

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»
ИНСТИТУТ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

И.В. Апыхтина
Е.А. Новикова

Методическое пособие
по подготовке к олимпиадам
школьников инженерной
направленности

Физико-химическое направление

**«ФИЗИКА, ХИМИЯ.
2. Растворы. Кинетика»**

9–11-й классы



Москва 2017

УДК 544
А76

Апыхтина И.В.

А76 Методическое пособие по подготовке к олимпиадам школьников инженерной направленности : Физико-химическое направление «Физика и химия. 2. Растворы. Кинетика» : 9–11-й классы / И.В. Апыхтина, Е.А. Новикова. – М. : Изд. Дом НИТУ «МИСиС», 2017. – 81 с.

Цель пособия – помочь школьникам эффективно подготовиться к олимпиадам физико-химического направления.

Часть 2 пособия включает в себя разделы физической химии – растворы, гальванические элементы и формальную кинетику.

Пособие содержит примеры олимпиадных заданий с разбором и анализом их выполнения, а также справочные материалы.

Предназначено для школьников 9–11 классов и учителей физики, химии, математики. Материалы пособия могут быть использованы для подготовки к различным олимпиадам, а также на уроках естественных дисциплин.

УДК 544

© И.В. Апыхтина,
Е.А. Новикова, 2017
© НИТУ «МИСиС», 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Часть 6. Термодинамическая теория растворов.....	4
Часть 7. Способы выражения концентраций растворов	6
Часть 8. Законы, действующие в бесконечно- разбавленных растворах.....	19
Часть 9. Термодинамика гальванических элементов.....	37
Часть 10. Скорость химической реакции. Понятие энергии активации.....	51
Библиографический список	79
Приложение.....	79

Часть 6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ

Раствором называется однородная смесь, состоящая из двух или большего числа веществ, состав которой в известных пределах может непрерывно изменяться. Однородными являются и химические соединения, но их состав не может изменяться непрерывно, так как они подчиняются закону постоянства состава и кратных соотношений.

Различают газообразные, твердые и жидкие растворы.

Газообразные растворы обычно представляют собой смеси газов и реже растворы жидкостей или твердых веществ в газах.

Твердые растворы образуются при кристаллизации жидких расплавов или при растворении газов в твердых веществах. Различают твердые растворы замещения, внедрения и вычитания.

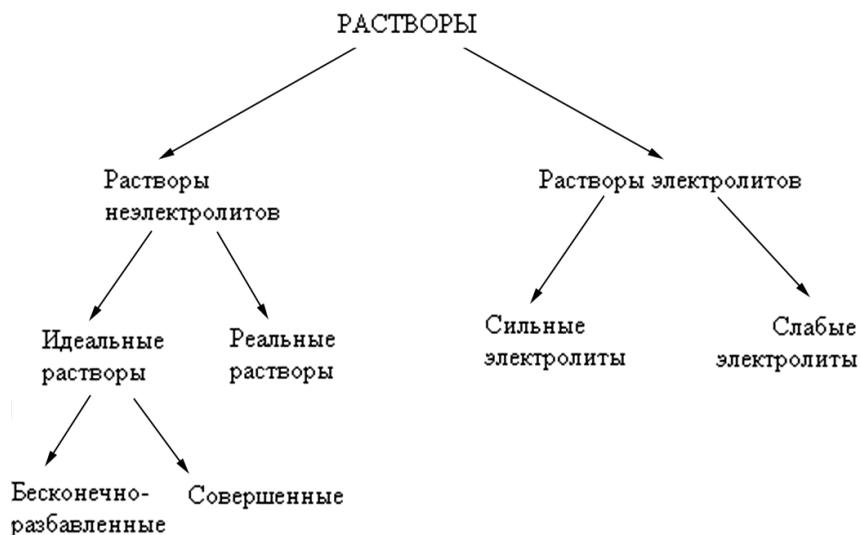
Твердые растворы замещения, которые образуются при сохранении структуры кристаллической решетки растворителя, являются наиболее распространенными. При образовании твердых растворов замещения в узлах кристаллической решетки данного вещества атомы, молекулы и ионы замещаются частицами другого вещества. Образование таких растворов возможно, если оба вещества близки по кристаллохимическим свойствам и размерам частиц. При образовании твердых растворов замещения оба вещества часто неограниченно растворяются друг в друге, при этом образуется непрерывный ряд твердых растворов. Тип решетки и число частиц в кристаллической ячейке при этом остаются неизменными, но изменяются ее объем и плотность.

Твердые растворы внедрения получают путем внедрения частиц одного вещества в междоузлия кристаллической решетки другого вещества (растворителя). Растворы внедрения образуются в том случае, когда размеры частиц внедряемого вещества меньше размеров частиц растворителя. При образовании твердых растворов этого типа растворимость внедряющегося компонента ограничена, вследствие чего образуется непрерывный ряд твердых растворов. Число частиц в элементарной кристаллической ячейке и ее объем увеличиваются.

Твердые растворы вычитания встречаются значительно реже. Они получают при выпадении некоторых атомов из кристаллической ячейки, в связи с чем эти растворы иногда называют твердыми растворами с дефектной решеткой.

На практике наиболее часто приходится встречаться с жидкими растворами. В жидком растворе обычно различают растворитель и растворенное вещество. Под растворителем понимают вещество, которое имеется в растворе в большем количестве. Остальные компоненты, присутствующие в растворе в меньших количествах, называются растворенными веществами. Такое деление на растворитель и растворенное вещество крайне условно, особенно если количества компонентов в растворе соизмеримы. Для образования жидкого раствора в качестве растворителя применяют воду или органические растворители (спирты, кетоны, кислоты, эфиры, углеводороды).

При образовании жидких растворов растворенное вещество может находиться в виде отдельных молекул или ассоциатов, состоящих из нескольких молекул, либо частично или полностью диссоциировать на ионы. В связи с этим жидкие растворы подразделяются на растворы неэлектролитов и растворы электролитов:



7. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ

Важной характеристикой раствора является его состав, или концентрация компонентов. Для выражения концентраций растворов применяются различные способы.

1. **Мольная доля** (X_i), или **мольный процент** (X_i , % мол.).

Мольная доля – отношение числа молей данного компонента к общему числу молей.

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i};$$

$$\text{мол. \%} = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100\%.$$

2. **Массовая доля** (W_i) или **массовый (весовой) процент** (W_i , %, масс. % вес.).

Массовая (весовая) доля – отношение массы данного компонента в растворе к массе раствора:

$$W_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \dots$$

Массовый (весовой) процент:

а) массовая (весовая) доля, выраженная в процентах;

б) количество граммов растворенного вещества в 100 г раствора.

Например:

10 % по массе раствор KCl: 10 г. KCl в 100 г раствора или 10 г KCl в 90 г растворителя.

3. **Молярная концентрация** (молярность) (C_i) – число молей растворенного вещества, содержащееся в 1 литре раствора: $[C_i] = \text{моль/л}$.

4. **Моляльность** (m) – число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя: $[m] = \text{моль/1 кг растворителя}$.

5. **Нормальность** (N_i) – количество грамм-эквивалент растворенного вещества, содержащееся в 1 литре раствора. $[N_i] = \text{г-экв/моль}$.

Также необходимо дать определение растворимости.

Растворимость – максимальная масса вещества, способная раствориться в 100 г. растворителя при данной температуре.

Типовые задачи с решениями

Задача 7.1. Выразите концентрацию 50%-ного (по весу) водного раствора AgNO_3 через молярность, нормальность, моляльность, и мольную долю. Плотность раствора при 18°C $1,668\text{ г/см}^3$.

Решение. По определению весового процента этот раствор содержит 50 г. AgNO_3 в 100 г раствора, или 50 г AgNO_3 в 50 г воды;

$$m(\text{AgNO}_3) = 50\text{ г};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 50\text{ г};$$

$$m_{\text{раствора}} = 100\text{ г};$$

а) молярность – число молей растворенного вещества в 1 л раствора.

$$M(\text{AgNO}_3) = 108 + 14 + 16 \cdot 3 = 170\text{ г/моль};$$

$$n_{\text{AgNO}_3} = \frac{50}{170} = 0,29\text{ моля};$$

$$V_{\text{раствора}} = \frac{m_{\text{раствора}}}{\rho_{\text{раствора}}} = \frac{100}{1,668} = 59,95\text{ см}^3;$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 0,29\text{ моля } \text{AgNO}_3 \text{ содержится в } 59,95\text{ см}^3 \text{ раствора} \\ C \text{ молей } \text{AgNO}_3 \text{ содержится в } 1000\text{ см}^3 \text{ раствора} \end{array} \right\},$$

$$C = \frac{0,29 \cdot 1000}{59,95} = 4,84\text{ моль/л};$$

б) нормальность – число грамм-эквивалент растворенного вещества в 1 л раствора.

Нормальность можно рассчитать, зная молярность и валентность металла (для солей), количество атомов водорода, входящих в кислоту, или количество групп OH (для оснований).

В данном случае валентность серебра – единица, значит, для AgNO_3 нормальность будет равна молярности:

$$N = C = 4,84\text{ г-экв/л.}$$

в) моляльность – количество молей растворенного вещества в 1 кг растворителя;

$$\left. \begin{array}{l} 0,29 \text{ моля } \text{AgNO}_3 \text{ содержится в } 50 \text{ г воды} \\ m \text{ молей } \text{AgNO}_3 \text{ содержится в } 1000 \text{ г воды} \end{array} \right\}$$

$$m = \frac{0,29 \cdot 1000}{50} = 5,8 \text{ моль/1 кг воды;}$$

г) мольная доля – отношение числа молей данного компонента к сумме чисел молей всех компонентов раствора.

Рассчитаем число молей воды: $n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{50}{18} = 2,78$ молей, тогда

$$X_{\text{AgNO}_3} = \frac{0,29}{0,29 + 2,78} = 0,094.$$

Ответ: 4,84 моль/л; 4,84 г-экв/л; 5,8 моль/1 кг воды; 0,094.

Задача 7.2. Выразите концентрацию водного раствора через массовый процент, моляльность, мольную долю и нормальность. Концентрация водного раствора AlCl_3 равна 1,185 моль/л, а его плотность при 20 °С составляет 1,129 моль/л.

Решение. При решении задач на пересчет концентраций выпишите сначала три массы: массу раствора, массу растворенного вещества и массу растворителя.

