$$\ln A_{\text{эксп}} = \ln k_{T_1} + \frac{E_A}{RT_1} = \ln(3,65 \cdot 10^3) + \frac{112,7 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 625} = 29,89$$

$$A_{\text{эксп}} = e^{29,89} = 9,57 \cdot 10^{12} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$$

Найдём предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса по теории активных соударений ($A_{\text{теор}}$):

$$A_{\text{теор}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 N_A \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}}$$

Вычислим значение $A_{\text{теор}}$ для средней температуры интервала $\bar{T} = 0,5(T_1 + T_2) = 650 \text{ К}$ и сравним его с $A_{\text{эксп}}$, найденным по данным о константах скорости. При температуре $\bar{T} = 650 \text{ К}$

$$\sqrt{\frac{8R\bar{T}}{\pi M_A}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,314 \cdot 650}{3,1415 \cdot 46 \cdot 10^{-3}}} = 547 \text{ м/с}$$

$$\begin{aligned} A_{\text{теор}} &= \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot 3,1415 \cdot (3,8 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 547 = \\ &= 1,06 \cdot 10^8 \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}) = 1,06 \cdot 10^{14} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}) \end{aligned}$$

Стерический фактор данной реакции

$$P = \frac{A_{\text{эксп}}}{A_{\text{теор}}} = \frac{9,57 \cdot 10^{12}}{1,06 \cdot 10^{14}} = 0,09$$

Ответ: $P = 0,09$.

Задача 4. Константа скорости некоторой реакции при температуре 600 К равна $2,65 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, энергия активации реакции равна 135,5 кДж/моль, а фактор соударений, рассчитанный из данных о свойствах реагентов, составляет $4,21 \cdot 10^{10} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Вычислите стерический множитель реакции P .

Решение. Фактором соударений Z_0 часто называют²⁶ значение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса, составленном по

²⁶ В решении задачи дано определение фактора соударений в соответствии с [1]. В то же время, выражение фактора соударений в [9, с. 129] не включает множитель $\sqrt{T}$.

теории активных соударений без учёта стерического множителя P . Но для согласования теории с данными экспериментов введём стерический множитель P в это уравнение:

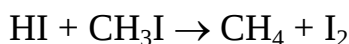
$$k = P \cdot Z_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

и вычислим стерический множитель реакции P :

$$P = \frac{k}{Z_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)} = \frac{2.65 \cdot 10^{-3}}{4,21 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{135,5 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 600}\right)} = 0,039$$

Ответ: $P = 0,039$.

Задача 5. При температуре 700 К и постоянном объёме протекает химическая реакция в газовой фазе:



Используя теорию активных соударений, вычислите предэкспоненциальный множитель $A_{\text{теор}}$ в уравнении Аррениуса данной реакции и сравните его со справочным значением $A_{\text{эксп}}$ [6, табл. 131, с. 205]. Газо-кинетический диаметр молекулы CH_3I примите равным 5,4 Å.

Решение. Бимолекулярная реакция типа $A + B \rightarrow \text{продукты}$ может быть описана теорией активных соударений. При этом в расчёте сечения соударения следует использовать средний кинетический диаметр, а в расчёте средней скорости молекул – приведённую массу молекулы μ . Выражение предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса в данном случае имеет вид:

$$A_{\text{теор}} = \pi \left(\frac{d_{\text{HI}} + d_{\text{CH}_3\text{I}}}{2} \right)^2 N_A \cdot \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$$

Для расчёта кинетического диаметра HI в [6, табл. 129, с. 203] имеются параметры уравнения Сезерленда $d_\infty = 3,55 \text{ Å}$, $C = 390 \text{ К}$, тогда

$$d_{\text{HI}} = d_\infty \cdot \sqrt{1 + \frac{C}{T}} = (3,55 \text{ Å}) \cdot \sqrt{1 + \frac{390}{700}} = 4,43 \text{ Å} = 4,43 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Средний арифметический диаметр молекулы:

$$\frac{d_{\text{HI}} + d_{\text{CH}_3\text{I}}}{2} = \frac{4,43 + 5,4}{2} = 4,9 \text{ \AA} = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Приведённую массу молекулы можно вычислить по формуле:

$$\mu = \frac{m_{\text{HI}} m_{\text{CH}_3\text{I}}}{m_{\text{HI}} + m_{\text{CH}_3\text{I}}} = \frac{1}{N_A} \cdot \frac{M_{\text{HI}} M_{\text{CH}_3\text{I}}}{M_{\text{HI}} + M_{\text{CH}_3\text{I}}} = \frac{1}{N_A} \cdot M_{12}$$

где m_{HI} и $m_{\text{CH}_3\text{I}}$ – массы молекул, M_{HI} и $M_{\text{CH}_3\text{I}}$ – молярные массы HI и CH₃I, N_A – число Авогадро, M_{12} – приведённая молярная масса:

$$M_{12} = \frac{M_{\text{HI}} M_{\text{CH}_3\text{I}}}{M_{\text{HI}} + M_{\text{CH}_3\text{I}}} = \frac{128 \cdot 142}{128 + 142} \cdot 10^{-3} = 67,3 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$$

Найдём среднюю скорость движения молекул:

$$\sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} = \sqrt{\frac{8k_B N_A T}{\pi M_{12}}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{12}}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,314 \cdot 700}{3,14 \cdot 67,3 \cdot 10^{-3}}} = 469 \text{ м/с}$$

Вычислим значение $A_{\text{теор}}$ при 700 К:

$$A_{\text{теор}} = \pi \left(\frac{d_{\text{HI}} + d_{\text{CH}_3\text{I}}}{2} \right)^2 N_A \cdot \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} =$$

$$= 3,14 \cdot (4,9 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 469 = 2,1 \cdot 10^8 \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$$

В справочнике [6, табл. 131, с. 205] для данной реакции приведено значение $A_{\text{эксп}} = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}) = 2 \cdot 10^8 \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

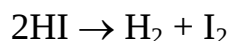
Стерический фактор данной реакции близок к 1:

$$P = \frac{A_{\text{эксп}}}{A_{\text{теор}}} = \frac{2 \cdot 10^8}{2,1 \cdot 10^8} = 0,95 \approx 1$$

Следовательно, при всех сделанных допущениях кинетика данной реакции очень хорошо описывается теорией активных соударений.

Ответ: $A_{\text{теор}} = 2,1 \cdot 10^8 \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, $P \approx 1$.

Задача 6. Для реакции разложения HI в газовой фазе



в справочнике [6, табл. 131, с. 205] приведены параметры уравнения Аррениуса: $A = 9,2 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, $E = 186,4 \text{ кДж/моль}$. Вычислите

долю активных соударений, а также стерический фактор реакции при температуре 700 К. Газокинетический диаметр НІ по данным [6, табл. 129, с. 203] при 700 К равен 4,43 Å (его расчёт см. в решении задачи 5).

Решение. Доля активных соударений молекул

$$\frac{Z_{AA}^*}{Z_{AA}} = \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{186,4 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 700}\right) = 1,2 \cdot 10^{-14}$$

Это означает, что для реакции с данной энергией активации при температуре 700 К активные соударения составляют очень малую часть общего числа соударений.

Для расчёта стерического фактора реакции вычислим предэкспоненциальный множитель $A_{\text{теор}}$ по теории активных соударений, предварительно упростив выражение:

$$A_{\text{теор}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 N_A \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}} = 2d^2 N_A \cdot \sqrt{\frac{\pi RT}{M_A}}$$

$$A_{\text{теор}} = 2 \cdot (4,43 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot \sqrt{\frac{3,14 \cdot 8,314 \cdot 700}{128 \cdot 10^{-3}}} =$$

$$= 8,93 \cdot 10^7 \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}) = 8,93 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$$

Стерический фактор данной реакции близок к 1:

$$P = \frac{A_{\text{эксп}}}{A_{\text{теор}}} = \frac{9,2 \cdot 10^{13}}{8,93 \cdot 10^{13}} = 1,03 \approx 1$$

Следовательно, при всех сделанных допущениях кинетика газовой фазной реакции разложения НІ очень хорошо описывается ТАС.

Ответ: доля активных соударений $1,2 \cdot 10^{-14}$, $P \approx 1$.

Задача 7. Используя представления теории переходного состояния, вычислите предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для мономолекулярной реакции разложения вещества в газовой фазе при температуре 300 К, если энтропия активации равна нулю.

Решение. Активированный комплекс в мономолекулярной реакции разложения вещества часто представляет собой возбуждённую исходную

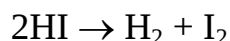
молекулу. Это означает, что энтропия активации в этом случае невелика и в оценочном расчёте может быть принята равной нулю ($\Delta S^\ddagger = 0$). В таком случае расчёт предэкспоненциального множителя для мономолекулярной ($x = 1$) реакции в газовой фазе существенно упрощается:

$$A = \kappa \cdot \frac{RT}{N_A h} \cdot (\tilde{R}T)^{x-1} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} + x\right) = \kappa \cdot \frac{RT}{N_A h} \cdot e$$

$$A = 1 \cdot \frac{8,314 \cdot 300}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,62 \cdot 10^{-34}} \cdot 2,718 = 1,7 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$$

Ответ: $A = 1,7 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Задача 8. Для реакции разложения HI в газовой фазе



в справочнике [6, табл. 131, с. 205] приведены параметры уравнения Аррениуса: $A = 9,2 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, $E = 186,4 \text{ кДж/моль}$. Вычислите энтропию активации, энтальпию активации и энергию Гиббса активации данной реакции, протекающей при температуре $T = 700 \text{ К}$. Трансмиссионный множитель κ считайте равным 1.

Решение. По теории переходного состояния для предэкспоненциального множителя A бимолекулярной ($x = 2$) газофазной реакции можем записать:

$$A = \kappa \cdot \frac{RT}{N_A h} \cdot (\tilde{R}T)^{x-1} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} + x\right) = \kappa \cdot \frac{RT}{N_A h} \cdot \tilde{R}T \cdot e^2 \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$$

Для расчёта энтропии активации предварительно преобразуем значение A в $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ с тем, чтобы дм^3 в единицах A и $\tilde{R}$ далее можно было сократить: $A = 9,2 \cdot 10^{10} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

Рассчитаем экспоненту, выразив её из предыдущего уравнения:

$$\exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) = A \cdot \left(\kappa \cdot \frac{RT}{N_A h} \cdot \tilde{R}T \cdot e^2\right)^{-1} =$$

$$= 9,2 \cdot 10^{10} \cdot \left(1 \cdot \frac{8,314 \cdot 700^2 \cdot 0,082 \cdot 2,718^2}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,62 \cdot 10^{-34}}\right)^{-1} = 1,49 \cdot 10^{-5}$$

Отметим, что полученное значение существенно меньше 1 при том,

что стерический фактор, найденный в задаче 6, практически равен 1.

Энтропия активации:

$$\Delta S^\ddagger = R \ln \left[\exp \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \right] = 8,314 \cdot \ln(1,49 \cdot 10^{-5}) = -92,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Полученный результат для бимолекулярной реакции представляется вполне естественным (в стадии активации исчезает 1 моль газа).

Энтальпия активации:

$$\Delta H^\ddagger = E - xRT = 186,4 \cdot 10^3 - 2 \cdot 8,314 \cdot 700 = 174,8 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$$

Энергия Гиббса активации:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger = 174,8 \cdot 10^3 - 700 \cdot (-92,4) = 239 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$$

Ответ: $\Delta S^\ddagger = -92,4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, $\Delta H^\ddagger = 174,8 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$,
 $\Delta G^\ddagger = 239 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$.

