

Министерство образования и науки Российской Федерации
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

РАСЧЁТНО-ГРАФИЧЕСКИЕ РАБОТЫ
ПО КУРСУ
“ЭЛЕКТРОХИМИЯ, КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ”

МОСКВА
2018

Содержание

Введение.....	3
Задание 1. Слабые электролиты. Электрическая проводимость растворов электролитов.....	5
Задание 2. Сильные электролиты	7
Задание 3. Термодинамика гальванического элемента.....	9
Задание 4. Кинетика необратимых химических реакций. Влияние температуры на скорость реакции.....	12
Задание 5. Сложные реакции. Кинетика последовательных реакций	16
Задание 6. Фотохимические, цепные и каталитические реакции	18
Литература	23

Введение

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

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

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

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

Исходные данные для выполнения предлагаемого варианта Вы найдете в таблицах, которые приведены в конце каждого задания. Для нахождения соответствующих справочных термодинамических данных и

физико-химических констант, рекомендуется воспользоваться справочником “Краткий справочник физико-химических величин” под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономарёвой [1].

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

При оформлении расчётно-графических работ следует выполнять следующие требования:

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

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

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

- ответы можно представлять в электронном виде;

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

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

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

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

ЗАДАНИЕ 1

Слабые электролиты.

Электрическая проводимость растворов электролитов

1. Что называется удельной κ и молярной Λ электрической проводимостью? Приведите уравнение, связывающее между собой эти характеристики электрической проводимости. Укажите единицы измерения κ и Λ .

2. Что понимают под термином “разведение”? Какой объём электролита A , концентрации c (табл. 1), следует залить в сосуд с электродами, находящимися на расстоянии 1 см друг от друга, чтобы измеренная электрическая проводимость отвечала молярной электрической проводимости?

3. Изобразите графические зависимости удельной и молярной электрической проводимости слабого и сильного электролитов от:

а) концентрации c , б) разведения V .

4. Приведите выражение закона разведения Оствальда для слабого электролита $K_{v+}A_{v-}$ и слабого электролита валентного типа 1-1.

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

а) $K_{v+}A_{v-}$, б) бинарного электролита KA .

6. На основании данных об электрической проводимости водного раствора слабого электролита A при $t = 25^\circ\text{C}$ и различном разведении (табл. 1) постройте графики $\Lambda = f(V)$ и $1/\Lambda = f(\Lambda c)$.

7. Используя графическую зависимость $1/\Lambda = f(\Lambda c)$ (п. 6) найдите молярную электрическую проводимость при бесконечном разведении Λ_∞ в $\text{ом}^{-1}\text{м}^2/\text{моль}$ и константу диссоциации K_D электролита A при 298 К.

8. На основании справочных данных о молярных электрических проводимостях ионов [3] вычислите молярную электрическую проводимость электролита A при бесконечном разведении Λ_∞ в $\text{ом}^{-1}\text{м}^2/\text{моль}$ при 298 К и сопоставьте ее с значением, найденным в п. 7.

9. По графику $\Lambda = f(V)$ определите Λ в $\text{ом}^{-1}\text{м}^2/\text{моль}$ электролита A при концентрации c (табл. 1).

10. На основании значения K_D (п. 7), рассчитайте (по закону разведения Оствальда) степень диссоциации α электролита A (в %) в растворе с концентрацией c .

Таблица 1

№ варианта	Электролит А	$\Lambda \cdot 10^4, \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$ при $V, \text{дм}^3 / \text{моль}$						$c \cdot 10^3, \text{моль} / \text{дм}^3$
		32	64	128	256	512	1024	
1	изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	8,0	11,4	15,9	22,2	30,8	42,6	1,0
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	18,2	25,8	34,9	47,2	64,8	96,2	2,0
3	н- $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	8,2	11,6	16,3	22,7	31,5	43,3	3,0
4	CH_3COOH	8,6	12,9	18,1	25,4	34,3	49,0	4,0
5	HCOOH	31,2	43,3	59,2	80,6	108,8	143,0	5,0
6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	7,8	11,1	15,5	21,7	30,1	41,3	5,0
7	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6,7	9,5	13,5	18,2	29,3	41,5	4,0
8	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	6,2	8,9	12,8	17,0	28,0	38,7	3,0
		$\Lambda \cdot 10^4, \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$ при $V, \text{дм}^3 / \text{моль}$						
		8	16	32	64	128	256	
9	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	14,8	21,0	28,9	39,2	52,9	70,2	7,0
10	CH_3COOH	5,0	6,8	9,2	12,9	18,1	25,4	8,0
11	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	13,2	18,7	25,6	35,4	47,8	63,8	10,0
12	HNO_2	21,0	33,1	44,3	60,2	80,1	110,3	1,0
13	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	17,2	24,0	33,2	45,3	61,2	80,7	6,0
14	$(\text{CH}_3)_3\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,6	8,0	11,2	15,4	21,4	29,4	5,0
15	$\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	20,4	28,8	39,7	53,8	71,8	92,7	6,0
16	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	4,0	5,5	7,8	11,1	15,5	21,7	7,0
17	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	23,0	32,3	44,2	59,2	77,8	99,7	8,0
18	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	8,3	13,5	18,2	25,8	34,9	47,2	9,0
19	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,4	4,8	6,7	9,5	13,5	18,2	10,0
20	$\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15,1	21,0	28,9	39,3	53,0	70,0	7,0

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

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

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

ЗАДАНИЕ 2

Сильные электролиты

1. Приведите уравнения для расчёта активности a , средней ионной активности a_{\pm} , средней ионной моляльности m_{\pm} и среднего ионного коэффициента активности γ_{\pm} сильного электролита.