В данной задаче в качестве способа выражения концентраций задана молярность, т.е. число молей растворенного вещества в 1 л раствора.

$$\text{Отсюда } m_{\text{раствора}} = V_{\text{раствора}} \rho_{\text{раствора}} = 1000 \cdot 1,129 = 1129 \text{ г;}$$

$$M_{\text{AlCl}_3} = 27 + 35,5 \cdot 3 = 133,5 \text{ моль/л;}$$

$$m_{\text{AlCl}_3} = 1,185 \cdot 133,5 = 158,2 \text{ г;}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 1129 - 158,2 = 970,8 \text{ г;}$$

а) массовый процент

$$\frac{m_{\text{AlCl}_3}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100 \% = \frac{158,2}{1129} \cdot 100 \% = 14 \%$$

б) моляльность:

$$\left. \begin{array}{l} 1,185 \text{ молей } \text{AlCl}_3 \text{ содержится в } 970,8 \text{ г воды} \\ m \text{ молей } \text{AlCl}_3 \text{ содержится в } 1000 \text{ г воды} \end{array} \right\},$$

$$m = \frac{1,185 \cdot 1000}{970,8} = 1,22 \text{ моль/1 кг воды};$$

в) мольная доля:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{970,8}{18} = 53,93 \text{ молей};$$

$$X_{\text{AlCl}_3} = \frac{1,185}{1,185 + 53,93} = 0,022;$$

г) нормальность.

Поскольку валентность алюминия равна трем, то нормальность будет равна 3 молярности, т.е. $N = 3C = 3 \cdot 1,185 = 3,56$ г-экв/л.

Ответ: 14 %; 1,22 моль/1 кг воды; 0,022; 3,56 г-экв/л.

Задача 7.3. Выразите концентрацию водного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ через массовый процент, молярность, мольную долю и нормальность, если моляльность этого раствора равна 1,33 моль/1 кг воды и плотность при 22 °С составляет 1,189 г/см³.

Решение. $M_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 64 + 2 \cdot (14 + 16 \cdot 3) = 188$ г/моль.

В данной задаче в качестве способа выражения концентраций задана моляльность, т.е. число молей растворенного вещества в 1 кг растворителя, значит

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ г};$$

$$m_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 1,33 \cdot 188 = 250,04 \text{ г};$$

$$m_{\text{раствора}} = 1000 + 250,04 = 1250,04 \text{ г};$$

а) массовый процент

$$\frac{m_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100 \% = \frac{250,04}{1250,04} \cdot 100 \% = 20 \%;$$

б) молярность

$$V_{\text{раствора}} = \frac{m_{\text{раствора}}}{\rho_{\text{раствора}}} = \frac{1250,04}{1,189} = 1051,3; \text{ см}^3$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 1,33 \text{ моля } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \text{ содержится в объеме } 1051,3 \text{ см}^3 \\ C \text{ молей } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \text{ содержится в объеме } 1000 \text{ см}^3 \end{array} \right\},$$

$$C = \frac{1,33 \cdot 1000}{1051,3} = 1,27 \text{ моль/л};$$

в) мольная доля:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ молей};$$

$$X_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = \frac{1,33}{1,33 + 55,56} = 0,023;$$

г) нормальность.

Поскольку валентность меди равна двум, то нормальность будет равна 2 молярности, т.е. $N = 2C = 2 \cdot 1,27 = 2,54$ г-экв/л.

Ответ: 20 %; 1,27 моль/л; 0,23; 2,54 г-экв/л.

Задача 7.4. Выразите концентрацию водного раствора через массовый процент, молярность, моляльность и нормальность, если мольная доля HCl в этом растворе равна 0,05, а плотность раствора при 18 °С составляет 1,05 г/см³.

Решение. а) массовый процент.

Примем массу раствора – 100 г.

Массу HCl обозначим через Y , тогда масса воды будет равна $100 - Y$.

Запишем известную нам мольную долю, учтя все введенные обозначения и то, что $M_{\text{HCl}} = 1 + 35,5 = 36,5$ г/моль, а $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18$ г/моль.

$$0,05 = \frac{\frac{Y}{36,5}}{\frac{Y}{36,5} + \frac{100 - Y}{18}};$$

$$0,05 = \frac{18Y}{18Y + 36,5 \cdot (100 - Y)};$$

$$0,05 \cdot (3650 - 18,5Y) = 18Y;$$

$$Y = 9,64.$$

Поскольку массовый процент можно определить как количество граммов растворенного вещества в 100 г раствора, то он в этой задаче будет равен 9,64 %.

б) молярность:

$$V_{\text{раствора}} = \frac{m_{\text{раствора}}}{\rho_{\text{раствора}}} = \frac{100}{1,05} = 95,24 \text{ см}^3;$$

$$n_{\text{HCl}} = \frac{9,64}{36,5} = 0,26 \text{ моля};$$

$$\left. \begin{array}{l} 0,26 \text{ моля HCl содержится в объеме } 95,24 \text{ см}^3 \\ C \text{ молей HCl содержится в объеме } 1000 \text{ см}^3 \end{array} \right\},$$

$$C = \frac{0,26 \cdot 1000}{95,24} = 2,74 \text{ моль/л};$$

в) моляльность:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 100 - 9,64 = 90,36 \text{ г};$$

$$\left. \begin{array}{l} 0,26 \text{ моля HCl содержится в } 90,36 \text{ г воды} \\ m \text{ молей HCl содержится в } 1000 \text{ г воды} \end{array} \right\},$$

$$m = \frac{0,26 \cdot 1000}{90,36} = 2,88 \text{ моль/1 кг воды};$$

г) нормальность.

Поскольку соляная кислота – одноосновная, т.е. содержит один атом водорода, то нормальность будет равна молярности: $N = C = 2,74 \text{ г-экв/л}$.

Ответ: 9,64 %; 2,47 моль/л; 2,88 моль/1 кг воды; 2,74 г-экв/л.

Кроме задач на прямой пересчет концентраций из одних единиц в другие существуют задачи на расчет концентраций растворов, полученных при упаривании, разбавлении, концентрировании и смешивании растворов с разными концентрациями.

Упаривание раствора

В результате упаривания исходного раствора его масса уменьшается, но количество растворенного вещества остается тем же. Обычно необходимо найти массовую долю раствора после упаривания.

Задача 7.5. Упарили 60 г 5 %-го раствора сульфата меди до 50 г. Определите массовую долю соли в полученном растворе.

Решение. Если масса исходного раствора 60 г, то $m_{\text{CuSO}_4} = 60 \cdot 0,05 = 3$ г. Масса раствора после упаривания стала равна 50 г, а масса растворенного вещества так и осталась равна 3 г. Поэтому

$$\left. \begin{array}{l} \{ 3 \text{ г содержится в } 50 \text{ г раствора} \\ \{ X \text{ г CuSO}_4 \text{ содержится в } 100 \text{ г раствора} \} \end{array} \right\}$$

$$X = \frac{3 \cdot 100}{50} = 6 \% \text{ (или массовая доля составляет } 0,06).$$

Ответ: 6 %.

Концентрирование раствора

Вопросом такой задачи обычно является: какую массу вещества надо дополнительно растворить в исходном растворе, чтобы приготовить раствор с известной концентрацией растворенного вещества?

Задача 7.6. Сколько граммов хлористого калия надо растворить в 90 г 8%-ого раствора этой соли, чтобы полученный раствор стал 10 %-ным.

Решение. $m_{\text{раствора}} = 90$ г;

$$m_{\text{KCl}} = 90 \cdot 0,08 = 7,2 \text{ г.}$$

Далее рассуждаем так: в исходном растворе содержалось 7,2 г растворенного вещества. Если мы добавим X г того же растворенного вещества, то увеличится не только масса самого растворенного вещества, но и масса раствора. В результате добавления получим новый 10%-ный раствор, т.е. 10 г KCl в 100 г раствора. Оформим эти рассуждения в виде пропорции:

$$\left. \begin{array}{l} \{ (7,2 + X) \text{ г KCl содержится в } (90 + X) \text{ г раствора} \\ \{ 10 \text{ г KCl содержится в } 100 \text{ г раствора} \} \end{array} \right\}$$

$$(7,2 + X) \cdot 100 = 10 \cdot (90 + X);$$

$$90 \cdot X = 180;$$

$$X = 2 \text{ г.}$$

Таким образом, в 90 г 8%-ного раствора KCl надо растворить 2 г этого вещества, чтобы раствор стал 10%-ным.

Ответ: 2 г CaCl.

Смешивание растворов с разными концентрациями

Есть два раствора с разными массами и разными концентрациями, их смешали и получили третий раствор. Обычно надо найти, какое количество каждого из двух растворов надо взять, чтобы получился третий раствор с известной концентрацией.

Задача 7.7. Определите массы исходных растворов с массовыми долями гидроксида натрия 5 и 40 %, если при их смешивании образовался раствор массой 210 г с массовой долей гидроксида натрия 10 %.

Решение. $m_{\text{раствора (1)}} = X_1;$

$$m_{\text{NaOH (1)}} = X_1 \cdot 0,05;$$

$$m_{\text{раствора (2)}} = X_2;$$

$$m_{\text{NaOH (2)}} = X_2 \cdot 0,4.$$

Поскольку массы первого и растворов дают в сумме массу третьего, которая составляет 210 г, то

$$m_{\text{раствора (2)}} = X_2 = 210 - X_1;$$

$$m_{\text{NaOH (2)}} = X_2 \cdot 0,4 = (210 - X_1) \cdot 0,4.$$

Для полученного раствора:

$$m_{\text{раствора (3)}} = 210 \text{ г};$$

$$m_{\text{NaOH (3)}} = 210 \cdot 0,1 = 21 \text{ г.}$$

Понятно, что 21 г растворенного вещества в полученном растворе складывается из масс NaOH из первого и второго растворов. Составим уравнение:

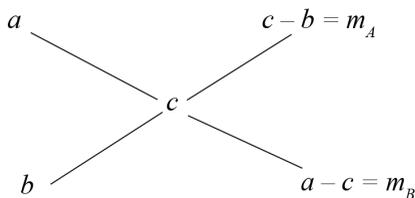
$$X_1 \cdot 0,05 + (210 - X_1) \cdot 0,4 = 21.$$

Решив это уравнение, получим $X_1 = m_{\text{раствора (1)}} = 180 \text{ г}$, а $X_2 = m_{\text{раствора (2)}} = 210 - 180 = 30 \text{ г}$.