Задача 9. Зависимость константы скорости k (с^{-1}) от температуры T (К) для некоторой мономолекулярной газовой реакции выражается уравнением:

$$k = 2,05 \cdot 10^{13} e^{-\frac{8681}{T}}$$

Рассчитайте энергию активации, энтальпию и энтропию активации этой реакции, протекающей при температуре 303 К.

Решение: Сопоставим уравнение из условия задачи с уравнением Аррениуса

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

и найдём предэкспоненциальный множитель A и энергию активации E_A :

$$A = 2,05 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$$

$$E_A = 8681 \cdot 8,314 = 72,2 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = 72,2 \text{ кДж/моль}$$

Из уравнения теории активированного комплекса, связывающего энергию активации и энтальпию активации реакции в идеальной газовой смеси, вычислим энтальпию активации:

$$\Delta H^\ddagger = E_A - xRT = 72,2 \cdot 10^3 - 1 \cdot 8,314 \cdot 303 = 69,7 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$$

Энтропию активации найдём по заданному в условии задачи значению предэкспоненциального множителя, зная его выражение по ТАК для мономолекулярной ($x = 1$) газофазной реакции:

$$A = \kappa \cdot \frac{RT}{N_A h} \cdot (\tilde{R}T)^{x-1} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} + x\right) = \kappa \cdot \frac{RT}{N_A h} \cdot e^1 \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$$

Далее рассчитаем экспоненту

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) &= A \cdot \left(\kappa \cdot \frac{RT}{N_A h} \cdot e^1\right)^{-1} = \\ &= 2,05 \cdot 10^{13} \cdot \left(1 \cdot \frac{8,314 \cdot 303 \cdot 2,718}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,62 \cdot 10^{-34}}\right)^{-1} = 1,19 \end{aligned}$$

Энтропия активации:

$$\Delta S^\ddagger = R \ln \left[\exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \right] = 8,314 \cdot \ln(1,19) = 1,45 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Ответ: $E_A = 72,2$ кДж/моль; $\Delta H^\ddagger = 69,7$ кДж/моль;

$$\Delta S^\ddagger = 1,45 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Задача 10. Зависимость константы скорости k (с^{-1}) от температуры T (К) для односторонней гомогенной реакции разложения фосфина PH_3 в газовой фазе $4\text{PH}_3 \rightarrow \text{P}_4 + 6\text{H}_2$ выражается уравнением:

$$\lg k = -\frac{18963}{T} + 2 \lg T + 12,13$$

Выведите уравнение температурной зависимости энергии активации реакции, рассчитайте энергию активации и энтальпию активации данной реакции при температуре 627°C .

Решение: На первый порядок данной реакции указывает размерность константы скорости (время^{-1}). По виду уравнения реакции можно сделать вывод, что оно не отражает механизм реакции и данная реакция, вероятно, не является простой. Дело в том, что одновременные столкновения четырёх молекул в газовой фазе происходят крайне редко и поэтому механизмы четырёхмолекулярных реакций в кинетике не рассматривают. Следовательно, константа скорости, уравнение для которой приведено в

условии задачи, является эффективной, полученной методами формальной кинетики. Поэтому эффективными будут и параметры активации, определяемые по этому уравнению. Найдём их по условию задачи.

Эффективную энергию активации реакции вычислим, используя уравнение:

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

Перейдём к натуральному логарифму константы скорости реакции:

$$\ln k = (\lg k) \cdot \ln 10 = -\frac{43664}{T} + 2 \ln T + 27,93$$

и получим уравнение температурной зависимости энергии активации:

$$E_A = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \left[\frac{43664}{T^2} + \frac{2}{T} \right] = 43664 \cdot R + 2 \cdot RT$$

затем рассчитаем значение E_A при температуре $T = 627 + 273 = 900$ К:

$$E_A = 43664 \cdot 8,314 + 2 \cdot 8,314 \cdot 900 = 378 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$$

Далее найдём энтальпию активации, считая реакцию мономолекулярной ($x = 1$):

$$\Delta H^\ddagger = E_A - xRT = 378 \cdot 10^3 - 8,314 \cdot 900 = 371 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$$

Отметим, что для гомогенных реакций с энергией активации более 300 кДж/моль различие энергии активации и энтальпии активации (в данном случае около 2 %) обычно находится в пределах погрешности эксперимента.

Ответ: $E_A = 378,0$ кДж/моль; $\Delta H^\ddagger = 370,5$ кДж/моль.

Задача 11. Вычислите, во сколько раз изменится константа скорости реакции между ионами $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$ и OH^- , происходящей в водном растворе при температуре 25 °С, если ионную силу раствора увеличить от $I_1 = 0,003$ моль/кг до $I_2 = 0,009$ моль/кг. Изобразите график зависимости логарифма константы скорости реакции от корня квадратного из ионной силы раствора.

Решение: Ионная сила раствора находится в пределах применимости первого приближения теории Дебая–Хюккеля для водных растворов при 25 °С ($I \leq 0,01$ моль/кг). Поэтому для решения задачи можно записать второе уравнение Бренстеда–Бьеррума для двух значений ионной силы:

$$\lg k_1 = \lg k_0 + 2Az_A z_B \sqrt{I_1}$$

$$\lg k_2 = \lg k_0 + 2Az_A z_B \sqrt{I_2}$$

Вычитая первое уравнение из второго, получим:

$$\lg k_2 - \lg k_1 = \lg \frac{k_2}{k_1} = 2Az_A z_B \sqrt{I_2} - 2Az_A z_B \sqrt{I_1} = 2Az_A z_B (\sqrt{I_2} - \sqrt{I_1})$$

Учитывая, что в данном случае $z_A = +2$, $z_B = -1$, запишем

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = 2 \cdot 0,511 \cdot 2 \cdot (-1) \cdot (\sqrt{0,009} - \sqrt{0,003}) = -0,082$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 10^{-0,082} = 0,83$$

Это означает, что при заданном увеличении ионной силы раствора константа скорости реакции между ионами уменьшится в $1/0,83 = 1,2$ раза.

Для построения графика зависимости логарифма константы скорости k от корня квадратного из ионной силы преобразуем второе уравнение Бренстеда–Бьеррума к следующему виду:

$$\lg k - \lg k_0 = \lg \frac{k}{k_0} = 2Az_A z_B \sqrt{I}$$

На графике этому уравнению отвечает прямая, исходящая из начала координат (рис. 7.1).

Если учесть, что для водных растворов при 25 °С значение $2A$ равно $2 \cdot 0,511 = 1,022 \approx 1$, то угловой коэффициент этой прямой будет близок к $z_A z_B \approx 2 \cdot (-1) = -2$. Две точки на прямой поставлены при значениях ионной силы I_1 и I_2 , заданных в условии задачи, им соответствуют $\sqrt{I_1} = 0,055$ (моль/кг)^{0,5} и $\sqrt{I_2} = 0,095$ (моль/кг)^{0,5}.

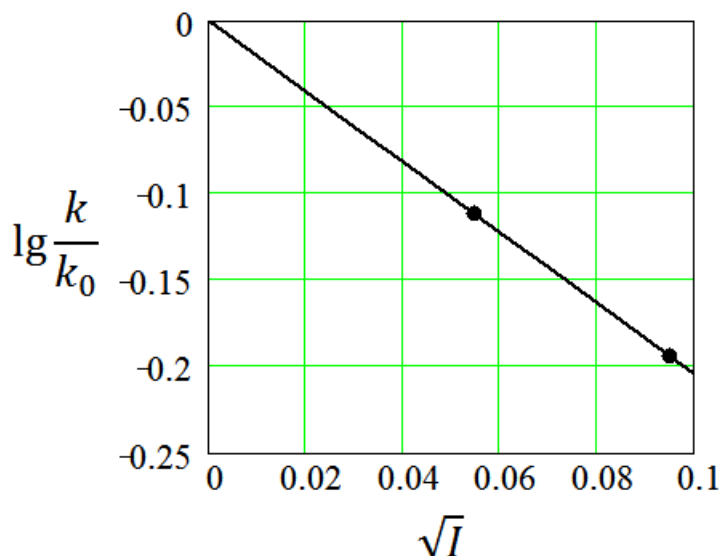


Рис. 7.1. Зависимость логарифма константы скорости реакции от корня квадратного из ионной силы раствора

По второму уравнению Бренстеда–Бьеррума видно, что для реакций между ионами разных знаков (как и в данном примере) константа скорости снижается с ростом ионной силы, так как произведение зарядовых чисел $z_A z_B$ ионов в этом случае отрицательно. Если же речь идёт о реакции между ионами одного знака, то произведение $z_A z_B$ положительно и константа скорости реакции возрастает с увеличением ионной силы раствора.

Ответ: константа скорости уменьшится в 1,2 раза.

Задачи для самостоятельного решения

1. Термическое разложение диоксида азота в газовой фазе является бимолекулярной реакцией: $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$. При температуре 597 К константа скорости реакции равна $1,32 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Стерический фактор реакции равен 0,093. Используя теорию активных соударений, вычислите энергию активации реакции, считая газокинетический диаметр NO_2 равным $3,8 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. (Ответ: 113 кДж/моль).
2. Разложение иодида водорода в газовой фазе $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ является бимолекулярной реакцией с энергией активации 186,4 кДж/моль. Вычислите константу скорости реакции при температуре 566 К по

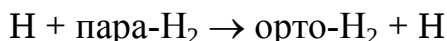
уравнению теории активных соударений. Газокинетический диаметр молекулы HI при указанной температуре найдите по данным справочника [6, табл. 129, с. 203]. Оцените стерический фактор реакции, если найденная экспериментально константа скорости реакции при данной температуре равна $5,76 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. (Ответ: $5,46 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$; 1,06).

3. Экспериментальная константа скорости некоторой реакции при температуре 600 К равна $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, энергия активации реакции 150,5 кДж/моль. Фактор соударений (предэкспоненциальный множитель по теории активных соударений), рассчитанный при указанной температуре, равен $3,2 \cdot 10^{10} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Определите стерический фактор реакции P . (Ответ: 0,18).
4. Предэкспоненциальный множитель мономолекулярного разложения уксусноэтилового эфира в газовой фазе при 200 °С равен $3,2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Вычислите энтропию активации названной реакции (трансмиссионный коэффициент равен 1). (Ответ: $-17,7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).
5. Для реакции $\text{CH}_2(\text{COOH})_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ найденные опытным путём константы скорости при температурах 153 °С и 133 °С оказались равными соответственно $1,08 \cdot 10^{-3}$ и $1,60 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте энтальпию активации и энтропию активации этой реакции, протекающей при температуре 143 °С. (Ответ: $134 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $9,49 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).
6. Константа скорости некоторой мономолекулярной газофазной реакции при температуре 473 К равна $62,8 \text{ с}^{-1}$, а её предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равен $3,46 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте энтальпию активации и энтропию активации реакции для данных условий. (Ответ: $102 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $2,12 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).
7. Для реакции разложения оксида азота $2\text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2$ константы скорости при температурах 1620 К и 1572 К равны соответственно 0,030 и 0,0108 $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Рассчитайте энтальпию активации и энтропию активации реакции при температуре 1600 К. (Ответ: $424 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $-67,0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).