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

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

4. Рассчитайте ионную силу раствора электролита А с моляльной концентрацией m_1 (моль/кг H_2O) (табл. 2).

5. Используя предельный закон Дебая–Хюккеля рассчитайте средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} при 298 К для электролита А с моляльной концентрацией m_1 .

6. Определите величины m_{\pm} , a_{\pm} и a сильного электролита А в водном растворе с моляльной концентрацией m_1 .

7. Вычислите ионную силу раствора, содержащего одновременно электролит А с концентрацией m_1 и электролит В с концентрацией m_2 .

8. По предельному закону Дебая–Хюккеля вычислите средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} электролита А с моляльной концентрацией m_1 при 298 К, если в растворе также присутствует электролит В с моляльной концентрацией m_2 .

9. С помощью предельного закона Дебая–Хюккеля вычислите γ_{\pm} электролита В с моляльной концентрацией m_2 при 298 К в присутствии в растворе также электролита А с моляльной концентрацией m_1 .

10. На основании справочных данных ([3], табл. 72) о величинах средних ионных коэффициентов активности для электролита А начертите график $\lg \gamma_{\pm} = f(\sqrt{I})$ от $m=0$ до $m=3$. На график нанесите зависимость $\lg \gamma_{\pm} = f(\sqrt{I})$ в соответствии с предельным законом Дебая–Хюккеля. Сделайте вывод о характере изменения коэффициента активности сильного электролита с увеличением концентрации.

11. Найдите рН раствора электролита С с концентрацией m_1 (табл. 2).

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

- а) в водном растворе этого вещества,
 б) в присутствии электролита А с моляльной концентрацией m_1 .

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

Таблица 2

№ варианта	Электролит А	m_1	Электролит В	m_2	Соединение	
					С	D
1	KI	0,003	FeCl ₂	0,002	HBr	AgI
2	NaNO ₃	0,002	CuCl ₂	0,002	HNO ₃	ZnS
3	LiBr	0,002	MgSO ₄	0,002	HClO ₄	AgBr
4	CuSO ₄	0,001	ZnCl ₂	0,001	HCl	AgCl
5	KNO ₃	0,002	H ₂ SO ₄	0,001	KOH	AgIO ₃
6	NaNO ₃	0,002	NaOH	0,003	HI	CdCO ₃
7	Li ₂ SO ₄	0,002	KNO ₃	0,003	LiOH	BaSO ₄
8	KCl	0,001	LaBr ₃	0,001	NaOH	AgCl
9	KBr	0,002	KCl	0,001	HNO ₃	AgBr
10	K ₂ S	0,001	CuCl ₂	0,001	KOH	PbS
11	NaClO ₄	0,002	LiCl	0,002	HBr	ZnS
12	KCN	0,001	LaCl ₃	0,001	HClO ₄	AgCN
13	H ₂ SO ₄	0,001	FeCl ₃	0,001	HNO ₃	PbSO ₄
14	CuSO ₄	0,001	NaCl	0,002	HCl	BaSO ₄
15	BaCl ₂	0,001	CuSO ₄	0,001	LiOH	AgCl
16	Na ₂ SO ₄	0,001	KClO ₃	0,002	KOH	BaSO ₄
17	KI	0,002	NaCl	0,005	HI	AgI
18	Ca(NO ₃) ₂	0,001	KClO ₄	0,002	HBr	CaCO ₃
19	KIO ₃	0,002	HCl	0,004	HClO ₄	CuCl
20	CuCl ₂	0,001	NaI	0,002	NaOH	AgCl

ЗАДАНИЕ 3

Термодинамика гальванического элемента

1. Приведите определение электрода, гальванического элемента.
2. Дайте определение электродного потенциала (в водородной шкале). Приведите гальванический элемент, ЭДС которого отвечает потенциалу более положительного электрода элемента, приведенного в табл. 3.
3. Приведите примеры электродов: 1-го рода, 2-го рода, газовых и окислительно-восстановительных. Напишите уравнения электродных полуреакций и уравнение Нернста для потенциала каждого электрода.
4. Для химического гальванического элемента А (табл. 3) укажите значения стандартных электродных потенциалов (E_i°) и запишите электродные реакции. Рассчитайте стандартное значение ЭДС элемента (E°).
5. Напишите химическую реакцию, самопроизвольно протекающую в гальваническом элементе А (табл. 3).
6. Рассчитайте ЭДС (E) гальванического элемента А при 298 К.
7. На базе электрода, являющегося положительным полюсом гальванического элемента А, составьте концентрационный гальванический элемент с переносом (концентрации контактирующих растворов m_1 и m_2).
8. Запишите суммарный процесс, протекающий в концентрационном гальваническом элементе, рассчитайте ЭДС этого элемента при 298 К и определите полярность электродов.
9. Напишите электрохимическую форму основного уравнения термодинамики, т.е. уравнение, связывающее стандартную ЭДС (E°) гальванического элемента, стандартный тепловой эффект ($\Delta_r H_T^\circ$) реакции, протекающей в элементе, и температурный коэффициент ЭДС $\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T}\right)_p$.
10. Составьте гальванический элемент без переноса, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция D (табл. 4).
11. Рассчитайте при 298 К стандартную ЭДС (E°) гальванического элемента без переноса, в котором протекает химическая реакция D, на основании значений стандартных электродных потенциалов [3].
12. Рассчитайте изменение стандартных термодинамических функций химической реакции D при 298 К ($\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$) используя значение E° (п. 11) и величину температурного коэффициента ЭДС (табл. 4).