Таким образом, чтобы получить 210 г 10%-ного раствора NaOH, надо взять 180 г 5%-го раствора и 30 г 40%-го.

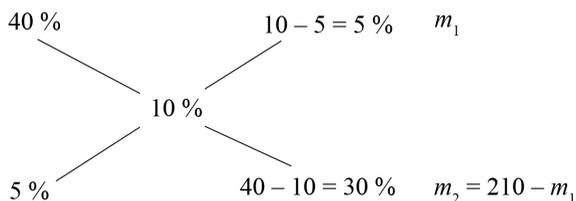
Такую задачу можно решить и другим способом, воспользовавшись так называемым правилом креста.

«Правило креста» заключается в следующем: в центре пишут ту концентрацию, которую нужно получить, у концов линий креста слева – концентрации исходных растворов (большую сверху, меньшую снизу), у концов линий креста справа – искомые концентрации (или массы) растворов, которые получают вычитанием по направлению линий из большей величины меньшей:



Таким образом, для приготовления раствора с массовой долей c , %, надо взять m_A грамм раствора с массовой долей a , %, и прибавить к нему m_B грамм раствора с массовой долей b , %.

Применяя данное правило к нашей задаче, получаем:



$$\frac{5}{30} = \frac{m_1}{210 - m_1};$$

$$\frac{1}{6} = \frac{m_1}{210 - m_1};$$

$$7 \cdot m_1 = 210;$$

$$m_1 = 30 \text{ г}; \quad m_2 = 210 - m_1 = 210 - 30 = 180 \text{ г}.$$

Ответ: $m_1 = 30$ г; $m_2 = 180$ г.

Разбавление раствора

Задача 7.8. Определите массу 3%-ного раствора пероксида водорода, который можно получить разбавлением водой 50 г его 30%-ного раствора.

Решение. Масса исходного раствора 50 г, масса растворенного вещества в этом растворе равна $50 \cdot 0,3 = 15$ г. Пусть масса полученного раствора X г, тогда масса растворенного вещества в нем ($X \cdot 0,03$) и это значение равно тем же 15 г, так как растворенное вещество никуда не делось.

Решаем уравнение $X \cdot 0,03 = 15$, отсюда $X = 15 / 0,03 = 500$ г, т.е. масса 3%-ного раствора полученного разбавлением 50 г 30%-ного раствора, составит 500 г.

Ответ: 500 г.

Часто в расчетах необходимо знать массу или объем 1 моля раствора.

Молям раствора называется такое его количество, при котором число молей каждого компонента равно его мольной доле. Например, есть раствор, содержащий 0,1 моля KCl в 0,9 молях воды, тогда мольная доля KCl будет равна $\frac{0,1}{0,1 + 0,9} = 0,1$, а мольная доля воды соответственно равна 0,9.

Задача 7.9. Определите массу одного моля 20%-ного водного раствора этилового спирта (C_2H_5OH , $M = 46$ г/моль).

Решение.

$$m_{1 \text{ моля}} = X_{\text{воды}} \cdot M_{\text{воды}} + X_{\text{спирта}} \cdot M_{\text{спирта}};$$

$$X_{\text{воды}} = \frac{\frac{80}{18}}{\frac{80}{18} + \frac{20}{46}} = 0,911; \quad X_{\text{спирта}} = 1 - X_{\text{воды}} = 0,089;$$

$$m_{1 \text{ моля}} = 0,911 \cdot 18 + 0,089 \cdot 46 = 20,5 \text{ г.}$$

Ответ: 20,5 г.

Задачи, рекомендованные для учащихся 9 класса

1. В воде растворили 11,2 г гидроксида калия, объем раствора довели до 257 мл. Определите молярную концентрацию раствора.

Ответ: 0,78 моль/л.

2. Сколько граммов хлорида калия содержится в 750 мл 10%-ного раствора, плотность которого равна 1,063 г/мл.

Ответ: 79,7 г KCl.

3. Молярная доля сахарозы в водном растворе равна 2 %. Рассчитайте массовую долю сахарозы в этом растворе.

Ответ: 28 %.

4. 1 мл 25%-ного раствора содержит 0,458 г растворенного вещества. Какова плотность этого раствора?

Ответ: 1,832 г/мл.

5. Имеется 35%-ный раствор азотной кислоты (плотность 1,2 г/мл). Какова молярная концентрация этого раствора?

Ответ: 5,76 моль/л.

6. Растворимость хлорида натрия при 25 °C равна 36 г в 100 г воды. Определите массовую долю соли в насыщенном растворе при этой температуре.

Ответ: 26,5 %.

7. Массовая доля нитрата серебра в насыщенном при 20 °C водном растворе равна 69,5 %. Вычислите массу этой соли, которая растворится в 100 г воды при этой же температуре.

Ответ: 227,8 г.

8. Какова должна быть массовая доля хлороводорода в соляной кислоте, чтобы в ней на 10 молей воды приходился 1 моль хлороводорода.

Ответ: 16,9 %.

9. Смешали 250 г 10%-ного и 750 г 15%-ного раствора глюкозы. Вычислите массовую долю глюкозы в полученном растворе.

Ответ: 13,75 %.

10. Чему равна массовая доля серной кислоты в растворе, в котором числа атомов водорода и кислорода равны между собой?

Ответ: 73,1 % серной кислоты.

Задачи, рекомендованные для учащихся 10 класса

1. Вычислите молярную концентрацию раствора, если к 1,5 л раствора кислоты с концентрацией 2 моль/л добавить 0,5 л раствора кислоты с концентрацией 4 моль/л.

Ответ: 2,5 моль/л.

2. В растворе объемом 500 мл растворили 5 г щелочи NaOH. Сколько щелочи надо добавить в раствор, чтобы молярная концен-

трация раствора стала равной 0,75 моль/л. Считаем, что объем раствора после добавления щелочи изменится незначительно.

Ответ: 15 г.

3. К 3 л 10%-ного раствора HNO_3 плотностью 1,054 г/мл добавили 5 л 2%-ного раствора той же кислоты плотностью 1,009 г/мл. Вычислите массовую долю в процентах и молярную концентрацию полученного раствора, объем которого равен 8 л.

Ответ: 5 %; 6,62 моль/л.

4. Сколько граммов раствора с массовой долей серной кислоты 96 % необходимо влить в 1 л воды, чтобы получить раствор с массовой долей 10 %.

Ответ: 116,28 г.

5. Сколько сплава Fe-Мо, содержащего 40 % Мо по массе, надо добавить к 3 кг расплавленного железа, чтобы мольная доля молибдена составила 0,1?

Ответ: 2 кг.

6. Сколько граммов нитрата серебра выпадет в осадок из 10 г раствора, насыщенного при 80 °С, при охлаждении его до 20 °С? Растворимость AgNO_3 составляет 635 г при 80 °С и 228 г при 20 °С.

Ответ: 5,54 г.

7. В каком соотношении по массе надо смешать 10%-ный и 30%-ный раствор вещества, чтобы получить 15%-ный раствор?

Ответ: 3:1.

8. Упарили вдвое (по объему) 2 л 10%-ного раствора NaCl (плотность 1,07 г/мл). Определите молярную концентрацию полученного раствора.

Ответ: 3,66 моль/л.

9. Сколько граммов сульфата калия выпадет в осадок из 400 г раствора, насыщенного при 80 °С, при охлаждении его до 30 °С? Растворимость K_2SO_4 составляет 21,4 г при 80 °С и 11,1 г при 30 °С.

Ответ: 33,8 г.

10. 100 л хлороводорода (при н.у.) растворены в 1 л воды. Полученный раствор занимает объем 1,09 л. Вычислите массовую долю хлороводорода в растворе и молярную концентрацию этого раствора.

Ответ: 14 %; 4,1 моль/л.

Задачи, рекомендованные для учащихся 11 класса

1. Сколько граммов меди и олова необходимо взять для приготовления 10 молей бронзы, содержащей 12 % Sn по массе?

Ответ: $m_{\text{Sn}} = 81,3$ г; $m_{\text{Cu}} = 596,1$ г.

2. Какой объем формальдегида (при н.у.) нужно растворить в воде, чтобы получить 1 л формалина (40%-ный раствор формальдегида с плотностью 1,11 г/мл)?

Ответ: 331,3 л.

3. Через 250 г 5,75%-ного раствора аммиака пропустили 10,5 л аммиака (20 °С, 101 кПа), при этом получился раствор с плотностью 0,963 г/мл. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

Ответ: 4,93 моль/л.

4. К 100 мл 10,6%-ного раствора хлорида кальция (плотность 1,05 г/мл) добавили 30 мл 38,6%-ного раствора карбоната натрия (плотность 1,10 г/мл). Определите массовые доли соединений, содержащихся в растворе после отделения осадка.

Ответ: 1,6 % Na_2CO_3 ; 9,2 % NaCl .

5. 300 г 5%-ного раствора гидроксида натрия нейтрализованы 8 %-ной соляной кислотой. Какую массу воды нужно удалить из этого раствора, чтобы получить 20%-ный раствор поваренной соли?

Ответ: 361,4 г.

6. Растворимость бромоводорода в воде при н.у. равна 221 г. Сколько объемов бромоводорода может раствориться в одном объеме воды при этих условиях?

Ответ: 610 объемов HBr .

7. Какова будет массовая доля и молярная концентрация азотной кислоты в растворе, если к 40 мл 96%-ного раствора HNO_3 (плотность 1,5 г/мл) прилить 30 мл 48%-ного раствора HNO_3 (плотность 1,3 г/мл)? Полученный раствор имеет плотность 1,45 г/мл.

Ответ: 77,1 %; 17,7 моль/л.

8. Какое количество вещества надо взять, чтобы при его взаимодействии с 1 л воды образовался 2%-ный раствор гидроксида бария?

Ответ: 0,119 моль Ba .

9. Рассчитайте массовые доли веществ в растворе, образовавшемся при взаимодействии 25 мл 20 %-ой соляной кислоты (плотность 1,1 г/мл) на 4 г сульфата железа (II).

Ответ: 7,3 % HCl ; 19,3 % FeCl_2 .

10. К 50 мл раствора карбоната калия с концентрацией 3 моль/л и плотностью 1,30 г/мл медленно добавлено 35,7 мл 17%-ного раствора хлорида цинка плотностью 1,12 г/мл. Выпавший осадок отфильтрован. Вычислите массовые доли соединений, содержащихся в полученном фильтрате.