8. Для реакции разложения оксида азота $2\text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2$ константы скорости при температурах 1620 и 1572 К соответственно равны 0,030 и 0,0108 $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Рассчитайте стерический фактор реакции при температуре 1600 К. Газокинетический диаметр молекулы NO при указанной температуре найдите по данным справочника [6, табл. 129, с. 203]. (Ответ: 70).
9. Предэкспоненциальный множитель реакции термического разложения озона $2\text{O}_{3(\text{г})} \rightarrow 3\text{O}_{2(\text{г})}$ равен $6,3 \cdot 10^{15} \text{ дм}^3 / (\text{моль} \cdot \text{с})$, опытная энергия активации составляет 118 кДж/моль (источник: [10]). Для реакции, протекающей при температуре 400 К, вычислите энтропию активации, а также энтальпию и энергию Гиббса активации. (Ответ: 9,4 Дж/(моль·К); 111 кДж/моль; 108 кДж/моль).
10. Предэкспоненциальный множитель реакции термического разложения озона $2\text{O}_{3(\text{г})} \rightarrow 3\text{O}_{2(\text{г})}$ равен $6,3 \cdot 10^{15} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (источник: [10]). Вычислите стерический фактор данной реакции при температуре 400 К. Газокинетический диаметр молекулы озона примите равным 4 Å. В чём возможная причина появления такого стерического фактора? (Ответ: $7 \cdot 10^4$, реакция не является простой и, вероятно, идёт по цепному механизму).
11. Параметры уравнения Аррениуса для бимолекулярной реакции взаимодействия молекулы озона с атомом кислорода $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$ имеют значения $A = 3,16 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $E_A = 23,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (источник: [11]). Для данной реакции, протекающей в газовой фазе при температуре 400 К, вычислите энтропию активации, а также энтальпию и энергию Гиббса активации. (Ответ: $-92,0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; 17,2 кДж·моль⁻¹; 54,1 кДж·моль⁻¹).
12. Предэкспоненциальный множитель бимолекулярной реакции в газовой фазе $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$ равен $3,16 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (источник: [11]). Оцените стерический фактор реакции при температуре 400 К. Газокинетический диаметр молекулы озона примите равным 4 Å, диаметр атома кислорода найдите по его Ван-дер-Ваальсову радиусу [6, табл. 124, с. 201]. (Ответ: 0,17; в отличие от реакции, рассмотрен-

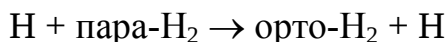
ной в задаче 10, данная реакция, вероятно, является элементарной).

13. Для превращения пара-водорода в орто-водород



предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, найденный в экспериментах $A = 5,4 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (источник [11]). Оцените стерический фактор данной реакции при температуре 500 К, диаметр атома водорода найдите по его Ван-дер-Ваальсову радиусу [6, табл. 124, с. 201], для молекулы водорода используйте газокинетический диаметр [6, табл. 129, с. 203]. (Ответ: 0,12; не каждое активное соударение приводит к реакции, так как процесс протекает преимущественно при атаке атома Н вдоль оси молекулы Н₂, при этом образуется линейный активированный комплекс).

14. Рассчитанный по теории переходного состояния предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для превращения пара-водорода в орто-водород



при температуре 500 К равен $3,49 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, энергия активации данной реакции составляет 34,44 кДж·моль⁻¹ (источник: [11]). Вычислите энтропию активации и энтальпию активации данной реакции. (Ответ: -94,9 Дж·моль⁻¹·К⁻¹; 26,1 кДж·моль⁻¹).

15. Время полуразложения бромэтана в газовой фазе по реакции первого порядка $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$ при 450 °С равно 9 мин 2 с. Оцените энтропию активации этой реакции, если энергия активации равна 218 кДж·моль⁻¹. Трансмиссионный коэффициент примите равным 1. (Ответ: -14,5 Дж·моль⁻¹·К⁻¹).

16. В интервале температур от 383 до 553 К константа скорости k (с⁻¹) реакции разложения пероксида ди-*трет*-бутила в газовой фазе зависит от температуры T (К) в соответствии с уравнением [11]:

$$k = 3,2 \cdot 10^{16} \cdot \exp\left(-\frac{19680}{T}\right)$$

Рассчитайте время полупревращения реагента, а также энтальпию активации и энтропию активации при температуре 190 °С.

(Ответ: 62 с; 160 кДж·моль⁻¹; 59,1 Дж·моль⁻¹·К⁻¹).

17. Реакция рекомбинации двух метильных радикалов в молекулу этана в газовой фазе протекает с нулевой энергией активации. Оцените константу скорости этой реакции при температуре 100 °С по теории активных соударений, считая кинетические диаметры радикала CH_3 и метана совпадающими (см. [6, табл. 129, с. 203]). Вычислите также стерический фактор реакции при указанной температуре, зная экспериментальное значение предэкспоненциального множителя $3,16 \cdot 10^{10} \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (источник: [11]). (Ответ: $1,54 \cdot 10^{11} \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; 0,20).
18. При разложении пропиленоксида в газовой фазе по реакции первого порядка при температуре 327 °С энтальпия и энтропия активации составляют соответственно $237,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $24,4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Вычислите константу скорости названной реакции при данной температуре. (Ответ: $4,76 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$).
19. Изомеризация винилаллилового эфира в аллилацетальдегид в газовой фазе представляет собой реакцию первого порядка, константа скорости которой k (с^{-1}) зависит от температуры T (К) в соответствии с уравнением:

$$k = 5 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{15430}{T}\right)$$

Вычислите энтальпию и энтропию активации, а также время превращения 25 % реагента при температуре 188 °С.

(Ответ: $124 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $-32,9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; 3 мин 18 с).

20. Константа скорости бимолекулярной реакции $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$, протекающей в газовой фазе при температуре 700 К равна $1,36 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Газокинетические диаметры молекул этилена и водорода при данной температуре равны соответственно $4,28 \text{ \AA}$ и $2,56 \text{ \AA}$, стерический множитель реакции равен 0,064. Вычислите энергию активации реакции и долю активных столкновений при указанной температуре. (Ответ: $180,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $3,4 \cdot 10^{-14}$).
21. Константы скорости реакции термического разложения $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$ в газовой фазе при температурах 600 К и 700 К равны соответственно $1,18 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ и $1,20 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Считая приведённые значения точными,

вычислите энтальпию активации и энтропию активации реакции при температуре 650 К. (Ответ: 236 кДж·моль⁻¹; 29,8 Дж·моль⁻¹·К⁻¹).

22. Для реакции димеризации этилена $2\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8$ энергия активации составляет 146,3 кДж/моль, а константа скорости при температуре 357 К равна $1,26 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислите стерический фактор данной реакции по теории активных соударений и энтропию активации по теории переходного состояния. Газокинетический диаметр молекулы этилена при температуре 357 К равен 4,75 Å, трансмиссионный множитель считайте равным единице.
(Ответ: $2,05 \cdot 10^{-3}$; $-128 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).

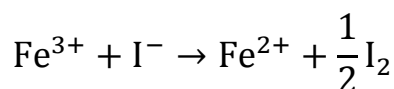
23. Уравнение зависимости константы скорости k ($\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) от температуры T (К) для реакции димеризации бутадиена C_4H_6 в газовой фазе при нормальном давлении имеет следующий вид: $\lg k = 8,362 + 0,5 \lg T - 5070/T$. Вычислите долю активных соударений молекул бутадиена при $T = 573 \text{ К}$ и рассчитайте эффективный кинетический диаметр молекулы C_4H_6 при указанной температуре, считая его постоянным. Стерический фактор реакции равен $1,6 \cdot 10^{-5}$.
(Ответ: $1,4 \cdot 10^{-9}$; 0,74 нм).

24. Для реакции диссоциации димера циклопентадиена в газовой фазе известны параметры уравнения Аррениуса, найденные обработкой экспериментальных данных: $A = 1,3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 146 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Вычислите константу скорости реакции при температуре 127 °С и энтропию активации. Трансмиссионный множитель равен 1.
(Ответ: $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$; $-4,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).

25. Для реакции Меншуткина $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow [(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Br}$, протекающей в бензольном растворе при температуре 298 К, константа скорости равна $1,68 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Рассчитайте стерический фактор данной реакции и объясните его значение, если энергия активации реакции равна 46,9 кДж·моль⁻¹, а плотности триэтиламина и бромэтана при указанной температуре равны соответственно 0,726 и 1,456 г·см⁻³. Учтите, что коэффициент плотности упаковки (доля объёма, занятого сферическими молекулами) при плотнейшей

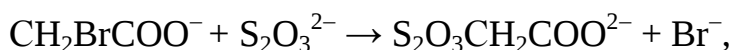
упаковке шаров составляет 74 %. (Ответ: $1,1 \cdot 10^{-12}$; данная реакция относится к классу медленных реакций в растворах, для протекания элементарного акта здесь требуется специальная пространственная ориентация частиц; теория активных соударений была разработана в первую очередь для реакций в газовой фазе и не учитывает так называемый «клеточный эффект» в жидкостях).

26. Для реакции между ионами



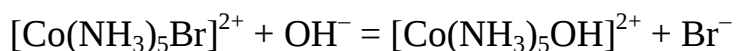
в разбавленном водном растворе при температуре 25 °С вычислите, во сколько раз изменится константа скорости реакции при увеличении ионной силы раствора от $1 \cdot 10^{-4}$ моль/кг до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг. (Ответ: константа скорости реакции уменьшится в 1,9 раз).

27. Определите, во сколько раз изменится константа скорости реакции в водном растворе при 298 К:



если ионную силу раствора увеличить от 0,002 до 0,01 моль/кг. Анионы в растворе получены растворением соответствующих солей калия²⁷. (Ответ: константа скорости реакции увеличится в 1,3 раза).

28. В разбавленном водном растворе при температуре 298 К протекает реакция между ионами:



Вычислите константу скорости k_0 данной реакции (при нулевой ионной силе раствора). Концентрации реагентов: $5 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Cl}_2$ и $1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³ NaOH, константа скорости реакции в данном растворе равна $1,52 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Как изменится скорость реакции, если в раствор дополнительно ввести $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³ NaNO₃? (Ответ: $1,83 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, уменьшится в 1,1 раз).

²⁷ В книге [12, разд. 7.7] при анализе данной реакции отмечено, что она хорошо подчиняется второму уравнению Бренстеда–Бьеррума в случае использования солей с однозарядными катионами K⁺ или Na⁺. В случае использования солей с двухзарядными катионами Mg²⁺ или Ba²⁺ реакция не описывается названным уравнением даже при очень малых концентрациях.

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ 7

Задача 7.1. Для реакции второго порядка, протекающей в идеальной газовой фазе при постоянном объёме (в закрытом реакторе), известны параметры уравнения Аррениуса для константы скорости (табл. 7.1). Используя представления теории активных соударений для данной реакции, протекающей при температуре T_1 вычислите:

- наблюдаемую экспериментально константу скорости (по параметрам уравнения Аррениуса из табл. 7.1);
- предэкспоненциальный множитель по теории активных соударений ($A_{\text{теор}}$), считая стерический фактор равным 1;
- теоретическую константу скорости (с использованием $A_{\text{теор}}$ и энергии активации из табл. 7.1);
- стерический фактор для данной реакции при температуре T_1 .