Таблица 3

№ варианта	Гальванический элемент А	m_1	m_2
1	Ag Cu CuSO ₄ (m_1) NaCl(m_2) AgCl(s) Ag	0,20	0,10
2	Pt Pb PbSO ₄ (s) Na ₂ SO ₄ (m_1) HCl(m_2) H ₂ Pt	0,20	0,01
3	Cu Hg Hg ₂ Cl ₂ (s) CdCl ₂ (m_1) CuSO ₄ (m_2) Cu	0,10	0,02
4	Pt H ₂ H ₂ SO ₄ (m_1) KCl(m_2) Hg ₂ Cl ₂ (s) Hg Pt	0,03	0,40
5	Ag Fe FeCl ₃ (m_1) CdSO ₄ (m_2) Ag ₂ SO ₄ (s) Ag	0,03	0,02
6	Pb PbI ₂ (s) KI(m_1) NiSO ₄ (m_2) Ni Pb	0,01	0,10
7	Pt Cd CdSO ₄ HCl (m_2) Cl ₂ Pt	0,30	0,03
8	Pt Ag AgNO ₃ (m_1) H ₂ SO ₄ (m_2) Hg ₂ SO ₄ (s) Hg Pt	0,01	0,01
9	Pt Ag AgI(s) NaI(m_1) H ₂ SO ₄ (m_2) H ₂ Pt	0,10	0,30
10	Cu Zn ZnSO ₄ (m_1) HCl (m_2) CuCl(s) Cu	0,02	0,05
11	Pb Cd Cd(NO ₃) ₂ (m_1) KOH(m_2) PbO(s) Pb	0,30	0,20
12	Pt Hg Hg ₂ I ₂ (s) NaI(m_1) ZnSO ₄ (m_2) Zn Pt	0,10	0,02
13	Pt Zn ZnCl ₂ (m_1) H ₂ SO ₄ (m_2) Ag ₂ SO ₄ (s) Ag Pt	0,01	0,02
14	Ag AgI(s) KI(m_1) ZnCl ₂ (m_2) Zn Ag	0,20	0,01
15	Pt Cu Cu(NO ₃) ₂ (m_1) KCl(m_2) Hg ₂ Cl ₂ (s) Hg Pt	0,20	0,50
16	Ag Ni Ni(OH) ₂ (s) NaOH(m_1) AgNO ₃ (m_2) Ag	0,02	0,04
17	Pt Hg Hg ₂ SO ₄ (s) K ₂ SO ₄ (m_1) Cu(NO ₃) ₂ (m_2) Cu Pt	0,02	0,05
18	Ag Co CoSO ₄ (m_1) CuCl ₂ (m_2) AgCl(s) Ag	0,01	0,03
19	Pt Hg HgO(s) KOH(m_1) HCl (m_2) Cl ₂ Pt	0,05	0,20
20	Pt H ₂ NaOH (m ₁) NiSO ₄ (m_2) Ni Pt	0,30	0,40

13. Определите стандартную (термодинамическую) константу равновесия K° реакции D при 298 К.

14. Определите, какое количество теплоты Q выделяется (поглощается) при обратимой работе элемента без переноса ($T = 298$ К). Нагревается или охлаждается при этом гальванический элемент, если он работает в условиях плохого теплообмена с окружающей средой?

15. Составьте гальванический элемент, с помощью которого можно определить средний ионный коэффициент активности электролита А (табл. 4) в водном растворе с концентрацией m . Запишите уравнения электродных полуреакций и уравнение самопроизвольной химической

реакции, протекающих в гальваническом элементе. Получите выражение для расчета среднего ионного коэффициента электролита А.