Ответ: 7,5 % KCl ; 5,0 % KHCO_3 ; 10,4 % K_2CO_3 .

8. ЗАКОНЫ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ В БЕСКОНЕЧНО-РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

Цель термодинамической теории растворов состоит в том, чтобы связать различные свойства растворов и найти способы предсказания свойств растворов исходя из свойств чистых компонентов. Ввиду сложного взаимодействия компонентов в растворах решение этой задачи в общем виде невозможно. Поэтому целесообразно сначала рассмотреть идеальные случаи.

В связи с этим в теории растворов рассматриваются два типа идеальных растворов: бесконечно-разбавленные (БРР) и совершенные.

Если обозначить индексом 1 растворитель, а индексом i ($i = 1, 2, 3, 4, \dots$) растворенное вещество, то разбавленный раствор можно определить как такой, в котором $X_1 \rightarrow 1$, а $X_2 \rightarrow 0$. Особенностью такого раствора является то, что молекулы растворенного вещества отделены друг от друга большим количеством молекул растворителя. Поэтому в таком растворе имеет место только взаимодействие между растворенным веществом и растворителем, но не между молекулами растворенного вещества. Вследствие этого, если к разбавленному раствору при постоянной температуре добавлять растворитель, то при происходящем разбавлении раствора с увеличением его объема не будет изменяться ни энергия (U), ни энтальпия (H) системы «раствор – растворитель», подобно тому как это имеет место в идеальном газе.

Давление пара растворенного вещества

Наиболее важным фактором, определяющим растворимость газов в жидкостях, является их парциальное давление. Согласно закону, найденному Генри опытным путем, при постоянной температуре количество растворенного газа в данном объеме растворителя пропорционально парциальному давлению газа:

$$\frac{C_2}{p_2} = \Gamma_2 \quad \text{или} \quad C_2 = \Gamma_2 \cdot p_2.$$

Это уравнение позволяет рассматривать закон Генри, как описание зависимости парциального давления растворенного вещества над разбавленным раствором от его концентрации.

Так как для разбавленного раствора все выражения концентрации пропорциональны друг другу, то закон Генри справедлив при любом способе выражения концентраций.

Существенно, что закон Генри справедлив, если вещество не меняет своей молекулярной массы при растворении. Например, при растворении азота в воде, в которой он существует в виде двухатомных молекул, процесс растворения выражается уравнением:

$$N_{2(\text{газ})} = N_{2(\text{в водном растворе})},$$

тогда

$$C_{N_2} = \Gamma_{N_2} \cdot p_{N_2}.$$

В металлах многоатомные газы, в том числе и азот, не растворяются в молекулярном состоянии, а находятся в растворе в виде атомов. Это объясняется тем, что при растворении необходимо раздвинуть частицы металла, сильно взаимодействующие друг с другом. При растворении молекул с насыщенными внутренними связями между атомами эта затрата энергии не компенсируется выигрышем энергии вследствие взаимодействия между металлом и растворенным веществом. Такая компенсация, однако, в некоторой степени имеет место при растворении вещества в атомарном состоянии.

Растворение, например, азота в твердом или жидком железе сопровождается диссоциацией его молекул:

$$N_{2(\text{газ})} = 2N_{(\text{раствор в Fe})};$$

тогда

$$C_N = \Gamma'_{N_2} \cdot \sqrt{p_{N_2}},$$

где $\Gamma'_{N_2} = \sqrt{\Gamma_{N_2}}$.

Вообще растворимость двухатомных газов (O_2 , N_2 , H_2 и т.д.) в металлах пропорциональна не их парциальному давлению, а корню квадратному из этой величины. Этот факт известен как **закон Сивертса**.

Растворение какого-либо газа А в конденсированной фазе можно рассматривать как реакцию

$$A_{(\text{газ})} = A_{(\text{раствор})},$$

константа равновесия которой $K_p = \frac{C_A}{P_A}$ является величиной, рав-

ной константе Генри: $K_p = \Gamma_A$. Константа Генри Γ_A также называется *коэффициентом растворимости*, так как она численно равна растворимости при давлении 1 атм.

Константа Генри описывает системы равновесия «газ – раствор» и поэтому должна зависеть от температуры по тому же закону, что и константа равновесия:

$$\frac{d \ln \Gamma_2}{dT} = \frac{\Delta H_2}{RT^2},$$

где ΔH_2 – изменение энтальпии при растворении.

Растворение газов в обычных жидкостях сопровождается выделением тепла, которое по природе аналогично теплоте конденсации и $\Delta H_2 < 0$. Таким образом, в этом случае коэффициент Генри с температурой убывает и, следовательно, при данном давлении растворимость падает.

При растворении газов в металлах тепло обычно затрачивается, во-первых, на диссоциацию молекул, и, во-вторых, на раздвижение атомов металла, что не компенсируется энергией растворения. Вследствие этого растворимость газов в металлах, как правило, увеличивается с повышением температуры.

В некоторых случаях энергия взаимодействия атомов газа и металла столь велика, что превышает затраты энергии на диссоциацию и раздвижение атомов металла. Поэтому при растворении газа в металле происходит выделение тепла и растворимость уменьшается с ростом температуры. Это имеет место, например, при растворении водорода в титане.

Давление пара растворителя

$$p_1 = p_1^0 \cdot X_1.$$

Это уравнение выражает **закон Рауля**, согласно которому *давление пара растворителя над раствором (p_1) меньше, чем давление пара чистого растворителя (p_1^0) и пропорционально мольной доле растворителя.*

Исторически этот закон был открыт эмпирическим путем на основании измерений давления пара различных органических растворителей над растворами. Рауль предложил для него следующую формулировку, равносильную предыдущей: *относительное понижение давления пара растворителя равно мольной доле растворенного вещества*:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = X_2.$$

В отличие от закона Генри, который справедлив при любом способе выражения концентраций, закон Рауля требует, чтобы она выражалась в *мольных долях*.

Из закона Рауля вытекают важные следствия, касающиеся температур кипения и замерзания растворов.

Температуры кипения и замерзания разбавленных растворов нелетучих веществ

Прямым следствием понижения давления пара растворителя является то, что температура кипения раствора, т.е. температура, при которой давление его пара становится равным атмосферному, должна быть выше, чем для чистого растворителя (рис. 8.1).

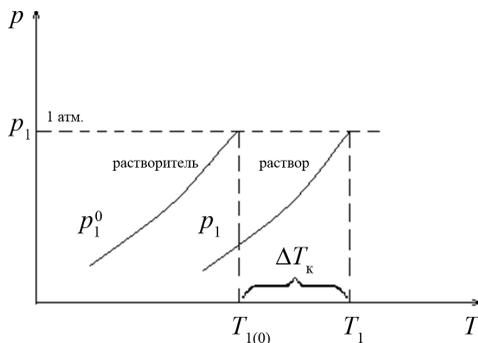


Рис. 8.1

На рис. 8.1 T_1 и $T_{1(0)}$ – температуры кипения раствора и растворителя соответственно; $T_1 - T_{1(0)} = \Delta T_k$ – повышение температуры кипения,

$$\Delta T_{\kappa} = \frac{RT_{1(0)}^2}{\lambda} \cdot X_2,$$

где λ – теплота испарения растворителя из раствора; ее величина мало отличается от теплоты испарения чистого растворителя, поэтому в уравнении можно использовать теплоту испарения чистого растворителя, Дж/моль.

Выразим концентрацию раствора через моляльность m . Пусть раствор содержит n молей растворенного вещества в 1000 г растворителя, в этом случае $n_2 = m$. Если молекулярная масса растворителя M_1 , то $X_2 = \frac{m}{\frac{1000}{M_1} + m}$. В разбавленном растворе можно пренеб-

речь величиной m по сравнению с $\frac{1000}{M_1}$, тогда $X_2 = \frac{mM_1}{1000}$. Отсюда

$$\Delta T_{\kappa} = \frac{RT_{1(0)}^2}{1000 \cdot \lambda} m \cdot M_1 = \frac{RT_{1(0)}^2}{1000 \cdot \ell} m = K_3 \cdot m,$$

где $\ell = \frac{\lambda}{M_1}$ – удельная теплота испарения растворителя;

$K_3 = \frac{RT_{1(0)}^2}{1000 \cdot \ell}$ – эбуллиоскопическая константа, которая характеризует свойства растворителя.

Отсюда следует, что повышение температуры кипения разбавленного раствора не зависит от природы растворенного вещества, а определяется только природой растворителя и моляльностью. Величина K_3 характеризует повышение температуры кипения раствора, содержащего 1 моль любого вещества в 1000 г растворителя.

Например, для воды:

$$T_{1(0)} = 373 \text{ K};$$

$$\ell = 539 \text{ кал/г} = 2254 \text{ Дж/г};$$

$$K_3 = \frac{8,31 \cdot 373^2}{1000 \cdot 2254} = 0,512.$$

Измерения температур кипения растворов могут служить для определения молекулярной массы растворенного вещества. Если масса растворителя g_1 , а растворенного вещества с молекулярной массой $M_2 - g_2$, то моляльность $m = \frac{g_2}{M_2 \cdot g_1} \cdot 1000$, откуда

$$M_2 = K_3 \cdot \frac{g_2 \cdot 1000}{\Delta T_k \cdot g_1}$$

Другим следствием понижения давления пара раствора нелетучим растворенным веществом является то, что температура замерзания раствора становится ниже, чем чистого растворителя. Температура замерзания чистого растворителя определяется условием равенства давления его пара над жидкой и твердой фазами. Если при замерзании раствора выделяется чистый растворитель, то давление пара над раствором также должно быть равно давлению растворителя в твердом состоянии (рис. 8.2).