В интервале температур от $T_1 - 50$ К до $T_1 + 50$ К постройте график температурной зависимости логарифмов теоретической и экспериментально наблюдаемой констант скорости реакции в Аррениусовых координатах (в одном координатном окне), считая теоретический предэкспоненциальный множитель $A_{\text{теор}}$ постоянным и равным вычисленному для температуры T_1 . Газокинетический диаметр молекул вычислите по данным [6, табл. 129, с. 203], кинетические диаметры атомов определите по удвоенным Ван-дер-Ваальсовым радиусам [6, табл. 124, с. 201], для радикалов CH_3 и C_6H_5 используйте газокинетические параметры соответственно метана и бензола. Для NOCl параметры уравнения Сезерленда: $d_\infty = 0,349$ нм, $C = 500$ К. Для других частиц, газокинетические диаметры которых отсутствуют в справочнике, используйте постоянные значения: $d(\text{CH}_3\text{I}) = 0,54$ нм, $d(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}) = 0,61$ нм, $d(\text{NO}_2) = 0,38$ нм, $d(\text{Cl}_2\text{O}) = 0,52$ нм, $d(\text{NOBr}) = 0,55$ нм, $d(\text{O}_3) = 0,40$ нм, $d(\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2) = 0,58$ нм.

Задача 7.2. Для реакции в газовой фазе (табл. 7.1) известны параметры уравнения Аррениуса (табл. 7.1). Используя теорию переходного состояния, вычислите энтропию активации ($\Delta S^\ddagger$), энтальпию активации ($\Delta H^\ddagger$) и энергию Гиббса активации ($\Delta G^\ddagger$) данной реакции, протекающей при температуре T_1 . Трансмиссионный множитель считайте равным единице.

Таблица 7.1

Варианты данных к задачам 7.1 и 7.2

№ вари- анта	Уравнение реакции	A , $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	E , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	T_1 , К
1	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	$9,2 \cdot 10^{13}$	186,4	850
2	$\text{HI} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$	$2 \cdot 10^{14}$	140,0	610
3	$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	$9,4 \cdot 10^{12}$	112,6	540
4	$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$4 \cdot 10^{13}$	180,5	810
5	$2\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$1,56 \cdot 10^{14}$	92,05	320
6	$\text{HI} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{I}_2$	$4,9 \cdot 10^{13}$	125	553
7	$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$	$1,7 \cdot 10^{13}$	109	490
8	$\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}$	$4 \cdot 10^{12}$	85,0	440
9	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	$1,6 \cdot 10^{14}$	165,5	730
10	$2\text{NOBr} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Br}_2$	$4,2 \cdot 10^{13}$	58,1	350
11	$\text{I} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HI} + \text{H}$	$2,51 \cdot 10^{14}$	143	620
12	$2\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \rightarrow (\text{C}_4\text{H}_6)_2$	$7,82 \cdot 10^9$	98,29	577
13	$2\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8$	$3,2 \cdot 10^{11}$	146,3	520
14	$\text{Br} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HBr} + \text{CH}_3$	$5 \cdot 10^{13}$	76,6	360
15	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7$	$2,5 \cdot 10^{11}$	29,3	350
16	$2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$1,02 \cdot 10^{16}$	450,6	1680
17	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$2,00 \cdot 10^{12}$	26,4	315
18	$\text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$	$4,0 \cdot 10^{11}$	46,4	360
19	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$	$3,2 \cdot 10^{11}$	45,2	305
20	$\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$	$3,16 \cdot 10^{13}$	23,9	273
21	$\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_5$	$1,4 \cdot 10^{10}$	38,5	307
22	$\text{NO}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{I}$	$2,7 \cdot 10^{10}$	27,0	325
23	$\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$	$6,31 \cdot 10^{13}$	76,2	325
24	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3$	$2 \cdot 10^{11}$	75,4	430
25	$\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$	$2,5 \cdot 10^{13}$	16,3	330
26	$\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$	$3,2 \cdot 10^{10}$	27,6	298
27	$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$	$7,94 \cdot 10^{13}$	23,0	305
28	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	$3,2 \cdot 10^{12}$	28,5	303
29	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$3,16 \cdot 10^{13}$	42,7	300
30	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$	$3,2 \cdot 10^{13}$	17,2	288

ТЕМА 8. ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ ЦЕПНЫХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

8.1 Особенности кинетики цепных реакций

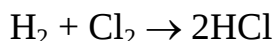
Цепными реакциями называются сложные химические реакции, протекающие с участием высокоактивных промежуточных частиц (атомов или свободных радикалов) путём регулярного чередования элементарных стадий, идущих с сохранением свободной валентности и с регенерацией активных частиц. В механизмах цепных реакций можно выделить три основных типа стадий:

1) *зарождение* (инициирование) цепи – генерация активных частиц из стабильных;

2) *развитие* цепи – превращение одних активных частиц в другие с последующей их регенерацией; стадия развития цепи с увеличением числа активных частиц называется *разветвлением* цепи;

3) *обрыв* (гибель) цепи – превращение активных частиц в более стабильные частицы, не способные далее продолжать цепь.

Классическим примером цепной реакции в газовой фазе является реакция водорода и хлора



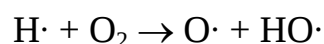
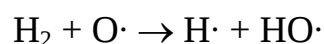
механизм которой включает следующие стадии:

$\text{Cl}_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} 2\text{Cl}\cdot$	Зарождение цепи при поглощении кванта – генерация активных частиц (атомов хлора)
$\text{Cl}\cdot + \text{H}_2 \xrightarrow{k_2} \text{HCl} + \text{H}\cdot$	Развитие цепи – взамен $\text{Cl}\cdot$ возникает $\text{H}\cdot$
$\text{H}\cdot + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_3} \text{HCl} + \text{Cl}\cdot$	Развитие цепи – взамен $\text{H}\cdot$ возникает $\text{Cl}\cdot$
$\text{Cl}\cdot + \text{X}_{(\text{стенка})} \xrightarrow{k_4} \text{XCl}_{(\text{адс.})}$	Обрыв цепи линейный на стенке сосуда
$2\text{Cl}\cdot + \text{M} \xrightarrow{k_5} \text{Cl}_2 + \text{M}^*$	Обрыв цепи квадратичный в объёме газа

Совокупность всех стадий развития цепи называется *звеном цепи*. В данном примере звено цепи включает две стадии, в которых исчезают и регенерируются активные частицы – атомы хлора $\text{Cl}\cdot$ и водорода $\text{H}\cdot$.

Постоянная регенерация активных частиц в звеньях цепи и обеспечивает протекание реакции по цепному механизму. *Средней длиной цепи* называют среднее число звеньев цепи после одного акта зарождения цепи.

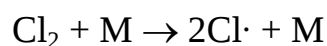
Цепная реакция называется *неразветвлённой*, если в её механизме отсутствуют стадии *разветвления цепи* – развития цепи с увеличением числа активных частиц. Реакция водорода и хлора неразветвлённая, так как в каждой из двух стадий развития цепи одна активная частица преобразуется в одну другую, при этом число активных частиц не увеличивается. В механизме разветвлённой цепной реакции присутствует хотя бы одна стадия *разветвления цепи* – развития цепи с увеличением числа активных частиц. Примеры стадии разветвления цепи в механизме реакции водорода с кислородом:



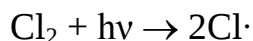
В каждой из этих элементарных реакций исчезает одна активная частица, а образуются две, каждая из которых может далее продолжать отдельную цепь (это и есть разветвление цепи).

Перечислим варианты стадий зарождения цепи (инициирования) с соответствующими примерами.

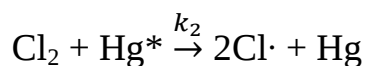
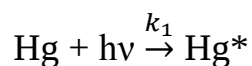
Термическое инициирование, например, диссоциация молекулы Cl_2 при столкновении с частицей инертного газа:



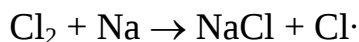
Прямое фотохимическое инициирование, например, диссоциация молекулы Cl_2 при поглощении кванта:



Фотосенсибилизация – комбинация первых двух способов: частица инертного газа (например, атом Hg) поглощает квант и возбуждается, затем отдаёт избыток энергии при столкновении с молекулой Cl_2 , вызывая её диссоциацию:

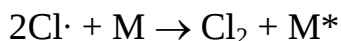


Химическое инициирование, например, диссоциация молекулы Cl_2 при взаимодействии с химическим инициатором – с парами натрия:



Основные варианты стадий обрыва цепи – *линейный обрыв цепи* на стенке сосуда в реакции с адсорбированной примесью или с материалом стенки и *квадратичный обрыв цепи* в объёме газа. Названия «линейный» и «квадратичный» определяются соответствующими формами кинетических уравнений. Вероятность этих двух вариантов обрыва цепи изменяется с ростом давления противоположно. Линейный обрыв цепи на стенке сосуда актуален при малых давлениях газовой смеси, когда её состояние близко к тому, которое называется "вакуум"²⁸. С ростом давления вероятность обрыва цепи на стенке сосуда уменьшается (всё меньше доля молекул, достигающих стенки). Квадратичный обрыв цепи более вероятен при повышенных давлениях, когда возрастает вероятность тройных столкновений частиц.

Бимолекулярная рекомбинация двух атомов в молекулу (например, $2\text{Cl}\cdot \rightarrow \text{Cl}_2$) в газовой фазе невозможна, так как при образовании связи молекула должна отдать избыток энергии, чтобы остаться стабильной. Представим себе образование молекулы Cl_2 в результате столкновения двух атомов в объёме газа. Понятно, что образовавшаяся при этом молекула будет иметь энергию колебаний атомов, достаточную для её диссоциации, что приведёт к её мгновенному распаду. Поэтому рекомбинация атомов в газовой фазе – всегда тримолекулярный процесс, в котором участвует частица инертного газа (М) отбирающая у молекулы избыток энергии и, тем самым, сохраняющая её:



Рекомбинация крупных радикалов возможна и при соударении двух частиц, так как выделяющаяся при этом энергия распределяется на колебательное возбуждение других связей и молекула остаётся стабильной.

²⁸ Вакуум – состояние сильно разреженного газа, при котором средняя длина свободного пробега молекул между соударениями больше либо равна размеру сосуда, в котором находится газ (молекулы свободно перемещаются от стенки до стенки).

Подобный процесс рекомбинации двух атомов возможен и на стенке сосуда, при этом роль стабилизирующего агента М играет поверхность стенки. В этом случае процесс называется «квадратичным обрывом цепи на стенке сосуда». Поскольку стенки сосуда легкодоступны для молекул газа только при невысоких давлениях, одновременный удар двух молекул в одну и ту же точку на стенке сосуда в любом случае считается маловероятным. Но квадратичный обрыв цепи на стенке сосуда всё же возможен в тех случаях, когда материал стенки способен адсорбировать существенное количество активных частиц без существенного изменения их состояния. Такие адсорбированные частицы способны «дождаться» встречи с другой такой же частицей, прилетевшей из газовой фазы и рекомбинировать в молекулу на стенке сосуда по квадратичному механизму обрыва цепи.

Дифференциальные кинетические уравнения цепных реакций можно составить по принципу независимости протекания элементарных стадий. Понятно, что количество этих уравнений будет равно числу различных видов частиц, участвующих в реакции (за исключением частиц инертного газа и примеси на стенке). Упростить поиск решения таких уравнений помогает *метод квазистационарных концентраций*, который позволяет перейти от системы дифференциальных уравнений к системе алгебраических уравнений, решать которую значительно проще.