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

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

Таблица 4

№ варианта	Химическая реакция D	$-\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_p, \frac{B}{K}$	Электролит	
			A	B
1	$H_2 + Hg_2SO_4 = H_2SO_4 + 2Hg$	$6,50 \cdot 10^{-4}$	H_2SO_4	$CH_2ClCOOH$
2	$Zn + Hg_2SO_4 = ZnSO_4 + 2Hg$	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$ZnCl_2$	CH_3COOH
3	$Cd + PbCl_2 = CdCl_2 + Pb$	$4,80 \cdot 10^{-4}$	$CuCl_2$	HCl
4	$Cd + Hg_2SO_4 = CdSO_4 + 2Hg$	$4,06 \cdot 10^{-5}$	$CuSO_4$	HNO_3
5	$Pb + 2AgI = PbI_2 + 2Ag$	$1,38 \cdot 10^{-4}$	$CdSO_4$	$(COOH)_2$
6	$Cd + 2AgCl = CdCl_2 + 2Ag$	$6,50 \cdot 10^{-4}$	$ZnSO_4$	H_2SO_4
7	$Pb + Hg_2Cl_2 = PbCl_2 + 2Hg$	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$CdCl_2$	$CHCl_2COOH$
8	$Zn + Hg_2SO_4 = ZnSO_4 + 2Hg$	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$NiSO_4$	$HCOOH$
9	$Cd + 2AgCl = CdCl_2 + 2Ag$	$6,50 \cdot 10^{-4}$	$ZnSO_4$	H_2CO_3
10	$Pb + Hg_2Cl_2 = PbCl_2 + 2Hg$	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$CoCl_2$	HNO_3
11	$Cd + Hg_2SO_4 = CdSO_4 + 2Hg$	$4,06 \cdot 10^{-5}$	CuI_2	H_3PO_4
12	$H_2 + Hg_2SO_4 = H_2SO_4 + 2Hg$	$6,50 \cdot 10^{-4}$	ZnI_2	CCl_3COOH
13	$Cd + 2AgCl = CdCl_2 + 2Ag$	$6,50 \cdot 10^{-4}$	$CuSO_4$	$HClO_4$
14	$Cd + PbCl_2 = CdCl_2 + Pb$	$4,80 \cdot 10^{-4}$	$NiCl_2$	HCl
15	$Pb + 2AgI = PbI_2 + 2Ag$	$1,38 \cdot 10^{-4}$	$CoSO_4$	H_3PO_4
16	$Cd + 2AgCl = CdCl_2 + 2Ag$	$6,50 \cdot 10^{-4}$	$CdCl_2$	CH_3COOH
17	$H_2 + Hg_2SO_4 = H_2SO_4 + 2Hg$	$6,50 \cdot 10^{-4}$	$FeBr_2$	$HCOOH$
18	$Cd + Hg_2SO_4 = CdSO_4 + 2Hg$	$4,06 \cdot 10^{-5}$	HI	H_2CO_3
19	$Cd + PbCl_2 = CdCl_2 + Pb$	$4,80 \cdot 10^{-4}$	$FeSO_4$	$(COOH)_2$
20	$Pb + 2AgI = PbI_2 + 2Ag$	$1,38 \cdot 10^{-4}$	$ZnSO_4$	CH_3COOH

ЗАДАНИЕ 4

Кинетика необратимых химических реакций.

Влияние температуры на скорость реакции

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

2. Запишите основной постулат химической кинетики (закон действующих масс) для реакции $\nu_A A + \nu_B B = \nu_D D + \nu_E E$. Как зависит скорость реакции от концентрации реагирующих веществ?

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

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

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

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

7. Запишите уравнения для расчёта времени полупревращения для реакций 1-го, 2-го и нулевого порядков. Для реакции какого порядка снижение концентрации исходного вещества до величины, вдвое меньшей первоначальной, произойдёт быстрее (за меньший промежуток времени), если константы скоростей и начальные концентрации реагентов для реакций всех порядков одинаковы ($c_0 \leq 1$ моль / дм³)?

8. На основании зависимости общего давления реакционной смеси от времени протекания реакции при постоянном объёме $V = 1$ м³ и температуре T_1 (табл. 5) найдите парциальные давления исходного вещества (p_i) в Па в моменты времени t, c .

9. Используя уравнение Менделеева–Клапейрона рассчитайте концентрацию исходного вещества (c , моль/м³) в моменты времени t, c протекания реакции (табл. 5).

10. Постройте график зависимости концентрации исходного вещества от продолжительности реакции $c = f(t)$.

11. По тангенсу угла наклона касательной к кривой $c = f(t)$ определите скорость реакции в момент времени t_1 .

12. Рассчитайте значения $\lg c$ и $1/c$ для исходного вещества в различные моменты времени t протекания реакции.

13. Постройте графики зависимостей $\lg c = f(t)$ и $1/c = f(t)$.

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

15. Определите графически константу скорости изучаемой реакции k при температуре T_1 .

16. Определите количество молей исходного вещества, которое прореагирует к моменту времени t_1 в объёме 1 м^3 .

17. Определите время полупревращения $t_{1/2}$ исходного вещества при температуре T_1 .

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

19. Используя величину температурного коэффициента константы скорости реакции γ (табл. 5) определите, во сколько раз увеличится скорость изучаемой реакции при повышении температуры на 30°C .

20. Приведите уравнение Аррениуса в дифференциальной и интегральной формах. Графическая интерпретация уравнения Аррениуса в координатах $\lg k = f(1/T)$. Как по этой зависимости определить энергию активации реакции E_A ?

21. Экспоненциальная форма уравнения Аррениуса. Предэкспоненциальный множитель A уравнения Аррениуса.

22. На базе значения температурного коэффициента Вант-Гоффа γ (температурный интервал от T_1 до $T_2 = T_1 + 10$) рассчитайте величину энергии активации реакции E_A в кДж/моль.

23. Вычислите величину предэкспоненциального множителя A уравнения Аррениуса.

24. Определите время полупревращения $t_{1/2}$ исходного вещества при температуре $T_2 = T_1 + 30$ К. Зависит ли $t_{1/2}$ от температуры?