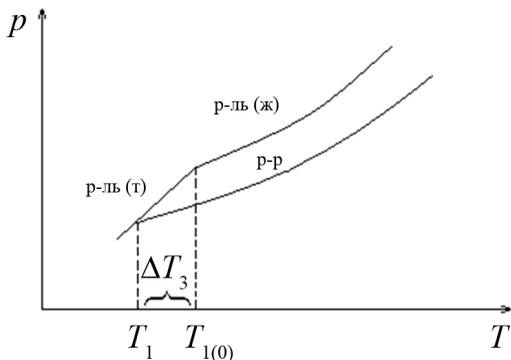


Рис. 8.2

На рис. 8.2 T_1 и $T_{1(0)}$ – температуры замерзания раствора и растворителя соответственно; $T_{1(0)} - T_1 = \Delta T_3$ – понижение температуры замерзания.

$$\Delta T_3 = \frac{RT_{1(0)}^2}{\rho} \cdot X_2 \quad \text{и} \quad \Delta T_3 = K_k \cdot m,$$

где K_k – криоскопическая постоянная, т.е. понижение температуры замерзания одномоляльного раствора, определяемое уравнением

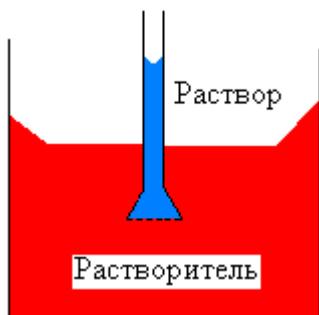
$K_k = \frac{RT_{1(0)}^2}{1000 \cdot r}$, здесь m – моляльность; ρ – молярная теплота плавления, Дж/моль; r – удельная теплота плавления раствора, Дж/г; $T_{1(0)}$ – его температура плавления (замерзания).

Так, для воды $K_k = \frac{8,31 \cdot 273^2}{1000 \cdot 334} = 1,85$.

Величина K_k зависит только от свойств растворителя, поэтому ΔT_3 зависит от природы растворителя и моляльности.

Осмотическое давление

Впервые явление осмоса наблюдал Нолле, помещая раствор сахара в стеклянную трубку, закрытую снизу полупроницаемой перепонкой, и погружая ее в чистую воду. При этом вода проникала через перепонку, и уровень раствора в трубке повышался (рис. 8.3).



Давление, которое необходимо приложить к раствору, достаточное для того, чтобы растворитель не проникал в раствор, называется *осмотическим давлением*.

Если рассмотреть случай, когда перегородка не закреплена, то проникновение растворителя в раствор вызовет ее перемещение вверх. Таким образом, осмотическое давление Π , заставляющее перегородку оставаться на месте, является, тем давлением, которое следует приложить к раствору, чтобы он находился в равновесии с растворителем:

$$\Pi = C_2RT,$$

где C_2 – молярная концентрация раствора.

Закон распределения

Рассмотрим процесс перехода вещества из одной фазы в другую. При равновесии оно распределяется между этими фазами, например двумя несмешивающимися жидкостями, в определенном отношении. Если оба раствора разбавленные, то при постоянной темпера-

туре отношение $\frac{C_{i1}}{C_{i2}} = L$, называемое *коэффициентом распределения*,

является постоянной величиной, не зависящей от концентраций вещества в обеих жидкостях. Величины C_{i1} и C_{i2} могут изменяться, но их отношение при равновесии должно оставаться постоянным. Оно определяется природой растворенного вещества, природой растворителей и температурой. Зависимость коэффициента распределения от температуры, как и для константы равновесия, определяется уравнением $\frac{d \ln L}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$, где ΔH – изменение энтальпии при переходе растворенного вещества из второй жидкости в первую.

Закон распределения описывает не только распределение вещества между двумя жидкостями, но имеет значительно большее распространение. Так, рассмотренный выше закон Генри является частным случаем закона распределения. В данной форме закон распределения справедлив, если растворенное вещество имеет одинаковую молекулярную массу в обеих жидкостях. В случае ассоциации или диссоциации необходимо учесть изменение молекулярной массы растворенного вещества. Если в первой жидкости она равна M_1 , а во второй M_2 , то уравнение закона распределения принимает следующий вид:

$$L = \frac{C_{i1}^{M_1}}{C_{i2}^{M_2}}.$$

Закон распределения формулируется следующим образом: примесь, способная растворяться в двух несмешивающихся растворителях, распределяется между ними так, что отношение ее концентраций в первом и втором растворителях есть величина постоянная при данной температуре.

Типовые задачи с решениями

Задача 8.1. При 22 °С и давлении 390 мм рт. ст. растворимость сероводорода (H_2S) в анилине равна 10,6 г/л, а при 1160 мм рт. ст. и той же температуре – 31,6 г/л. Выполняется ли в этом случае закон Генри.

Решение. Закон Генри выполняется в том случае, если константа Генри при двух известных давлениях и концентрациях и постоянной температурой будет одинакова:

$$\Gamma_2' = \frac{C_2'}{p_2} = \frac{10,6}{390} = 2,72 \cdot 10^{-2} \text{ г/(л·мм рт. ст.)}$$

$$\Gamma_2'' = \frac{C_2''}{p_2} = \frac{31,6}{1160} = 2,72 \cdot 10^{-2} \text{ г/(л·мм рт. ст.)}$$

Рассчитанные коэффициенты одинаковы, следовательно, закон Генри выполняется.

Ответ: закон Генри выполняется.

Задача 8.2. При 18 °С 1 л воды растворяет 1 л углекислого газа, если давление CO₂ равно 1 атм. Определите молярность раствора над которым давление CO₂ при 18 °С равно 150 мм рт. ст.

Решение. CO₂ – идеальный газ, и при растворении его в 1 л воды объем раствора будет равен объему чистой воды.

Поскольку температура постоянна, то коэффициент Генри тоже будет постоянен для обоих давлений. Найдем его. Сначала определим концентрацию раствора при давлении газа 1 атм. Поскольку газ идеальный, воспользуемся уравнением состояния идеального газа:

$$pV = nRT;$$

$$1 \cdot 1 = n \cdot 0,082 \cdot 291;$$

$$n = \frac{1}{0,082 \cdot 291} = 0,04 \text{ моля} \Rightarrow C(\text{CO}_2) = 0,04 \text{ моль/л};$$

$$\Gamma_2 = \frac{C_2}{p_2} = \frac{0,04}{1} = 0,04 \text{ моль/(л·атм)};$$

150 мм рт. ст. соответствуют 0,2 атм (1 атм – 760 мм рт. ст.).

Теперь найдем концентрацию при давлении 0,2 атм:

$$C_2 = \Gamma_2 \cdot p_2 = 0,04 \cdot 0,2 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Задача 8.3. Сколько олова нужно растворить в 50 г ртути, чтобы давление пара ртути понизилось от 709,9 до 700 мм рт.ст.

Решение. Растворителем в этой задаче является ртуть, растворенным веществом – олово.

Поведение растворителя в бесконечно-разбавленном растворе подчиняется закону Рауля:

$$p_1 = p_1^0 \cdot X_1,$$

где p_1 – давление пара растворителя над раствором;

p_1^0 – давление пара растворителя над чистым растворителем;

X_1 – мольная доля растворителя в растворе.

Тогда $p_1^0 = 709,9$ мм рт. ст, а $p_1 = 700$ мм рт. ст;

$$X_{\text{Hg}} = \frac{p_1}{p_1^0} = \frac{700}{709,9} = 0,986;$$

$$X_{\text{Hg}} = \frac{n_{\text{Hg}}}{n_{\text{Hg}} + n_{\text{Sn}}};$$

Число молей ртути

$$n_{\text{Hg}} = \frac{50}{201} = 0,25 \text{ моль};$$

тогда

$$X_{\text{Hg}} = \frac{0,25}{0,25 + n_{\text{Sn}}} = 0,986;$$

$$n_{\text{Sn}} = 3,54 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$m_{\text{Sn}} = n_{\text{Sn}} \cdot A_{\text{Sn}} = 3,54 \cdot 10^{-3} \cdot 119 = 0,42 \text{ г.}$$

Ответ: 0,42 г.

Задача 8.4. При 25 °С давление паров воды равно 23,76 мм рт. ст. Чему равно давление паров воды над раствором, содержащим 6 г мочевины ((NH₂)₂CO) в 180 г воды?

Решение. $M((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = (14+2) \cdot 2 + 12 + 16 = 60$ г/моль;

$$n_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}} = \frac{6}{60} = 0,1 \text{ моль};$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{180}{18} = 10 \text{ моль};$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{10}{10 + 0,1} = 0,99;$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^0 \cdot X_{\text{H}_2\text{O}} = 23,76 \cdot 0,99 = 23,52 \text{ мм рт. ст.}$$

Ответ: 23,52 мм рт. ст.

Задача 8.5. Температура кипения бензола (C_6H_6) равна $80,1^\circ\text{C}$. Его молярная теплота испарения $30,77 \text{ кДж/моль}$. Определите температуру кипения раствора, содержащего $0,01$ мольную долю нелетучего растворенного вещества в бензоле.

Решение. Поскольку задана сразу мольная доля и молярная теплота испарения растворителя, воспользуемся уравнением

$$\Delta T_{\text{к}} = \frac{RT_{\text{к}}^2}{\lambda} \cdot X_2.$$

$$\Delta T_{\text{к}} = \frac{8,31 \cdot (80,1 + 273)^2}{30770} \cdot 0,01 = 0,34^\circ\text{C}.$$

$$T_{\text{кип}} = 80,1 + 0,34 = 80,44^\circ\text{C} = 353,44 \text{ К.}$$

Ответ: 353,44 К.

Задача 8.6. Температура кипения сероуглерода (CS_2) равна $46,20^\circ\text{C}$. Его эбуллиоскопическая константа равна $2,3^\circ\text{C}$. В 50 г сероуглерода растворили $0,9373 \text{ г}$ бензойной кислоты. Полученный раствор имеет температуру кипения $46,39^\circ\text{C}$. Определите молекулярный вес бензойной кислоты в сероуглероде.

Решение.

$$\Delta T_{\text{кип}} = 46,39 - 46,2 = 0,19^\circ\text{C}.$$

Поскольку задана эбуллиоскопическая постоянная, воспользуемся уравнением $\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{э}} \cdot m$:

$$m = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{K_{\text{э}}} = \frac{0,19}{2,3} = 0,083 \text{ моль/1000 г CS}_2.$$

Но в условии задачи дан не килограмм сероуглерода, а всего 50 грам . Следовательно,

$$\left. \begin{array}{l} \{0,083 \text{ моля кислоты содержится в } 1000 \text{ г сероуглерода}\} \\ \{n \text{ молей кислоты содержится в } 50 \text{ г сероуглерода}\} \end{array} \right\}$$

$$n = \frac{0,083 \cdot 50}{1000} = 0,00415 \text{ моль};$$

$$M_{\text{кислоты}} = \frac{m}{n} = \frac{0,9373}{0,00415} = 225,9 \text{ г/моль.}$$

Можно решить эту задачу, подставив все известные величины в выведенную ранее формулу для молекулярной массы растворенного вещества:

$$M_2 = K_3 \cdot \frac{g_2 \cdot 1000}{\Delta T_k \cdot g_1} = 2,3 \cdot \frac{0,9373 \cdot 1000}{0,19 \cdot 50} = 226,9 \text{ г/моль.}$$

При решении задачи различными способами получается погрешность, так как в первом способе много округлений.