Идея метода квазистационарных концентраций заключается в том, что, допуская стационарность (т. е. постоянство) концентраций активных промежуточных частиц, можно исключить концентрации этих частиц из целевого дифференциального уравнения. В результате применения этого формального приёма получается корректное кинетическое уравнение, включающее только концентрации стабильных частиц²⁹. Рассмотрим алгоритм данного метода на примере реакции водорода и хлора (её уравнение и механизм см. на с. 200) при повышенных давлениях хлора, когда актуален квадратичный обрыв цепи в объёме газа. Для большей

²⁹ Приставка «квази» (лат. «как бы») в названии метода означает, что он работает и в условиях, когда концентрации активных частиц не стационарны (например в закрытом реакторе). Допущение стационарности концентраций активных частиц – чисто технический (физико-математический) приём, и красота метода в том, что столь простое допущение позволяет легко получить решение сложной задачи.

наглядности молярные концентрации частиц будем обозначать при помощи квадратных скобок.

1. Допустим, требуется получить кинетическое уравнение для скорости образования HCl (далее «целевое уравнение»). Напишем его по принципу независимости протекания элементарных стадий:

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2[\text{Cl}^\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}^\cdot][\text{Cl}_2]$$

2. В записанном уравнении присутствуют концентрации активных частиц – атомов водорода и хлора. Все концентрации активных частиц в правой части данного уравнения надо заменить выражениями их через концентрации стабильных частиц, полученными из уравнений стационарности концентраций. Стационарность (постоянство во времени) концентраций активных частиц выражается равенством их производных нулю:

$$\frac{d[\text{H}^\cdot]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[\text{Cl}^\cdot]}{dt} = 0$$

3. Правую часть в уравнениях стационарности концентраций также составим по принципу независимости элементарных стадий. В результате получим систему двух алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} \frac{d[\text{H}^\cdot]}{dt} = 0 = k_2[\text{Cl}^\cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H}^\cdot][\text{Cl}_2] \\ \frac{d[\text{Cl}^\cdot]}{dt} = 0 = 2k_1[\text{Cl}_2] - k_2[\text{Cl}^\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}^\cdot][\text{Cl}_2] - 2k_5[\text{Cl}^\cdot]^2[\text{M}] \end{cases}$$

4. Далее надо решить эту систему уравнений, выразив концентрации активных частиц $[\text{H}^\cdot]$ и $[\text{Cl}^\cdot]$ через концентрации стабильных частиц. Для этого можно складывать или вычитать уравнения стационарности. Допускается также упрощать целевое уравнение, почленно складывая с ним или вычитая из него любое из уравнений стационарности (понимая, что прибавляем или вычитаем ноль). При почленном сложении уравнений стационарности исчезнут вклады всех стадий развития цепи (так как реакция неразветвлённая), и мы получим:

$$0 = 2k_1[\text{Cl}_2] - 2k_5[\text{Cl}^\cdot]^2[\text{M}]$$

$$2k_1[\text{Cl}_2] = 2k_5[\text{Cl}^\cdot]^2[\text{M}]$$

Т.е. скорость зарождения цепи равна скорости обрыва цепи.

Отсюда:

$$[\text{Cl}^\cdot] = \sqrt{\frac{k_1[\text{Cl}_2]}{k_5[\text{M}]}}$$

Выражение для концентрации $[\text{H}^\cdot]$ можно получить из любого из двух уравнений стационарности (п. 3), например, из первого. Но в данном случае можно обойтись и без него, поскольку концентрацию $[\text{H}^\cdot]$ можно исключить из целевого уравнения, сложив его почленно с первым уравнением стационарности:

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2[\text{Cl}^\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}^\cdot][\text{Cl}_2] + k_2[\text{Cl}^\cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H}^\cdot][\text{Cl}_2]$$

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = 2k_2[\text{Cl}^\cdot][\text{H}_2]$$

В результате член с k_3 исчез, и мы получили целевое уравнение, в которое остаётся подставить выражение для концентрации $[\text{Cl}^\cdot]$.

5. Исключив концентрации активных частиц, получаем целевое уравнение для скорости образования HCl , выраженной через концентрации стабильных частиц:

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = 2k_2[\text{Cl}^\cdot][\text{H}_2] = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5[\text{M}]}} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2] = k_3 [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2]$$

где эффективная константа скорости равна

$$k_3 = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5[\text{M}]}}$$

Частный порядок данной реакции по хлору равен 1/2 вследствие преобладания квадратичного обрыва цепи. При линейном обрыве цепи порядки реакций обычно получаются целочисленными.

В подобных выводах формул иногда получается выражение с суммой в знаменателе. В этих случаях для дальнейшего упрощения обычно принимают допущение о существенном преобладании одного из

членов выражения в знаменателе, а остальными членами пренебрегают.

В случаях разветвлённых цепных реакций возможно их протекание со взрывом, когда число активных частиц в системе увеличивается лавинообразно (в геометрической прогрессии). На p – T диаграмме в координатах общее давление смеси – температура изображают так называемый «полуостров воспламенения», образованный сочетанием линий нижнего (или первого) и второго (или верхнего) пределов цепного взрыва. Проявление пределов взрыва связано с конкуренцией механизмов обрыва цепи при низких давлениях – на стенке сосуда, при высоких давлениях – в объёме газа. Нижний (первый) предел взрыва проявляется при постепенном повышении давления разрежённой газовой смеси в результате снижения вероятности обрыва цепи на стенке, когда обрыв в объёме газа ещё не актуален. Верхний (второй) предел взрыва связан с проявлением обрыва цепей в объёме при более существенном повышении давления смеси. Более подробно вид и особенности пределов взрыва разветвлённых цепных реакций описаны в учебнике [2, с. 494 – 499] на примере реакции в стехиометрической смеси водорода с кислородом.

8.2 Особенности кинетики фотохимических реакций

Фотохимическими называются реакции, протекающие под действием электромагнитного излучения в видимой области (длина волны в интервале 760 – 400 нм), называемого «светом»³⁰, в ближней инфракрасной области (сокращённо ИК, длина волны 1500 – 760 нм) и в ближней ультрафиолетовой области (сокращённо УФ, длина волны 400 – 200 нм). Это излучение обычно вызывает переходы электронов в молекулах или атомах, поглотивших кванты, или (при повышенных энергиях квантов) фотоионизацию – отщепление электрона.

Химическое действие излучения является результатом активации молекул энергией, полученной от поглощённых квантов. Эту идею последовательно раскрывают *три основных закона фотохимии*.

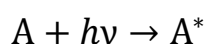
³⁰ Свет в широком смысле слова в физике часто понимают как синоним термина «оптическое излучение», охватывающего три области спектра: ИК, видимую и УФ.

1. Фотохимическое превращение может вызывать только оптическое излучение, поглощённое хотя бы одним из компонентов системы (*закон Гротгуса–Дрепера*).

2. Количество фотохимически превращённого вещества пропорционально количеству поглощённой энергии излучения (*закон Вант-Гоффа*).

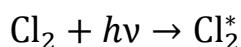
3. В начальном фотохимическом акте каждый поглощённый квант вызывает возбуждение одной молекулы (*закон Штарка–Эйнштейна*).

Начальный фотохимический акт заключается в поглощении фотона молекулой с переходом последней в возбуждённое состояние:

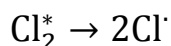


После поглощения фотона молекулой с её участием могут происходить первичные фотофизические процессы – излучательные (флуоресценция, фосфоресценция) и безызлучательные переходы между квантовыми состояниями, а также первичные фотохимические процессы.

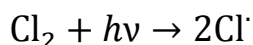
Первичный фотохимический акт происходит после начального акта – поглощения кванта молекулой реагента, например, хлора Cl_2 :



В данном примере он соответствует фотодиссоциации молекул Cl_2 :

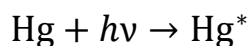


Если время жизни возбуждённого состояния молекулы невелико, то начальный и первичный фотохимические акты обычно совмещают:

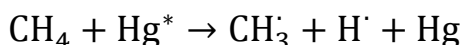


В различных системах возможен целый ряд первичных фотохимических процессов: диссоциация на молекулы, диссоциация на радикалы, ионизация, изомеризация и др.

В начальном фотохимическом акте кванты определённой энергии может также поглощать частица инертного газа, например, атом ртути:



которая в следующей стадии передаёт избыточную энергию, например, молекуле метана при столкновении с ней, что приводит к её распаду:



Такой двухстадийный процесс (сочетание фотохимической и термической активации) называется **фотосенсибилизированной активацией** или просто фотосенсибилизацией.

Все процессы, которые развиваются в системе после первичного фотохимического акта, называются **вторичными**. Если они происходят без поглощения других квантов, их называют также **темновыми**.

Количественной характеристикой фотохимической реакции является **квантовый выход** Φ – отношение числа $N_{\text{прор}}$ (или числа молей $n_{\text{прор}}$) прореагировавших молекул исходного вещества³¹ к числу $N_{\text{квант}}$ (или, соответственно, к числу молей $n_{\text{квант}}$) поглощённых квантов

$$\Phi = \frac{N_{\text{прор}}}{N_{\text{квант}}} = \frac{n_{\text{прор}}}{n_{\text{квант}}}$$

1 моль квантов имеет собственное наименование в системе единиц – 1 Эн (Эйнштейн).

Примеры значений квантового выхода фотохимических реакций приведены в справочнике [6, табл. 145, с. 216].

Варианты значений квантового выхода реакции имеют различный физический смысл:

- $\Phi = 1$ – реакция может быть простой, число прореагировавших молекул равно числу поглощённых квантов;
- $\Phi \gg 1$ – реакция является цепной, число прореагировавших молекул значительно больше числа поглощённых квантов, основная часть молекул реагирует в темновых стадиях развития цепи (в звеньях цепи) без поглощения квантов;
- $\Phi < 1$ – не все молекулы, поглотившие квант, вступили в химическую реакцию, часть из них тем или иным способом отдали избыток энергии (*деактивировались*) или восстановились (путём *рекомбинации* их частей) и остались в системе непрореагировавшими.

³¹ Иногда квантовый выход реакции определяют и по количеству образовавшегося продукта, что не противоречит определению ИЮПАК [13].

Поглощение излучения растворами малых концентраций описывается *законом светопоглощения Ламберта–Бугера–Беера*:

$$I = I_0 e^{-kcl}$$

где I_0 – интенсивность излучения на входе в поглощающий слой раствора, I – интенсивность излучения на выходе из поглощающего слоя, c – молярная концентрация поглощающих частиц, l – толщина поглощающего слоя раствора, k – молярный коэффициент поглощения.

Мерой количества энергии излучения, поглощаемой за единицу времени, является уменьшение интенсивности излучения ΔI :

$$\Delta I = I_0 - I = I_0(1 - e^{-kcl})$$

Закон Ламберта–Бугера–Беера можно представить также выражением для оптической плотности раствора A :

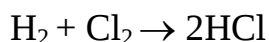
$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon cl = \frac{k}{2,303} cl$$

где $\epsilon = k/2,303$ – молярный коэффициент погашения.