25. Запишите уравнение Аррениуса, описывающее скорость изучаемой реакции в экспоненциальной форме, подставив в него полученные выше значения энергии активации E_A (п. 22) и предэкспоненциального множителя A (п. 23).

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

Таблица 5

Вариант № 1		Вариант № 2		Вариант № 3		Вариант № 4	
$2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ $T_1 = 938$ К, $t_1 = 200$ с $\gamma = 1,4$		$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$ $T_1 = 693$ К, $t_1 = 200$ с $\gamma = 2,2$		$2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ $T_1 = 650$ К, $t_1 = 300$ с $\gamma = 1,7$		$\text{HCHO} = \text{H}_2 + \text{CO}$ $T_1 = 631$ К, $t_1 = 5000$ с $\gamma = 2,0$	
$t, \text{с}$	$p \cdot 10^{-3}$ Па	$t, \text{с}$	$p \cdot 10^{-3}$ Па	$t, \text{с}$	$p \cdot 10^{-3}$ Па	$t, \text{с}$	$p \cdot 10^{-3}$ Па
0	7,78	0	5,76	0	26,66	0	49,44
30	7,98	30	6,18	100	28,13	1200	69,13
60	8,16	60	6,56	200	29,59	2400	78,78
120	8,52	120	7,26	400	32,63	6000	88,25
240	9,04	240	8,37	600	35,62	12000	92,92
300	9,23	300	8,81	800	38,38	18000	94,73
						24000	95,71
Вариант № 5		Вариант № 6		Вариант № 7		Вариант № 8	
$2\text{F}_2\text{O} = 2\text{F}_2 + \text{O}_2$ $T_1 = 543$ К, $t_1 = 3000$ с $\gamma = 1,8$		$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ $T_1 = 825$ К, $t_1 = 130$ с $\gamma = 1,5$		$2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ $T_1 = 938$ К, $t_1 = 100$ с $\gamma = 1,3$		$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$ $T_1 = 631$ К, $t_1 = 200$ с $\gamma = 1,4$	
$t, \text{с}$	$p \cdot 10^{-3}$ Па	$t, \text{с}$	$p \cdot 10^{-3}$ Па	$t, \text{с}$	$p \cdot 10^{-3}$ Па	$t, \text{с}$	$p \cdot 10^{-3}$ Па
0	4,52	0	53,50	0	7,78	0	5,25
1200	4,66	60	77,82	30	7,98	60	5,69
2400	4,79	120	96,63	60	8,16	120	6,00
6000	5,09	150	104,36	120	8,52	150	6,13
12000	5,43	180	111,16	240	9,04	180	6,24
18000	5,66	240	122,38	300	9,23	240	6,42
24000	5,82	300	131,05			300	6,57

Окончание табл. 5

Вариант № 9		Вариант № 10		Вариант № 11		Вариант № 12	
$2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ $T_1 = 650 \text{ К}, t_1 = 200 \text{ с}$ $\gamma = 1,8$		$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2 = 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6$ $T_1 = 778 \text{ К}, t_1 = 700 \text{ с}$ $\gamma = 1,5$		$2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$ $T_1 = 353 \text{ К}, t_1 = 80 \text{ с}$ $\gamma = 3,0$		$\text{HCHO} = \text{H}_2 + \text{CO}$ $T_1 = 631 \text{ К}, t_1 = 7000 \text{ с}$ $\gamma = 1,9$	
$t, \text{ с}$	$p \cdot 10^{-3} \text{ Па}$	$t, \text{ с}$	$p \cdot 10^{-3} \text{ Па}$	$t, \text{ с}$	$p \cdot 10^{-3} \text{ Па}$	$t, \text{ с}$	$p \cdot 10^{-3} \text{ Па}$
0	26,66	0	23,90	0	17,61	0	49,44
100	28,13	360	26,47	30	20,63	1200	69,13
200	29,59	600	28,06	50	22,04	2400	78,78
400	32,63	840	29,48	70	23,11	6000	88,25
600	35,62	1320	32,30	90	23,92	12000	92,92
800	38,38	1800	34,96	100	24,24	18000	94,73
		2280	37,34	120	24,77	24000	95,71
Вариант № 13		Вариант № 14		Вариант № 15		Вариант № 16	
$2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ $T_1 = 938 \text{ К}, t_1 = 200 \text{ с}$ $\gamma = 1,6$		$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2 = 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6$ $T_1 = 778 \text{ К}, t_1 = 500 \text{ с}$ $\gamma = 2,0$		$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$ $T_1 = 631 \text{ К}, t_1 = 100 \text{ с}$ $\gamma = 1,5$		$2\text{F}_2\text{O} = 2\text{F}_2 + \text{O}_2$ $T_1 = 543 \text{ К}, t_1 = 4000 \text{ с}$ $\gamma = 2,3$	
$t, \text{ с}$	$p \cdot 10^{-3} \text{ Па}$	$t, \text{ с}$	$p \cdot 10^{-3} \text{ Па}$	$t, \text{ с}$	$p \cdot 10^{-3} \text{ Па}$	$t, \text{ с}$	$p \cdot 10^{-3} \text{ Па}$
0	7,78	0	23,90	0	5,25	0	4,52
30	7,98	360	26,47	60	5,69	1200	4,66
60	8,16	600	28,06	120	6,00	2400	4,79
120	8,52	840	29,48	150	6,13	6000	5,09
240	9,04	1320	32,30	180	6,24	12000	5,43
300	9,23	1800	34,96	240	6,42	18000	5,66
		2280	37,34	300	6,57	24000	5,82
Вариант № 17		Вариант № 18		Вариант № 19		Вариант № 20	
$2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$ $T_1 = 353 \text{ К}, t_1 = 60 \text{ с}$ $\gamma = 2,6$		$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ $T_1 = 825 \text{ К}, t_1 = 100 \text{ с}$ $\gamma = 1,4$		$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$ $T_1 = 693 \text{ К}, t_1 = 100 \text{ с}$ $\gamma = 1,7$		$2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ $T_1 = 650 \text{ К}, t_1 = 250 \text{ с}$ $\gamma = 2,2$	
$t, \text{ с}$	$p \cdot 10^{-3} \text{ Па}$	$t, \text{ с}$	$p \cdot 10^{-3} \text{ Па}$	$t, \text{ с}$	$p \cdot 10^{-3} \text{ Па}$	$t, \text{ с}$	$p \cdot 10^{-3} \text{ Па}$
0	17,61	0	53,50	0	5,76	0	26,66
30	20,63	60	77,82	30	6,18	100	28,13
50	22,04	120	96,63	60	6,56	200	29,59
70	23,11	150	104,36	120	7,26	400	32,63
90	23,92	180	111,16	240	8,37	600	35,62
100	24,24	240	122,38	300	8,81	800	38,38
120	24,77	300	131,05				