Ответ: 225,9 г/моль.

Задача 8.7. Раствор, содержащий 0,5 г нелетучего растворенного вещества с молекулярной массой 182 г/моль в 42 г бензола, кипит при 80,27 °С. Температура кипения чистого бензола равна 80,1 °С. Определите мольную теплоту испарения бензола.

Решение.

$$\Delta T_3 = 80,27 - 80,1 = 0,17 \text{ °С.}$$

Поскольку надо найти мольную теплоту испарения, используем формулу для ее непосредственного определения: $\Delta T_k = \frac{RT_{1(0)}^2}{\lambda} \cdot X_2$.

Найдем мольную долю растворенного вещества:

$$n_{\text{в-ва}} = \frac{0,5}{182} = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_6) = 12 \cdot 6 + 6 = 78 \text{ г/моль};$$

$$n_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{42}{78} = 0,54 \text{ моль};$$

$$X_{\text{в-ва}} = \frac{2,75 \cdot 10^{-3}}{2,75 \cdot 10^{-3} + 0,54} = 5,1 \cdot 10^{-3};$$

$$\lambda = \frac{RT_{1(0)}^2}{\Delta T_{\kappa}} \cdot X_2 = \frac{8,31 \cdot (80,1 + 273)^2}{0,17} \cdot 5,1 \cdot 10^{-3} = 31083 \text{ Дж/моль.}$$

Ответ: 31 083 Дж/моль.

Задача 8.8. Температура плавления фенола 40 °С. Раствор, содержащий 0,172 г ацетанилида (C₈H₉ON) в 12,54 г фенола, замерзает при 39,25 °С. Вычислите удельную теплоту плавления фенола.

Решение.

$$\Delta T_3 = 40 - 39,25 = 0,75 \text{ °С.}$$

$$M(\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}) = 12 \cdot 8 + 9 + 16 + 14 = 135 \text{ г/моль;}$$

$$n_{\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}} = \frac{0,172}{135} = 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ моль;}$$

$$\Delta T_3 = K_{\kappa} \cdot m, \text{ где } K_{\kappa} = \frac{RT_{1(0)}^2}{1000 \cdot r}.$$

Рассчитаем моляльность (число молей растворенного вещества в 1000 г. растворителя):

$$\left. \begin{array}{l} 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ моля ацетанилида содержатся в } 12,54 \text{ г фенола} \\ m \text{ молей ацетанилида содержатся в } 1000 \text{ г фенола} \end{array} \right\}$$

$$m = \frac{1,27 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{12,54} = 0,1 \text{ моль/1 кг фенола;}$$

$$r = \frac{RT_{1(0)}^2}{1000 \cdot \Delta T_3} \cdot m = \frac{8,31 \cdot (40 + 273)^2}{1000 \cdot 0,75} \cdot 0,1 = 108,55 \text{ Дж/г.}$$

Ответ: 108,55 Дж/г.

Задача 8.9. Раствор 20 г гемоглобина в 1 л воды имеет осмотическое давление $7,52 \cdot 10^{-3}$ атм при 25 °С. Определите молярную массу гемоглобина.

Решение. Определим молярную концентрацию растворенного вещества:

$$C_2 = \frac{\Pi}{RT} = \frac{7,52 \cdot 10^{-3}}{0,082 \cdot 298} = 3,08 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Определим молярную массу гемоглобина:

$$M_2 = \frac{m_2}{n_2} = \frac{20}{3,08 \cdot 10^{-4}} = 65 \cdot 10^3 \text{ г/моль.}$$

Ответ: $65 \cdot 10^3$ г/моль.

Задача 8.10. Коэффициент распределения йода между водой и четыреххлористым углеродом (CCl_4) равен 0,012. Сколько йода можно извлечь из 0,5 л водного раствора, содержащего 0,1 г йода, с помощью 50 мл CCl_4 .

Решение. Сначала записываем выражение для закона распределения, чтобы было наглядно видно как соотносятся концентрации

йода в разных растворителях: $L = \frac{C_{I_2}^{\text{в воде}}}{C_{I_2}^{\text{в CCl}_4}} = 0,012.$

Затем расписываем, что происходит в каждом растворе с растворенным веществом, и каков объем этого раствора:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Водный раствор } 0,5 \text{ л} - (0,1 - X) \text{ г } I_2 \\ \text{Раствор } \text{CCl}_4 \text{ } 0,05 \text{ л} - X \text{ г } I_2 \end{array} \right\},$$

очевидно, что если в водном растворе был 0,1 г йода и удалили из него X г, то останется $(0,1 - X)$ г, и эти X г перейдут в раствор четыреххлористого углерода.

Теперь запишем выражение для коэффициента распределения. Все концентрации должны быть отнесены к единице объема, в чем бы они ни выражались. Тогда

$$L = \frac{\frac{0,1 - X}{0,5}}{\frac{X}{0,05}} = 0,012;$$

$$\frac{0,1 - X}{0,5} = 0,012 \frac{X}{0,05};$$

$$X = 0,089 \text{ г} \cdot I_2.$$

Ответ: 0,089 г.

Задачи, рекомендованные для учащихся 9 класса

1. При 295 К растворимость сероводорода в анилине при давлении $519,87 \cdot 10^2$ Па составляет 10,6 г/л. Определите растворимость H_2S в анилине при этой температуре и давлении $1546,28 \cdot 10^2$ Па.

Ответ: 31,53 г/л.

2. Чему равно давление паров воды над раствором, содержащим 6 г мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в 180 г воды при 100 °С?

Ответ: 0,99 атм.

3. Температура кипения чистого сероуглерода (CS_2) равна 46,2 °С. Раствор, содержащий 0,21 г серы в 19,18 г сероуглерода, кипит при 46,304 °С. Эбулиоскопическая постоянная сероуглерода равна 2,37. Сколько атомов содержится в молекуле серы, растворенной в сероуглероде?

Ответ: 8.

4. Водный раствор замерзает при 271,5 К. Определите его температуру кипения и давление при 298 К. Криоскопическая константа воды равна 1,86; эбулиоскопическая постоянная – 0,516; давление пара воды при 298 К равно 3168 Па.

Ответ: 373,42 К; 3123,6 Па.

5. Чему равна температура замерзания водного раствора, в котором мольная доля мочевины составляет 0,0032? Теплота плавления воды 333,1 Дж/г.

Ответ: –0,332 °С.

6. При 17 °С осмотическое давление раствора, содержащего 0,125 г мочевины в 25 мл воды, равно $2,006 \cdot 10^5$ Па. Вычислите молекулярный вес мочевины.

Ответ: 60 г/моль.

7. Сколько граммов глицерина следует растворить в $0,001 \text{ м}^3$ воды, чтобы осмотическое давление полученного раствора при 17 °С было равно $2,026 \cdot 10^5$ Па?

Ответ: 7,73 г.

8. Коэффициент распределения SO_2 между водой и хлороформом (CHCl_3) равен 0,953. Сколько воды нужно добавить к 1 л раствора SO_2 в хлороформе, чтобы извлечь 25 % SO_2 ?

Ответ: 0,3497 л.

9. При 25 °С раствор йода в воде, содержащий 0,1524 г йода в 1 л раствора, находится в равновесии с раствором йода в хлороформе, содержащем 19,63 г йода в 1 л. Растворимость йода в воде равна 0,340 г/л. Какова растворимость йода в хлороформе?

Ответ: 43,81 г/л.

10. Коэффициент распределения лимонной кислоты между водой и эфиром равен 155. Сколько воды нужно добавить к 25 мл раствора кислоты в эфире, чтобы извлечь из него 25 % кислоты?

Ответ: 0,0583 мл.

Задачи, рекомендованные для учащихся 10 класса

1. Сколько сероводорода растворится в $0,004 \text{ м}^3$ воды при 283 К под давлением $50,66 \cdot 10^4 \text{ Па}$? Растворимость сероводорода в воде при 283 К равна $5,16 \text{ кг/м}^3$ при нормальном давлении.

Ответ: 0,1032 кг.

2. Константа Генри для CO_2 в воде при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ равна $1,25 \cdot 10^6$ торр. Рассчитайте растворимость (выраженную через моляльность) CO_2 в воде при $25 \text{ }^\circ\text{C}$, если парциальное давление CO_2 над водой равно 0,1 атм.

Ответ: $3,38 \cdot 10^{-3}$ моль/кг.

3. Для свинца в твердых растворах Pb-Ag справедлив закон Рауля до 74 % масс. Найдите атомную массу серебра, если известно, что атомная масса свинца 207 г/моль, Давление пара чистого свинца 5,58 Па, а давление паров свинца над раствором, содержащим 18,2 г свинца и 2,2 г серебра, составляет 4,53 Па.

Ответ: 108,1 г/моль.

4. Давление пара воды при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ равно 17,54 мм рт. ст., а давление пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, 17,22 мм рт ст. Определите осмотическое давление раствора при $40 \text{ }^\circ\text{C}$, если его плотность при этой температуре $1,01 \text{ г/см}^3$ и молекулярный вес растворенного вещества 60 г/моль.

Ответ: 25,15 атм.

5. Какова концентрация насыщенного раствора этилацетата ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) в воде, если раствор, насыщенный при $0 \text{ }^\circ\text{C}$, замерзает при минус $2,365 \text{ }^\circ\text{C}$, а раствор, насыщенный при $20 \text{ }^\circ\text{C}$, – при температуре минус $1,8 \text{ }^\circ\text{C}$? Криоскопическая постоянная воды равна 1,86.

Ответ: 10,1 %

6. Давление пара тростникового сахара ($M = 342 \text{ г/моль}$) в 1 кг воды составляет 98,88 % от давления пара чистой воды при той же температуре. Вычислите температуру кипения и осмотическое давление этого раствора при 373 К. Плотность раствора 1 г/см^3 , а эбуллиоскопическая постоянная для воды 0,512.

Ответ: 373,32 К; 15,9 атм.

7. Хлороформ кипит при 60,2 °С. Давление его пара при этой температуре 781 мм рт. ст. Определите давление пара и температуру кипения раствора, содержащего 0,2 моля нелетучего растворенного вещества в 1000 г хлороформа. Молярная теплота испарения хлороформа 31,64 кДж/моль.