Используя закон светопоглощения и представление о квантовом выходе несложно получить предельные значения порядка односторонней не цепной фотохимической реакции в растворе. Такая реакция при малых концентрациях поглощающих частиц будет проявлять *первый* порядок. При более высоких концентрациях поглощающих частиц, когда раствор поглощает практически всё вошедшее в него излучение, порядок такой реакции будет *нулевым*. В любом случае эффективная константа скорости фотохимической реакции пропорциональна интенсивности входящего в раствор излучения и практически не зависит от температуры.

Примеры решения задач

Задача 1. Квантовый выход фотохимической реакции:



равен 15000. В результате реакции образовалось $2,98 \cdot 10^{-2}$ моль HCl. Рассчитайте число поглощённых при этом фотонов. Какова средняя длина цепи в данной реакции в этих условиях?

Решение. Квантовый выход реакции Φ равен отношению числа прореагировавших молекул хлора $N_{\text{прор}}$ к числу поглощённых квантов $N_{\text{квант}}$:

$$\Phi = \frac{N_{\text{прор}}}{N_{\text{квант}}}$$

откуда

$$N_{\text{квант}} = \frac{N_{\text{прор}}}{\Phi}$$

Число прореагировавших молекул хлора $N_{\text{прор}}$ находим, умножая на число Авогадро половину от заданного числа моль образовавшегося продукта (HCl), при этом учитываем, что по уравнению реакции число прореагировавших молекул хлора в 2 раза меньше, чем число образовавшихся молекул HCl:

$$N_{\text{прор}} = \frac{2,98 \cdot 10^{-2}}{2} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 8,97 \cdot 10^{21}$$

$$N_{\text{квант}} = \frac{N_{\text{прор}}}{\Phi} = \frac{8,97 \cdot 10^{21}}{15000} = 5,98 \cdot 10^{17}$$

Для ответа на вопрос о длине цепи вспомним стадии развития цепи в рассмотренном выше механизме данной реакции. И увидим, что в каждом звене цепи дополнительно (без поглощения квантов) реагирует одна молекула хлора. Это означает, что среднее число звеньев цепи после одного акта зарождения цепи в данной фотохимической реакции равно $\Phi - 1$ и при $\Phi \gg 1$ практически совпадает с квантовым выходом Φ . Таким образом, мы видим, что в данном случае квантовый выход – мера средней длины цепи.

Ответ: $N_{\text{квант}} = 5,98 \cdot 10^{17}$, средняя длина цепи 15000.

Задача 2. Через кювету с раствором Br_2 и коричной кислоты в воде пропускали свет с длиной волны 436 нм в течение 900 с. При протекании фотохимической реакции за 1 с в среднем раствор поглощал $1,92 \cdot 10^{-3}$ Дж световой энергии. Вычислите квантовый выход реакции Φ , если в результате реакции за 900 с количество брома уменьшится на $3,83 \cdot 10^{19}$ молекул.

Решение. В данном случае квантовый выход реакции равен отношению числа прореагировавших молекул брома к числу поглощённых квантов:

$$\Phi = \frac{N_{\text{прор}}}{N_{\text{квант}}}$$

Число прореагировавших молекул $N_{\text{прор}} = 3,83 \cdot 10^{19}$ задано условием задачи, а число поглощённых квантов света $N_{\text{квант}}$ можно найти, разделив общее количество световой энергии, поглощённое раствором $E_{\text{погл}}$ на энергию кванта $E_{\text{квант}}$ (c_0 – скорость света в вакууме):

$$N_{\text{квант}} = \frac{E_{\text{погл}}}{E_{\text{квант}}}$$

$$E_{\text{погл}} = 1,92 \cdot 10^{-3} \cdot 900 = 1,73 \text{ Дж}$$

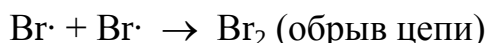
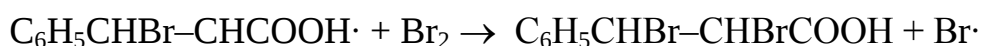
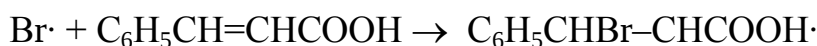
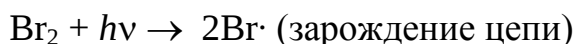
$$E_{\text{квант}} = h \frac{c_0}{\lambda} = 6,63 \cdot 10^{-34} \frac{3 \cdot 10^8}{436 \cdot 10^{-9}} = 4,56 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$N_{\text{квант}} = \frac{1,73}{4,56 \cdot 10^{-19}} = 3,79 \cdot 10^{18}$$

Тогда квантовый выход равен:

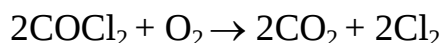
$$\Phi = \frac{3,83 \cdot 10^{19}}{3,79 \cdot 10^{18}} = 10$$

Полученное значение квантового выхода реакции больше единицы. Это возможно в случае цепного механизма реакции (активные частицы $\text{Br}\cdot$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr-CHCOOH}\cdot$):



Ответ: $\Phi = 10$.

Задача 3. Фотохимическое окисление фосгена происходит в соответствии с уравнением реакции



Поглощение $4,4 \cdot 10^{18}$ квантов УФ излучения с длиной волны $\lambda = 253,7$ нм вызывает превращение $1,31 \cdot 10^{-5}$ моль фосгена. Рассчитайте квантовый выход реакции Φ .

Решение: Квантовый выход реакции равен отношению числа прореагировавших молекул фосгена к числу поглощённых квантов:

$$\Phi = \frac{N_{\text{прор}}}{N_{\text{квант}}}$$

Число поглощённых квантов задано в условии задачи, найдём число прореагировавших молекул фосгена:

$$N_{\text{прор}} = 1,31 \cdot 10^{-5} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 7,89 \cdot 10^{18}$$

Тогда квантовый выход реакции составит:

$$\Phi = \frac{7,89 \cdot 10^{18}}{4,4 \cdot 10^{18}} = 1,8 \approx 2$$

Ответ: $\Phi = 2$.

Задача 4. Энергия активации некоторой фотохимической реакции равна $125,7$ кДж·моль⁻¹. Какой может быть максимальная длина волны света, способного инициировать эту реакцию?

Решение. Для того чтобы поглощённые фотоны могли вызвать химическую реакцию, энергия одного фотона должна быть больше или равна энергии активации элементарного акта реакции. Напомним, что энергия кванта электромагнитного излучения пропорциональна частоте ν и обратно пропорциональна длине волны λ (c_0 – скорость света в вакууме):

$$E_{\text{квант}} = h\nu = h \frac{c_0}{\lambda}$$

Следовательно, существует некоторая максимальная длина волны, при которой энергия кванта станет равна энергии активации одного элементарного акта E_A/N_A :

$$h \frac{c_0}{\lambda} = \frac{E_A}{N_A}$$

Отсюда находим предельную длину волны:

$$\lambda = \frac{hc_0 N_A}{E_A} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{125,7 \cdot 10^3} = 953 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 953 \text{ нм}$$

Максимальная длина волны 953 нм соответствует излучению ближней ИК области. При большей длине волны энергии квантов будет недостаточно для активации элементарного акта реакции. Следовательно, рабочую длину волны для проведения фотохимической реакции следует выбирать в области более коротких волн (больших частот) с учётом имеющихся максимумов в спектре поглощения системы.

Ответ: $\lambda = 953 \text{ нм}$.

Задача 5. Через герметичную кювету с газообразным ацетоном объёмом 59 см^3 при температуре 57°C пропускали УФ излучение с длиной волны 313 нм в течение 7 ч. При этом ацетон разлагался с выделением газообразных продуктов по реакции $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$. Интенсивность излучения, входящего в оптическую кювету, составила $4,81 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/с}$, причём за время всего опыта ацетон поглотил 91,5 % энергии излучения, вошедшего в кювету. В момент начала этого опыта давление в кювете составляло 102,2 кПа, а после его завершения оно было равно 104,4 кПа. Рассчитайте квантовый выход реакции.

Решение. Квантовый выход реакции равен отношению числа про-реагировавших молекул ацетона к числу поглощённых квантов:

$$\Phi = \frac{N_{\text{проп}}}{N_{\text{квант}}}$$

Найдём число квантов, поглощённых за время опыта, разделив поглощённую газом энергию на энергию одного кванта:

$$N_{\text{квант}} = \frac{E_{\text{погл}}}{E_{\text{квант}}}$$

$$E_{\text{погл}} = 4,81 \cdot 10^{-3} \cdot 0,915 \cdot 7 \cdot 3600 = 111 \text{ Дж}$$

$$E_{\text{квант}} = h \frac{c_0}{\lambda} = 6,63 \cdot 10^{-34} \frac{3 \cdot 10^8}{313 \cdot 10^{-9}} = 6,35 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$N_{\text{квант}} = \frac{111}{6,35 \cdot 10^{-19}} = 1,75 \cdot 10^{20}$$

Число прореагировавших молекул ацетона найдём по приросту давления идеальной газовой смеси. По уравнению реакции из одной молекулы ацетона образуется две молекулы продуктов реакции, увеличение числа молекул газа равно числу прореагировавших молекул ацетона.

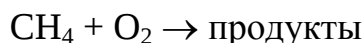
$$N_{\text{пор}} = \frac{\Delta p V}{RT} \cdot N_A = \frac{(104,4 - 102,2) \cdot 10^3 \cdot 59 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{8,314 \cdot 330} = 2,85 \cdot 10^{19}$$

Таким образом, квантовый выход реакции равен:

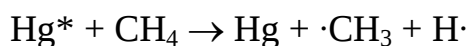
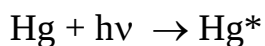
$$\Phi = \frac{N_{\text{пор}}}{N_{\text{квант}}} = \frac{2,85 \cdot 10^{19}}{1,75 \cdot 10^{20}} = 0,16$$

Ответ: $\Phi = 0,16$.

Задача 6. Фотохимическое окисление метана кислородом:



проводили при температуре 25 °С путём фотосенсибилизации с участием паров ртути при длине волны излучения 253,65 нм. Это излучение соответствует одной из резонансных линий ртути и поэтому эффективно поглощается. Возбуждённые атомы ртути при столкновении с молекулой метана отдают избыток энергии, что приводит к распаду молекулы CH_4 :



Далее образовавшиеся радикалы $\cdot\text{CH}_3$ и атомы $\text{H}\cdot$ реагируют с кислородом с образованием продуктов реакции (CO_2 , CO , HCOH , H_2O). В условиях опыта реагировало $6,1 \cdot 10^4$ молекул метана за 1 с, при этом поглощалось $8,7 \cdot 10^{-14}$ Дж энергии излучения. Рассчитайте квантовый выход реакции.

Решение. Квантовый выход реакции равен отношению числа прореагировавших молекул метана к числу поглощённых квантов:

$$\Phi = \frac{N_{\text{пор}}}{N_{\text{квант}}}$$

Число молекул метана, прореагировавших за 1 с, дано в условии задачи. Предварительно найдём число поглощённых квантов, разделив энергию, поглощаемую за 1 с, на энергию одного кванта:

$$N_{\text{квант}} = \frac{E_{\text{погл}}}{E_{\text{квант}}}$$

$$E_{\text{квант}} = h \frac{c_0}{\lambda} = 6,63 \cdot 10^{-34} \frac{3 \cdot 10^8}{253,65 \cdot 10^{-9}} = 7,83 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$N_{\text{квант}} = \frac{8,7 \cdot 10^{-14}}{7,83 \cdot 10^{-19}} = 1,11 \cdot 10^5$$

Следовательно, квантовый выход реакции равен:

$$\Phi = \frac{N_{\text{прор}}}{N_{\text{квант}}} = \frac{6,1 \cdot 10^4}{1,11 \cdot 10^5} = 0,55$$

Такое значение квантового выхода может означать, что в среднем примерно половина возбуждённых атомов ртути отдают энергию молекулам метана, вызывая диссоциацию последних. В остальных случаях энергия возбуждённых атомов ртути рассеивается при столкновениях, не приводя к реакции.