ЗАДАНИЕ 5

Сложные реакции.

Кинетика последовательных реакций

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

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

3. Изобразите кинетическую схему обратимой реакции 1-го порядка. Запишите систему дифференциальных уравнений для описания скоростей отдельных стадий сложной реакции и реакции в целом. Приведите интегральные формы кинетического уравнения обратимой реакции 1-го порядка, на основе которых могут быть рассчитаны константы скоростей прямой k_1 и обратной k_2 реакций.

4. Изобразите кинетическую схему для 2-х параллельных реакций 1-го порядка. Запишите систему дифференциальных уравнений для описания скоростей элементарных стадий процесса и реакции в целом. Приведите интегральные формы кинетического уравнения, позволяющие рассчитывать константы скоростей (k_1 и k_2) элементарных стадий реакции.

5. Запишите систему дифференциальных уравнений для описания скоростей последовательной реакции 1-го порядка (реакция D), если реакция протекает в соответствии со схемой $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$.

6. Приведите интегральные формы кинетического уравнения для расчёта концентрации каждого из трёх реагентов (A, B и C) последовательной реакции 1-го порядка (реакция D).

7. Приведите формулу для расчёта времени достижения максимальной концентрации промежуточного вещества B и рассчитайте t_{\max} (значения констант скоростей k_1 и k_2 взять в табл. 6)

8. Приведите формулу для расчёта максимальной концентрации промежуточного вещества B и вычислите $c_{B,\max}$.

9. Сделайте вывод о том, как изменяется (возрастает или уменьшается) величина максимальной концентрации промежуточного вещества B при изменении отношения констант скоростей промежуточных стадий k_2/k_1 последовательной реакции D.

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

11. Найдите время, отвечающее точке перегиба на кривой зависимости концентрации продукта С реакции D от времени, т.е. $c_C = f(t)$.

12. Вычислите концентрации всех трёх реагентов (А, В и С) для реакции D в момент времени t_1 .

13. На основе данных (табл. 6) о величинах констант скоростей элементарных стадий (k_1 и k_2) последовательной реакции 1-го порядка $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ рассчитайте концентрации (c , моль/дм³) реагентов А, В и С в различные моменты времени ($t = 1, 2, 3, 5, 7, 10, 13$ и 20 мин).

14. Постройте графики зависимости $c = f(t)$ для каждого из реагирующих веществ (А, В и С) последовательной химической реакции D.

15. По графику $c_B = f(t)$ приближенно определите координаты положения максимальной концентрации промежуточного вещества В, т.е. величины $c_{B,max}$ и t_{max} .

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

Таблица 6

№ варианта	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$	$t_1, \text{мин}$	№ варианта	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$	$t_1, \text{мин}$
1	0,20	0,10	4	11	0,20	0,40	11
2	0,20	0,05	4	12	0,30	0,50	11
3	0,03	0,10	6	13	0,40	0,60	9
4	0,03	0,05	6	14	0,50	0,60	9
5	0,04	0,20	7	15	0,60	0,80	6
6	0,04	0,30	7	16	0,70	0,30	6
7	0,05	0,15	8	17	0,40	0,15	4
8	0,05	0,10	8	18	0,50	0,10	4
9	0,06	0,20	12	19	0,70	0,20	7
10	0,06	0,15	12	20	0,60	0,20	7