Ответ: 763,037 мм рт. ст.; 60,896 °С.

8. 68,4 г сахара ($M = 342$ г/моль) растворены в 1000 г воды. Чему равно давление пара этого раствора при 100 °С? Чему равна его температура кипения, если теплота испарения воды при температуре кипения равна 2255 Дж/г?

Ответ: 0,996 атм; 100,103 °С.

9. К 500 мл раствора йода в эфире, содержащего 1,7272 г йода, добавлено 200 мл раствора йода в глицерине, содержащего 2,0726 г йода. Определите молярность йода в равновесных растворах, если коэффициент распределения йода между глицерином и эфиром равен 0,2.

Ответ: 0,0277 моль/л в эфире и 0,00554 моль/л в глицерине.

10. Вычислите, сколько фенола можно извлечь из 500 мл 0,4 М водного раствора фенола при взбалтывании его дважды со 100 мл амилового спирта, если при 25 °С раствор, содержащий 10,53 г/л фенола в амиловом спирте, находится в равновесии с водным раствором, концентрация которого 0,658 г/л фенола.

Ответ: 17,67 г.

Задачи, рекомендованные для учащихся 11 класса

1. Вычислите теплоту растворения азота в воде, используя данные о зависимости константы Генри от температуры:

T, K	273	283	293	303
$\Gamma \cdot 10^{-7}, \text{ мм рт.ст.}$	4,02	5,08	6,12	7,02

Ответ: 12,7 кДж/моль.

2. Константы Генри для кислорода и азота в воде при 25 °С равны $4,40 \cdot 10^9$ Па и $8,68 \cdot 10^9$ Па, соответственно. Рассчитайте состав (в %) воздуха, растворенного в воде при 25 °С, если воздух над водой состоит из 80 % N_2 и 20 % O_2 (по объему), а его давление равно 10^5 Па.

Ответ: 67 % N_2 и 33 % O_2 .

3. Сосуд объемом 10 л с метаном при общем давлении 760 мм рт. ст. и температуре 20 °С содержит 1 л воды. Сколько граммов метана растворено в воде? Коэффициент Генри для метана $4,132 \cdot 10^4$ атм. Давление пара воды 17,5 мм рт. ст.

Ответ: $2,1 \cdot 10^{-2}$ г.

4. Вычислите давление пара 5%-ного раствора сахара ($C_{12}H_{22}O_{11}$) в воде при $100\text{ }^{\circ}C$ и найдите, сколько процентов глицерина ($C_3H_5(OH)_3$) должно содержаться в водном растворе, чтобы давление пара этого раствора было равно давлению пара 5%-ного раствора сахара при этой же температуре?

Ответ: 0,997 атм; 1,51 %.

5. При растворении 0,6 г некоторого вещества неэлектролита в 25 г воды температура кипения раствора повышается на $0,204\text{ }^{\circ}C$. При растворении 0,3 г этого же вещества в 20 г бензола температура кипения раствора повышается на $0,668\text{ }^{\circ}C$. Определите эбуллиоскопическую постоянную бензола, если эбуллиоскопическая постоянная воды равна 0,512.

Ответ: 2,67.

6. Температура замерзания водного раствора сахара равна минус $0,216\text{ }^{\circ}C$. Вычислите осмотическое давление раствора при этой температуре, если $K_{\kappa} = 1,86$, а плотность равна $1,01\text{ г/см}^3$.

Ответ: $2,54 \cdot 10^5$ Па.

7. При температуре $27\text{ }^{\circ}C$ осмотическое давление раствора сахара равно 800 мм рт. ст. Определите осмотическое давление этого раствора при $0\text{ }^{\circ}C$.

Ответ: 728 мм рт. ст.

8. Водный раствор содержит 0,5 % масс. мочевины ($(NH_2)_2CO$) и 1 % масс. глюкозы ($C_6H_{12}O_6$). Какова его температура замерзания, если криоскопическая постоянная воды равна 1,86?

Ответ: $-0,26\text{ }^{\circ}C$.

9. Бензол замерзает при $5,42\text{ }^{\circ}C$ и кипит при $80,1\text{ }^{\circ}C$. Его теплота испарения при температуре кипения равна $399,4\text{ Дж/г}$. Раствор, содержащий 12,8 г нафталина ($C_{10}H_8$) в 1000 г бензола, замерзает при $4,918\text{ }^{\circ}C$. Определите: а) при какой температуре закипит этот раствор; б) чему равно давление пара бензола над этим раствором при $80,1\text{ }^{\circ}C$; в) чему равна удельная теплота плавления бензола.

Ответ: а) $80,36\text{ }^{\circ}C$; б) 754,1 мм рт. ст.; в) 128,32 Дж/г.

10. Коэффициент распределения $HgBr_2$ между водой и бензолом равен 0,89 при $25\text{ }^{\circ}C$. Сколько $HgBr_2$ можно извлечь из 100 мл 0,01 молярного раствора с помощью 300 мл бензола: а) однократным извлечением; б) тремя последовательными извлечениями 100 мл бензола.

Ответ: а) 0,000772; б) 0,000896 моль.

ЧАСТЬ 9. ТЕРМОДИНАМИКА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Любая химическая реакция связана с перемещением электронов. Поэтому, в принципе, химические реакции могут быть использованы для получения электрического тока. При этом источником электрической энергии является энергия, освобождающаяся при химической реакции. Такое превращение энергии химической реакции в электрическую возможно лишь с помощью специального устройства, называемого *гальваническим элементом*.

Химическая реакция, протекающая в калориметре, например сжигание водорода, сопровождается большим выделением тепла (~68 ккал/моль). Если эту же реакцию провести (при постоянной температуре) электрохимическим путем в гальваническом элементе, то она может стать источником электрического тока. Схема такого гальванического элемента представлена на рис. 9.1.

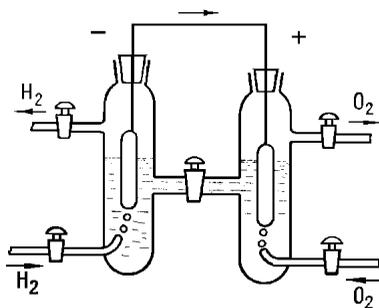


Рис. 9.1

В водный раствор (например, NaOH) погружены два платиновых электрода. Левый электрод омывается пузырьками водорода, правый – кислорода. Водород, растворяясь в платине, ионизируется. Некоторое количество протонов переходит в слой раствора, образуя ионы гидроксония (H_3O^+), а электроны остаются на поверхности электрода. Из-за электростатического притяжения между электронами и ионами гидроксония последние остаются вблизи электрода и не уходят в объем раствора. На границе «металл – раствор» образуется так называемый двойной электрический слой, подобный двум обкладкам конденсатора (рис. 9.2).

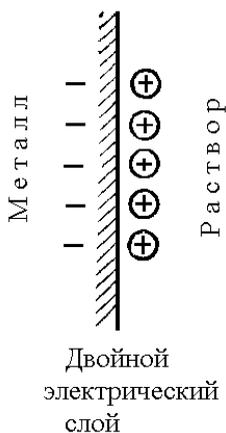
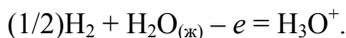


Рис. 9.2

На поверхности левого электрода протекает реакция образования ионов гидроксония:

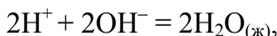
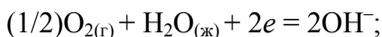


На поверхности правого электрода протекает реакция образования ионов гидроксила:

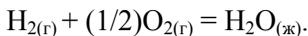


в результате чего из металла удаляются два электрона, тоже образуется двойной электрический слой, но другого знака. Если соединить оба электрода металлическим проводником, то по нему потечет электрический ток. Разность электрических потенциалов на электродах разомкнутого гальванического элемента называется его *электродвижущей силой* (ЭДС).

Протекание тока приводит к уменьшению зарядов двойных электрических слоев. Поэтому ионы H_3O^+ и OH^- получают возможность удаляться от электродов и образовывать в растворе нейтральные молекулы воды. Одновременно вследствие реакций на электродах вновь восстанавливаются двойные слои. Происходящие на электродах и в растворе изменения отражаются следующими уравнениями:

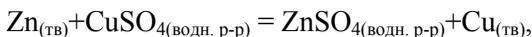


сумма которых представляет собой реакцию образования воды:

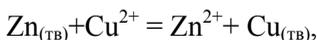


Теоретический и практический интерес представляют гальванические элементы с металлическими электродами.

Например, реакцию



или



можно осуществить двумя путями.

Если цинковую пластинку поместить в раствор медного купороса, то произойдет выделение меди и растворение цинка. Электроны переходят от цинка непосредственно к меди и реакция сопровождается только выделением тепла.

Однако можно создать условия, когда электроны будут двигаться по металлическому проводнику и совершать работу. Это достигается в гальваническом элементе, где цинковый электрод погружен в раствор $ZnSO_4$, а медный электрод – в раствор $CuSO_4$.

Такой элемент был сконструирован русским электрохимиком Якоби. На обоих электродах образуется двойной электрический слой. *В раствор будут легче переходить те металлы, у которых меньше работа выхода электрона и больше энергия гидратации ионов, т.е. менее благородные металлы.* Так как цинк менее благороден, чем медь, то он зарядится более электроотрицательно. Если электроды соединить проводником, то электроны будут перемещаться от цинка к меди. При этом ионы цинка уходят в объем раствора, а электроны, перешедшие на медный электрод, разряжают ионы меди, переводя их в металлическое состояние.

Реакции, протекающие в гальванических элементах, являются окислительно-восстановительными. В рассматриваемом случае окисляется цинк, который теряет электроны, и восстанавливается медь, приобретающая электроны. Вообще любая окислительно-восстановительная реакция может быть использована для получения электрического тока с помощью гальванического элемента.

При схематической записи гальванических элементов границы между фазами отмечаются вертикальными линиями. При условии, что на границе двух жидкостей (в данном случае растворов $ZnSO_4$ и $CuSO_4$) нет разности потенциалов, ее обозначают двумя вертикальными линиями. Схема рассмотренного элемента имеет следующий вид:



Условились записывать схемы элементов таким образом, чтобы левый электрод был отрицательным (электроны текут по металлическому проводнику слева направо и в том же направлении переносятся ионами положительное электричество внутри элемента), а правый положительным. Реакции, протекающие в элементе, записываются следующим образом:



Естественно предположить, что ЭДС гальванического элемента должна зависеть от *природы реагирующих веществ, их концентраций и температуры.*

Если гальванический элемент работает обратимо при постоянных температуре и давлении, то его ЭДС связана с энергией Гиббса протекающей в нем химической реакции:

$$\Delta G = - nFE$$

где n – число молей электронов, протекающих через цепь;

$F = - 96\,500$ Кл/моль – постоянная Фарадея, равная заряду одного моля электронов.