Ответ: $\Phi = 0,55$.

Задачи для самостоятельного решения

1. При поглощении кванта УФ излучения с длиной волны 253,65 нм молекулой газообразного метилиодида, последняя диссоциирует по реакции $\text{CH}_3\text{I} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{I}$. Энергия, необходимая для разрыва связи С–I в молекуле CH_3I , составляет 209 кДж/моль. Чему равна суммарная кинетическая энергия продуктов указанной реакции, если они образуются в основном состоянии? (Ответ: 263 кДж/моль).
2. Для фотохимической реакции $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$, протекающей в газовой фазе, квантовый выход равен 2. Определите массу прореагировавшего HI при поглощении системой 16 Дж энергии монохроматического УФ излучения с длиной волны 253,65 нм. (Ответ: 8,68 мг).
3. Фотохимическое разложение уранилоксалата происходит под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны 365 нм. За время облучения реагент поглотил 0,9 кДж световой энергии, при этом количество уранилоксалата уменьшилось на $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль. Определите квантовый выход реакции. (Ответ: 0,51).

4. Фотохимическое разложение формальдегида в газовой фазе под воздействием УФ излучения с длиной волны 326 нм протекает по реакции $\text{НСОН} = \text{СО} + \text{Н}_2$, при этом газ поглощает за одну секунду $1,3 \cdot 10^{-3}$ Дж световой энергии. Вычислите время облучения, необходимое для накопления в системе $1,8 \cdot 10^{-4}$ моль водорода, если в момент начала опыта продукты реакции в системе отсутствуют. Квантовый выход реакции равен 0,8. (Ответ: 17 ч 38 мин).
5. Рассчитайте количество поглощённой энергии электромагнитного излучения с длиной волны 207 нм, которое потребуется для образования 2 моль озона по реакции $3\text{О}_2 = 2\text{О}_3$, если квантовый выход реакции равен 2. (Ответ: 578 кДж).
6. При воздействии УФ излучением с длиной волны 200 нм аммиак разлагается на водород и азот. Рассчитайте энергию излучения (в кДж), необходимую для разложения 1,7 г аммиака, если квантовый выход равен 0,14. (Ответ: 427 кДж).
7. При пропускании света с длиной волны 400 нм через кювету, в которой протекал синтез фосгена по реакции $\text{СО} + \text{Сl}_2 = \text{СОСl}_2$, за время опыта было получено 10 г продукта. При этом хлор поглотил 30 Дж энергии излучения. Вычислите квантовый выход. (Ответ $1 \cdot 10^3$).
8. Вычислите энергию активации реакции

$$\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH} + \text{HCl},$$
 если константы скорости реакции при 353 К и 403 К равны соответственно $2,22 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ и $2,37 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Сравните полученное значение энергии активации с энергией, которую получает система при фотохимическом осуществлении процесса. Примите, что длина волны 253,65 нм, а квантовый выход реакции равен 1. (Ответ: 110 кДж/моль; 471,6 кДж/моль).
9. Через кювету объёмом 200 см^3 , в которой протекает фотохимическая реакция $\text{Н}_2 + \text{Сl}_2 = 2\text{НСl}$ пропускали свет с длиной волны 400 нм при температуре 25 °С. При облучении реакционной смеси в течение 1 мин парциальное давление хлора снизилось с 14,9 кПа до 11,3 кПа. Определите количество световой энергии, поглощаемое хлором за 1 с, если квантовый выход равен $2,6 \cdot 10^6$. (Ответ: $5,6 \cdot 10^{-7}$ Дж).

10. Кварцевый реактор, содержащий бензол, насыщенный 10 % хлора, облучали УФ излучением с длиной волны 313 нм в течение 35 мин. В результате процесса хлорирования бензола было получено 1,8 г гексахлорциклогексана. При этом энергия излучения, прошедшего через реактор с бензолом и хлором за всё время опыта, составила 4,25 Дж, а энергия излучения, прошедшая за то же время через такой же кварцевый реактор с чистым бензолом, равна 46,81 Дж. Вычислите квантовый выход реакции в молях продукта на 1 Эп поглощённых квантов. (Ответ: 56).
11. В фотохимической реакции разложения газообразного ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$ под действием излучения с длиной волны 313 нм квантовый выход составляет 0,16. Рассчитайте, какое количество моль СО образуется в системе за 1 с, если за это время поглощается 10^{-2} Дж энергии излучения. (Ответ: $4,2 \cdot 10^{-9}$ моль).
12. В фотохимической реакции $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$ квантовый выход равен 17, при этом свет с длиной волны 436 нм поглощается реагентом В. За время опыта 20 мин прореагировало $8,1 \cdot 10^{-5}$ моль вещества В. Какое количество световой энергии (в Дж) в среднем поглощалось системой за 1 с в ходе данного опыта? (Ответ: $1,1 \cdot 10^{-3}$ Дж).

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ 8

Задача 8.1. Проанализируйте механизм неразветвлённой цепной реакции (табл. 8.1), выполнив следующие действия: 1) найдите стадию зарождения цепи, укажите её тип; 2) найдите стадию обрыва цепи, укажите её тип, назовите условие, при котором данный тип обрыва цепи будет преобладать; 3) подтвердите, что данная цепная реакция является неразветвлённой; 4) используя метод квазистационарных концентраций выведите дифференциальное кинетическое уравнение для скорости образования продукта Р.

Обозначения: М – инертная частица, необходимая для отвода избытка энергии или участвующая в термической активации; Х – примесь на стенке сосуда, R – органический радикал.

Таблица 8.1

Варианты данных задачи 8.1

№ варианта	Уравнение реакции	Механизм реакции	Продукт Р
1	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$	$\text{Cl}_2 + \text{M} \xrightarrow{k_1} 2\text{Cl}\cdot + \text{M}$ $\text{Cl}\cdot + \text{H}_2 \xrightarrow{k_2} \text{HCl} + \text{H}\cdot$ $\text{H}\cdot + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_3} \text{HCl} + \text{Cl}\cdot$ $2\text{Cl}\cdot + \text{M} \xrightarrow{k_4} \text{Cl}_2 + \text{M}$	HCl
2	$\text{Cl}_2 + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_4 + \text{HCl}$	$\text{Cl}_2 + \text{M} \xrightarrow{k_1} 2\text{Cl}\cdot + \text{M}$ $\text{CHCl}_3 + \text{Cl}\cdot \xrightarrow{k_2} \text{CCl}_3\cdot + \text{HCl}$ $\text{CCl}_3\cdot + \text{Cl}\cdot \xrightarrow{k_3} \text{CCl}_4$ $2\text{Cl}\cdot + \text{M} \xrightarrow{k_4} \text{Cl}_2 + \text{M}$	HCl
3	$2\text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{Br}_2$	$\text{CH}_3\text{Br} \xrightarrow{k_1} \text{CH}_3\cdot + \text{Br}\cdot$ $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{Br} \xrightarrow{k_2} \text{C}_2\text{H}_6 + \text{Br}\cdot$ $\text{Br}\cdot + \text{CH}_3\text{Br} \xrightarrow{k_3} \text{CH}_3\cdot + \text{Br}_2$ $2\text{CH}_3\cdot \xrightarrow{k_4} \text{C}_2\text{H}_6$	C_2H_6
4	$2\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{k_1} \text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{H}\cdot$ $\text{H}\cdot + \text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{k_2} \text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{H}_2$ $\text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{k_3} \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}\cdot$ $2\text{C}_2\text{H}_5\cdot \xrightarrow{k_4} \text{C}_4\text{H}_{10}$	C_4H_{10}
5	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	$\text{Br}_2 + \text{M} \xrightarrow{k_1} 2\text{Br}\cdot + \text{M}$ $\text{Br}\cdot + \text{H}_2 \xrightarrow{k_2} \text{HBr} + \text{H}\cdot$ $\text{H}\cdot + \text{Br}_2 \xrightarrow{k_3} \text{HBr} + \text{Br}\cdot$ $2\text{Br}\cdot + \text{M} \xrightarrow{k_4} \text{Br}_2 + \text{M}$	HBr
6	$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$	$\text{Cl}_2 + \text{M} \xrightarrow{k_1} 2\text{Cl}\cdot + \text{M}$ $\text{CO} + \text{Cl}\cdot \xrightarrow{k_2} \text{COCl}\cdot$ $\text{COCl}\cdot \xrightarrow{k_3} \text{CO} + \text{Cl}\cdot$ $\text{COCl}\cdot + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_4} \text{COCl}_2 + \text{Cl}\cdot$ $2\text{Cl}\cdot + \text{M} \xrightarrow{k_5} \text{Cl}_2 + \text{M}$	COCl_2
7	$\text{CH}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr}$	$\text{Br}_2 + \text{M} \xrightarrow{k_1} 2\text{Br}\cdot + \text{M}$ $\text{Br}\cdot + \text{CH}_4 \xrightarrow{k_2} \text{CH}_3\cdot + \text{HBr}$ $\text{Br}_2 + \text{CH}_3\cdot \xrightarrow{k_3} \text{CH}_3\text{Br} + \text{Br}\cdot$ $\text{CH}_3\cdot + \text{HBr} \xrightarrow{k_4} \text{CH}_4 + \text{Br}\cdot$ $2\text{Br}\cdot + \text{M} \xrightarrow{k_5} \text{Br}_2 + \text{M}$	CH_3Br