ЗАДАНИЕ 6

Фотохимические, цепные и каталитические реакции

1. Фотохимические реакции

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

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

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

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

Таблица 7

№ варианта	Фотохимическая реакция	Продукт А	Время облучения (t , с)	η	λ , нм
1	$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$	COCl_2	13	1,0	436
2	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	21400	0,8	445
3	$\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CO} + 2\text{H}_2$	CO	67000	0,5	313
4	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$	HBr	16450	0,8	552
5	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$	HCl	1	1,0	320
6	$\text{HCHO} = \text{H}_2 + \text{CO}$	CO	323000	0,3	310
7	$2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$	I_2	5360	0,9	240
8	$\text{H}_2\text{S} = \text{H}_2 + \text{S}$	S	147400	0,6	208
9	$\text{NO}_2 = \text{NO} + 1/2\text{O}_2$	NO	122620	0,2	400
10	$\text{HCOOH} + \text{I}_2 = 2\text{HI} + \text{CO}_2$	HI	146000	0,3	210
11	$\text{HClO} = \text{HCl} + 1/2\text{O}_2$	HCl	51550	0,4	391
12	$\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	CH_4	500500	0,7	210
13	$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$	O_2	13930	0,2	330
14	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{O}_2$	O_2	1207000	0,1	254
15	$\text{C}_7\text{H}_8 + \text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$	$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$	8500	0,5	405
16	$\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{I}_2$	C_2H_4	32140	0,6	436
17	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	16530	0,9	420
18	$3\text{O}_2 = 2\text{O}_3$	O_3	229620	0,1	207
19	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$	C_2H_6	783500	0,4	313
20	$\text{Cl}_2\text{O} = \text{Cl}_2 + 1/2\text{O}_2$	Cl_2	18630	1,0	445

2. Цепные реакции

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

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

7. Поясните, в чём состоит различие неразветвлённых и разветвлённых цепных реакций.

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

9. Получите кинетическое уравнение для скорости неразветвлённой цепной реакции $\left(\frac{d[P]}{dt}\right)$, P – продукт реакции.

10. Приведите кинетические кривые, выражающие зависимость скорости неразветвлённой и разветвлённой цепной реакции от времени, $v = f(t)$. На том же графике изобразите кинетическую кривую для реакции с термическим возбуждением.

Таблица 8

№ варианта	Реакция D	Стадии цепной реакции D
1	2	3
1, 11	$\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$	$\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{k_1} \text{CH}_3 \bullet + \text{CHO} \bullet$ $\text{CH}_3 \bullet + \text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{k_2} \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO} \bullet$ $\text{CH}_3\text{CO} \bullet + \text{M} \xrightarrow{k_3} \text{CH}_3 \bullet + \text{CO}$ $2 \text{CH}_3\text{CO} \bullet \xrightarrow{k_4} \text{CH}_3\text{COCOCH}_3$
2, 12	$\text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{Cl}_6$	$\text{Cl}_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} 2 \text{Cl} \bullet$ $\text{Cl} \bullet + \text{C}_2\text{Cl}_4 \xrightarrow{k_2} \text{C}_2\text{Cl}_5 \bullet$ $\text{C}_2\text{Cl}_5 \bullet + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_3} \text{Cl} \bullet + \text{C}_2\text{Cl}_6$ $2 \text{C}_2\text{Cl}_5 \bullet \xrightarrow{k_4} \text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{C}_2\text{Cl}_4$
3, 13	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{HCl}$	$\text{Cl}_2 \xrightarrow{k_1} 2 \text{Cl} \bullet$ $\text{Cl} \bullet + \text{H}_2 \xrightarrow{k_2} \text{HCl} + \text{H} \bullet$ $\text{H} \bullet + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_3} \text{HCl} + \text{Cl} \bullet$ $2 \text{Cl} \bullet + \text{M} \xrightarrow{k_4} \text{Cl}_2$

Окончание табл. 8

1	2	3
4, 14	$C_2H_4Cl_2 = C_2H_3Cl + HCl$	$C_2H_4Cl_2 \xrightarrow{k_1} C_2H_4Cl\bullet + Cl\bullet$ $Cl\bullet + C_2H_4Cl_2 \xrightarrow{k_2} C_2H_3Cl_2\bullet + HCl$ $C_2H_3Cl_2\bullet \xrightarrow{k_3} C_2H_3Cl + Cl\bullet$ $C_2H_3Cl_2\bullet + \text{стенка} \xrightarrow{k_4} C_2H_3Cl_2(\text{адс})$
5, 15	$C_2H_6 + Cl_2 = C_2H_5Cl + HCl$	$Cl_2 + hv \xrightarrow{k_1} 2Cl\bullet$ $Cl\bullet + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} C_2H_5\bullet + HCl$ $C_2H_5\bullet + Cl_2 \xrightarrow{k_3} C_2H_5Cl + Cl\bullet$ $2C_2H_5\bullet \xrightarrow{k_4} C_2H_6 + C_2H_6$
6, 16	$HCOOH + Cl_2 = CO_2 + 2HCl$	$Cl_2 + hv \xrightarrow{k_1} 2Cl\bullet$ $Cl\bullet + HCOOH \xrightarrow{k_2} HCOO\bullet + HCl$ $HCOO\bullet + Cl_2 \xrightarrow{k_3} CO_2 + HCl + Cl\bullet$ $2Cl\bullet + M \xrightarrow{k_4} Cl_2$
7, 17	$2CH_4 = C_2H_6 + H_2$	$CH_4 \xrightarrow{k_1} CH_3\bullet + H\bullet$ $CH_4 + CH_3\bullet \xrightarrow{k_2} C_2H_6 + H\bullet$ $CH_4 + H\bullet \xrightarrow{k_3} CH_3\bullet + H_2$ $CH_3\bullet + CH_3\bullet + M \xrightarrow{k_4} C_2H_6 + M$
8, 18	$CO + Cl_2 = COCl_2$	$Cl_2 + hv \xrightarrow{k_1} 2Cl\bullet$ $Cl\bullet + CO \xrightarrow{k_2} COCl\bullet$ $COCl\bullet + Cl_2 \xrightarrow{k_3} COCl_2 + Cl\bullet$ $2Cl\bullet + M \xrightarrow{k_4} Cl_2$
9, 19	$H_2 + Br_2 = 2HBr$	$Br_2 + hv \xrightarrow{k_1} 2Br\bullet$ $Br\bullet + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H\bullet$ $H\bullet + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br\bullet$ $Br\bullet + Br\bullet + M \xrightarrow{k_4} Br_2 + M$
10, 20	$CH_3COOH + Cl_2 =$ $= CH_3Cl + CO_2 + HCl$	$Cl_2 \xrightarrow{k_1} 2Cl\bullet$ $Cl\bullet + CH_3COOH \xrightarrow{k_2} CH_3\bullet + CO_2 + HCl$ $CH_3\bullet + Cl_2 \xrightarrow{k_4} CH_3Cl + Cl\bullet$ $2CH_3\bullet + M \xrightarrow{k_5} C_2H_6$