8	$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ (активные частицы: $\text{CH}_3\cdot$, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$)	$\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{k_1} \text{CH}_3\cdot + \text{CHO}\cdot$ $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{k_2} \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO}\cdot$ $\text{CH}_3\text{CO}\cdot \xrightarrow{k_3} \text{CO} + \text{CH}_3\cdot$ $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\cdot \xrightarrow{k_4} \text{C}_2\text{H}_6$	CH_4
9	$2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{M} \xrightarrow{k_1} \text{CH}_3\cdot + \text{H}\cdot + \text{M}$ $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_4 \xrightarrow{k_2} \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}\cdot$ $\text{H}\cdot + \text{CH}_4 \xrightarrow{k_3} \text{H}_2 + \text{CH}_3\cdot$ $\text{H}\cdot + \text{CH}_3\cdot + \text{M} \xrightarrow{k_4} \text{CH}_4 + \text{M}$	C_2H_6
10	$\text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6$	$\text{Cl}_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} 2\text{Cl}\cdot$ $\text{Cl}\cdot + \text{C}_2\text{Cl}_4 \xrightarrow{k_2} \text{C}_2\text{Cl}_5\cdot$ $\text{C}_2\text{Cl}_5\cdot + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_3} \text{Cl}\cdot + \text{C}_2\text{Cl}_6$ $2\text{C}_2\text{Cl}_5\cdot \xrightarrow{k_4} \text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{C}_2\text{Cl}_4$	C_2Cl_6
11	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{CO}_2 + \text{HCl}$	$\text{Cl}_2 + \text{M} \xrightarrow{k_1} 2\text{Cl}\cdot + \text{M}$ $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow{k_2} \text{CH}_3\cdot + \text{CO}_2 + \text{HCl}$ $\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_3} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$ $2\text{Cl}\cdot + \text{M} \xrightarrow{k_4} \text{Cl}_2 + \text{M}$	CH_3Cl
12	$\text{HCOOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$	$\text{Cl}_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} 2\text{Cl}\cdot$ $\text{Cl}\cdot + \text{HCOOH} \xrightarrow{k_2} \text{HCl} + \cdot\text{COOH}$ $\text{Cl}_2 + \cdot\text{COOH} \xrightarrow{k_3} \text{HCl} + \text{CO}_2 + \text{Cl}\cdot$ $\text{Cl}\cdot + \text{X}_{(\text{стенка})} \xrightarrow{k_4} \text{XCl}_{(\text{адс})}$	CO_2
13	$2\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{M} \xrightarrow{k_1} 2\text{CH}_3\cdot + \text{M}$ $\text{CH}_3\cdot + \text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{k_2} \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot$ $\text{C}_2\text{H}_5\cdot \xrightarrow{k_3} \text{H}\cdot + \text{C}_2\text{H}_4$ $\text{H}\cdot + \text{CH}_3\cdot + \text{M} \xrightarrow{k_4} \text{CH}_4 + \text{M}$	C_2H_4
14	$\text{RI} + \text{HI} \rightarrow \text{RH} + \text{I}_2$ (активные частицы: $\text{R}\cdot$, $\text{I}\cdot$; экспериментальный общий порядок 2)	$\text{M} + \text{RI} \xrightarrow{k_1} \text{M} + \text{R}\cdot + \text{I}\cdot$ $\text{R}\cdot + \text{HI} \xrightarrow{k_2} \text{RH} + \text{I}\cdot$ $\text{R}\cdot + \text{I}_2 \xrightarrow{k_3} \text{RI} + \text{I}\cdot$ $\text{I}\cdot + \text{I}\cdot + \text{M} \xrightarrow{k_4} \text{I}_2 + \text{M}$	I_2
15	$4\text{RH} + 2\text{Br}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{R}_2 + 4\text{HBr} + 2\text{RBr}$ ($\text{RH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{R}\cdot = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$)	$\text{Br}_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} 2\text{Br}\cdot$ $\text{RH} + \text{Br}\cdot \xrightarrow{k_2} \text{R}\cdot + \text{HBr}$ $\text{R}\cdot + \text{Br}_2 \xrightarrow{k_3} \text{RBr} + \text{Br}\cdot$ $\text{R}\cdot + \text{R}\cdot \xrightarrow{k_4} \text{R}_2$	RBr

16	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$	$\text{Cl}_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} 2\text{Cl}\cdot$ $\text{Cl}\cdot + \text{H}_2 \xrightarrow{k_2} \text{HCl} + \text{H}\cdot$ $\text{H}\cdot + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_3} \text{HCl} + \text{Cl}\cdot$ $\text{Cl}\cdot + \text{X}_{(\text{стенка})} \xrightarrow{k_4} \text{XCl}_{(\text{адс})}$	HCl
17	$\text{HCOOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$	$\text{Cl}_2 + \text{M} \xrightarrow{k_1} 2\text{Cl}\cdot + \text{M}$ $\text{Cl}\cdot + \text{HCOOH} \xrightarrow{k_2} \text{HCl} + \cdot\text{COOH}$ $\text{Cl}_2 + \cdot\text{COOH} \xrightarrow{k_3} \text{HCl} + \text{CO}_2 + \text{Cl}\cdot$ $2\text{Cl}\cdot + \text{M} \xrightarrow{k_4} \text{Cl}_2 + \text{M}$	CO_2
18	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	$\text{Br}_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} 2\text{Br}\cdot$ $\text{Br}\cdot + \text{H}_2 \xrightarrow{k_2} \text{HBr} + \text{H}\cdot$ $\text{H}\cdot + \text{Br}_2 \xrightarrow{k_3} \text{HBr} + \text{Br}\cdot$ $\text{Br}\cdot + \text{X}_{(\text{стенка})} \xrightarrow{k_4} \text{XBr}_{(\text{адс})}$	HBr
19	$\text{Cl}_2 + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_4 + \text{HCl}$	$\text{Cl}_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} 2\text{Cl}\cdot$ $\text{CHCl}_3 + \text{Cl}\cdot \xrightarrow{k_2} \text{CCl}_3\cdot + \text{HCl}$ $\text{CCl}_3\cdot + \text{Cl}\cdot \xrightarrow{k_3} \text{CCl}_4$ $\text{Cl}\cdot + \text{X}_{(\text{стенка})} \xrightarrow{k_4} \text{XCl}_{(\text{адс})}$	HCl
20	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{CO}_2 + \text{HCl}$	$\text{Cl}_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} 2\text{Cl}\cdot$ $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow{k_2} \text{CH}_3\cdot + \text{CO}_2 + \text{HCl}$ $\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_3} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$ $\text{Cl}\cdot + \text{X}_{(\text{стенка})} \xrightarrow{k_4} \text{XCl}_{(\text{адс})}$	CH_3Cl
21	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$	$\text{Cl}_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} 2\text{Cl}\cdot$ $\text{Cl}\cdot + \text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{k_2} \text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{HCl}$ $\text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_3} \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$ $\text{Cl}\cdot + \text{X}_{(\text{стенка})} \xrightarrow{k_4} \text{XCl}_{(\text{адс})}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$
22	$2\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{M} \xrightarrow{k_1} 2\text{CH}_3\cdot + \text{M}$ $\text{CH}_3\cdot + \text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{k_2} \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot$ $\text{C}_2\text{H}_5\cdot \xrightarrow{k_3} \text{H}\cdot + \text{C}_2\text{H}_4$ $\text{H}\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{M} \xrightarrow{k_4} \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$	C_2H_4
23	$\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightarrow 2\text{AB}$	$\text{M} + \text{A}_2 \xrightarrow{k_1} 2\text{A}\cdot + \text{M}$ $\text{A}\cdot + \text{B}_2 \xrightarrow{k_2} \text{AB} + \text{B}\cdot$ $\text{A}\cdot + \text{B}\cdot + \text{M} \xrightarrow{k_3} \text{AB} + \text{M}$	AB

ЛИТЕРАТУРА

1. Киселёва Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В. Сборник примеров и задач по физической химии: учеб. пособие для хим.-технол. вузов. 5-е изд., перераб. и доп. –М. : Высшая школа, 1983. –456 с.
2. Вишняков А. В., Кизим Н. Ф. Физическая химия для бакалавров. – Тула : Аквариус, 2014. –660 с.
3. IUPAC Compendium of chemical terminology (Gold Book) <https://goldbook.iupac.org/>. Обращение 05.11.2019.
4. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов. –2-е изд., перераб. и доп. –М. : Химия, 1992. –592 с.
5. IUPAC Compendium of chemical terminology (Gold Book) <https://doi.org/10.1351/goldbook.S05925>. Обращение 05.11.2019.
6. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 9-е; под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономарёвой. –СПб. : Специальная Литература, 1998. –232 с.
7. IUPAC Compendium of chemical terminology (Gold Book) <https://doi.org/10.1351/goldbook.E01956>. Обращение 05.11.2019.
8. Фаркаш Л. Пара- и ортоводород. //Успехи физических наук, 1935, т. XV, вып. 3. С. 347 – 406.
9. Курс физической химии. В 2 т. Т. II/ Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин, А. В. Киселев, В. П. Лебедев, Г. М. Панченков, А. И. Шлыгин; под общ. ред. проф. Я. И. Герасимова, –М. : Химия, 1966. –656 с.
10. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учеб. для вузов/ К. С. Краснов, Н. К. Воробьёв, И. Н. Годнев, В. Н. Васильева, В. П. Васильев, В. Л. Киселева, К. Н. Белогов, В. П. Гостикин; под ред. К. С. Краснова. –М. : Высшая школа, 1995. –319 с.
11. Physical Chemistry/Robert A. Alberty, Robert J. Silbey. –2nd ed. –John Wiley & Sons, Inc., 1997. –950 p.
12. Гаммет Л. Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизмы реакций, пер. с англ. –М. : Мир, 1972. –534 с.
13. IUPAC Compendium of chemical terminology (Gold Book) <https://doi.org/10.1351/goldbook.Q04991>. Обращение 29.01.2021.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
ТЕМА 1. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	4
1.1 Основные понятия	4
1.2 Равновесие диссоциации электролитов	10
1.3 Растворимость малорастворимых электролитов	12
1.4 Теоретический расчёт коэффициентов активности электролитов	14
Примеры решения задач	17
Задачи для самостоятельного решения	32
Домашнее задание 1	34
ТЕМА 2. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	38
2.1 Основные понятия	38
2.2 Законы и уравнения кондуктометрии	40
Примеры решения задач	44
Задачи для самостоятельного решения	55
Домашнее задание 2	58
ТЕМА 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ, ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	60
3.1 Основные понятия	60
3.2 Составление гальванического элемента, расчёт его ЭДС	66
3.3 Определение термодинамических характеристик химической реакции по данным об ЭДС	69
Примеры решения задач	69
Задачи для самостоятельного решения	90
Домашнее задание 3	94
ТЕМА 4. ОСНОВЫ ФОРМАЛЬНОЙ КИНЕТИКИ	100
4.1 Основные понятия	100
4.2 Важнейшие законы	102
4.3 Кинетика односторонних гомогенных реакций	105
4.4 Методы определения порядка реакции	111
Примеры решения задач	114
Задачи для самостоятельного решения	127
Домашнее задание 4	129

ТЕМА 5. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ	134
5.1 Принцип независимости элементарных стадий	134
5.2 Двусторонние (кинетически обратимые) реакции со стадиями первого порядка	135
5.3 Параллельные реакции первого порядка	137
5.4 Последовательные реакции первого порядка	139
Примеры решения задач	142
Задачи для самостоятельного решения	153
Домашнее задание 5	156
ТЕМА 6. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ	158
6.1 Уравнение Аррениуса и правило Вант-Гоффа	158
Примеры решения задач	160
Задачи для самостоятельного решения	166
Домашнее задание 6	169
ТЕМА 7. ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ	172
7.1 Теория активных соударений (ТАС)	172
7.2 Теория переходного состояния (ТПС)	175
7.3 Применение ТПС для описания ионных реакций в разбавленных жидких растворах	178
Примеры решения задач	178
Задачи для самостоятельного решения	191
Домашнее задание 7	198
ТЕМА 8. ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ ЦЕПНЫХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	200
8.1 Особенности кинетики цепных реакций	200
8.2 Особенности кинетики фотохимических реакций	206
Примеры решения задач	209
Задачи для самостоятельного решения	215
Домашнее задание 8	217
Литература	221

Учебное издание

КОНЮХОВ Валерий Юрьевич,
ГРЕБЕННИК Андрей Владимирович,
КРЮКОВ Александр Юрьевич,
ВОРОБЬЕВА Ольга Ивановна

**СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ЭЛЕКТРОХИМИЯ, ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА**

Редактор Н. А. Заходякина

Подписано в печать 11.02.2021 г. Формат 60×84 1/16.
Усл. печ. л. 13,02. Уч.-изд. л. 12,57. Тираж 100 экз. Заказ №
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева
Издательский центр
Адрес университета и издательского центра:
125047 Москва, Миусская пл., 9