3. Каталитические реакции

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

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

13. Как влияет введение катализатора в реакционную систему на смещение химического равновесия (константу химического равновесия K^0)? Для обратимой гомогенной реакции 1-го порядка на одном графике приведите зависимость концентрации исходного реагента и продукта от времени протекания реакции для некаталитической и каталитической реакций (рассмотрите случаи $K^0 < 1$, $K^0 = 1$ и $K^0 > 1$).

14. Какова основная причина увеличения скорости химической реакции в присутствии катализатора?

15. Селективность (избирательность) действия катализатора. Мера селективности каталитического действия.

16. Какие из следующих термодинамических и кинетических характеристик химической реакции изменяются при введении в реакционную систему катализатора: энергия активации E_A , предэкспоненциальный множитель A , изменение энергии Гиббса ΔG^0 , тепловой эффект ΔH^0 , изменение энтропии ΔS^0 , константа скорости k , энтальпия активации ΔH^\ddagger , энтропия активации ΔS^\ddagger , энергия Гиббса активации ΔG^\ddagger ?

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

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

19. Приведите кинетическую схему отдельного (поэтапного) механизма каталитической химической реакции и изобразите энергетическую диаграмму.

Таблица 10

№ варианта	Реакция В	Катализатор	$E_{\text{некат}}$, кДж/моль	$E_{\text{кат}}$, кДж/моль	T , К
1	$A + B = C$	Pt	120	80	450
2	$A + 2B = 2C$	Rh	150	120	500
3	$1/2 A + B = C$	Cu	200	130	400
4	$A + 3B = 2C$	Al_2O_3	90	80	420
5	$2A + B = C$	Cr_2O_3	140	90	480
6	$3A + B = 2C$	Fe_2O_3	110	70	600
7	$A + 2B = C$	Ni	80	60	380
8	$A + B = 2C$	Ru	130	110	520
9	$2A + 1/2 B = 2C$	Os	160	120	540
10	$A + 2B = 3C$	Pd	180	130	460
11	$2A + B = 2C$	Re	150	80	450
12	$A + 2B = C$	Ni	180	120	550
13	$A + 1/2 B = C$	V_2O_3	220	150	440
14	$2A + B = 3C$	TiO_2	120	80	460
15	$2A + B = 2C$	NiO	140	100	580
16	$A + B = 3C$	Co_3O_4	130	70	650
17	$1/2 A + 2B = 2C$	MnO_2	120	60	480
18	$A + 1/2 B = 2C$	RuO_2	150	110	620
19	$A + 2B = 3C$	$Al_2O_3 \cdot MoO_3$	160	130	550
20	$A + 2B = 2C$	$ZnO \cdot Cr_2O_3$	190	120	490

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

Литература

1. Краткий справочник физико-химических величин /под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – СПб. : Химия, 2002. – 240 с.
2. *Киселева Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В.* Сборник примеров и задач по физической химии. – М. : Высшая школа, 1991. – 527 с.
3. Задания по физической химии для самостоятельной работы студентов /под ред. И. В. Кудряшова. – М. : МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1986. – 36 с.
4. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля /под ред. С. Ф. Белевского. – М. : Высшая школа, 1979. – 119 с.
5. Практикум по физической химии /под ред. И. В. Кудряшова. – М. : Высшая школа, 1986. – 495 с.
7. *Стромберг А. Г., Семченко Д. П.* Физическая химия. – М. : Высшая школа, 2006. – 528 с.
8. *Вишняков А. В., Кизим Н. Ф.* Физическая химия. – М. : Химия, 2012. – 840 с.
9. *Мерецкий А. М., Белик В. В.* Растворы электролитов. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – 126 с.
10. *Мерецкий А. М., Белик В. В.* Основы электрохимической термодинамики. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. – 180 с.