Выражая ЭДС в вольтах, получаем значение ΔG в джоулях.

Таким образом, если известно стехиометрическое уравнение протекающей в гальваническом элементе реакции, а также табличные данные об изменении свободной энергии, можно рассчитать его ЭДС.

Зависимость ЭДС от температуры выражается уравнением

$$\Delta S = nF \left(\frac{dE}{dT} \right),$$

где $\left(\frac{dE}{dT} \right)$ – температурный коэффициент ЭДС.

Следовательно, измерения температурной зависимости ЭДС позволяют вычислить изменение энтропии при реакции, протекающей в гальваническом элементе.

Расчет теплового эффекта реакции, протекающей в гальваническом элементе, можно осуществить по формуле

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S.$$

Следует подчеркнуть, что гальванический элемент может работать как с выделением, так и с поглощением тепла. В последнем случае он превращает в работу тепло окружающей среды.

Если при работе элемента выделяется тепло, т.е. $\Delta H < 0$, то температурный коэффициент ЭДС $\frac{dE}{dT} < 0$. Это наиболее часто встречающийся случай, так как большинство элементов работает с выделением тепла. Наоборот, при $\Delta H > 0$ ЭДС растет с температурой.

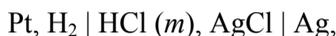
Зависимость ЭДС от концентраций электролитов, участвующих в реакции, может быть найдена с помощью изотермы химической реакции.

Пусть в гальваническом элементе протекает реакция: $A + B = 2D$, при этом

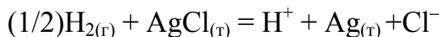
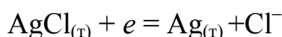
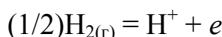
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_D^2}{C_A \cdot C_B}. \quad (9.1)$$

Величина E^0 называется стандартной ЭДС элемента. Она характеризует элемент, в котором концентрации всех участвующих в реакции веществ равны единице, а изменение свободной энергии равно стандартному ΔG^0 .

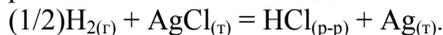
Для элемента



на электродах которого происходят реакции



левый электрод заряжается отрицательно, правый положительно и реакция в элементе сводится к восстановлению AgCl водородом:



Воспользовавшись уравнением (9.1), получим

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{HCl}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}},$$

если учесть, что в условиях опыта $p(\text{H}_2) = 1$ атм, то

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln C_{\text{HCl}}.$$

Типы электродов

Существуют разные деления по типам электродов. Наиболее распространено деление на электроды первого, второго и третьего рода.

К *электродам первого рода* относятся такие, потенциал которых относительно какого-либо электрода сравнения определяется концентрацией катионов. К ним принадлежат металлы, погруженные в растворы своих хорошо растворимых солей.

Электроды второго рода обычно представляют собой металл, погруженный в раствор своей малорастворимой соли, в котором присутствует другая хорошо растворимая соль с тем же анионом. Примером может служить электрод из металлического серебра, находящегося в соприкосновении с осадком AgCl , т.е. в растворе, насыщенном этой солью. Этот раствор также должен содержать и другой хорошо растворимый электролит с одноименным ионом (например, KCl). Отличие электродов второго рода заключается в том, что их потенциал изменяется в зависимости от концентрации аниона.

К *электродам третьего рода* относятся газовые электроды, в которых газ омывает пластинку из металла или графита, погруженную в раствор. Чаще всего для газовых электродов используется платина. В водородном электроде платинированная платина погружена в раствор какой-либо кислоты, например H_2SO_4 . Газообразный водород адсорбируется на платине и затем в виде ионов переходит в раствор.

Потенциал газового электрода зависит не только от концентрации иона в растворе, но и от парциального давления газа. Обычно используют газы при давлении 1 атм.

Такой электрод, в котором $p_{\text{H}_2} = 1$ атм и $C_{\text{H}^+} = 1$, называется *стандартным водородным электродом* и принимается в качестве *электрода сравнения*. Его потенциал при этих условиях принят за ноль.

Инертные, устойчивые металлы (платина, золото) применяются также для создания *окислительно-восстановительных электродов*. Примером такого электрода может служить платина, погруженная в раствор, содержащий ионы двух- и трехвалентного железа ($\text{Pt}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$).

Таблица стандартных (нормальных) потенциалов

Для вычисления ЭДС гальванических элементов, кроме данных о концентрациях (активностях) ионов необходимо также знание величин E^0 – ЭДС элементов при концентрациях, равных единице. Очевидно, для вычисления E по концентрациям следовало бы иметь таблицу E^0 для гальванических элементов. Однако в действительности нет необходимости составлять таблицу для всех возможных реакций и E^0 . Значительно проще составить таблицу потенциалов электродов,

измеренных относительно электрода сравнения и с ее помощью находить E^0 для любых сочетаний пар электродов. В качестве электрода сравнения выбран стандартный водородный электрод.

Таким образом, таблица стандартных потенциалов (φ^0) – это, по существу, таблица ЭДС элементов, состоящих из данного электрода в растворе соли с концентрацией, равной единице, и стандартного электрода.

В элементе, состоящем из водородного и металлического электродов (металл одновалентен), происходит реакция



а цепь может быть записана следующим образом:



где MeA – соль металла; HA – кислота.

ЭДС этого элемента определяется уравнением

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2} \cdot C_{Me^+}}.$$

Очевидно, что при $p_{H_2} = 1$ атм, $C_{H^+} = 1$ и $C_{Me^+} = 1$ ЭДС равна стандартному потенциалу металла.

Таким образом, стандартным, или нормальным, потенциалом называется ЭДС гальванического элемента, состоящего из данного электрода, погруженного в раствор, где концентрация ионов данного металла равна единице, и стандартного водородного электрода.

Очевидно, что при таком определении нормального потенциала условно принимается, что потенциал стандартного водородного электрода равен нулю. Так как при всех вычислениях ЭДС элементов путем комбинирования величин φ^0 потенциал водородного электрода исключается, то его абсолютная величина не имеет значения. Согласно конвенции, принятой Международным союзом по чистой и прикладной химии в 1963 г., стандартный потенциал определяют путем измерения ЭДС цепи, составленной так, что стандартный водородный электрод расположен слева, а металлический справа.

Для определения знака потенциала учтем, что в таких гальванических элементах направление реакций окисления-восстановления зависит от природы металла и в них может происходить как вытеснение металла водородом, так и обратный процесс. Поэтому для

установления знака электродного потенциала условились всегда считать его положительным при реакциях восстановления, когда Me^+ приобретает электрон (восстанавливается). Если в действительности на электроде происходит окисление металла, то знак потенциала будет отрицательным.

Найденные подобным способом значения некоторых стандартных потенциалов приведены в табл. 9.1 и в приложении.

Таблица 9.1

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25°C

Электрод	Электродная реакция	ϕ^0 , В	Электрод	Электродная реакция	ϕ^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ +e = Li	-3,045	Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ +2e = Ni	-0,240
Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ +e = Rb	-2,925	Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ +2e = Sn	-0,140
K ⁺ /K	K ⁺ +e = K	-2,925	Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ +2e = Pb	-0,126
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ +2e = Ba	-2,900	Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ +3e = Fe	-0,036
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ +2e = Ca	-2,870	H ⁺ /H ₂ ,Pt	H ⁺ +e = 1/2H ₂	0,0000
Na ⁺ /Na	Na ⁺ +e = Na	-2,714	Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ +2e = Cu	+0,337
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ +2e = Mg	-2,370	Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ +e = Cu	+0,521
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ +3e = Al	-1,660	Hg ₂ ²⁺ /Hg	Hg ₂ ²⁺ +2e = 2Hg	+0,798
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ +2e = Mn	-1,180	Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ +e = Ag	+0,799
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ +2e = Zn	-0,763	Hg ₂ ²⁺ /Hg	Hg ₂ ²⁺ +2e = Hg	+0,854
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ +3e = Cr	-0,740	Br ⁻ /Br ₂ ,Pt	Br ₂ +2e = 2Br ⁻	+1,065
Fe ³⁺ /Fe	Fe ²⁺ +2e = Fe	-0,440	Cl ⁻ /Cl ₂ ,Pt	Cl ₂ +2e = 2Cl ⁻	+1,360
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ +2e = Cd	-0,403	Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ +3e = Au	+1,500
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ +2e = Co	-0,270			

Л.В. Писаржевский одним из первых предложил считать, что вещество, теряющее электроны, окисляется, а приобретающее восстанавливается. Так, при работе медно-цинкового элемента Zn переходит в раствор, отдавая свои электроны электроду, т.е. окисляется. При этом электрод заряжается отрицательно по отношению к раствору. Одновременно с процессом окисления цинка происходит восстановление ионов Cu²⁺ на медном электроде, сопровождающееся приобретением электронов.

Данные табл. 9.1 характеризуют тенденцию металлов переходить в раствор в виде ионов. Металлы, находящиеся в таблице выше водорода, заряжаются отрицательно по отношению к водородному электроду, а ниже – положительно при условии равенства единице концентраций всех ионов, участвующих в реакции. Очевидно также, что металлы, находящиеся в таблице выше, являются менее благородны-

ми по сравнению с расположенными ниже и вытесняют из раствора металлы с меньшими значениями стандартного потенциала.

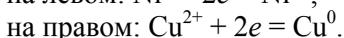
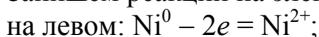
На основании данных табл. 9.1 можно вычислить значения ЭДС любого гальванического элемента (при 25 °С) путем попарного комбинирования стандартных потенциалов. Сначала вычисляют стандартную ЭДС элемента E^0 как алгебраическую сумму стандартных потенциалов электродов, а затем по значениям концентраций электролитов находят E .

Стандартная ЭДС гальванического элемента равна разности стандартных потенциалов окислителя и восстановителя. Поскольку окислитель всегда находится на правом электроде, а восстановитель на левом, то стандартная ЭДС равна разности стандартных потенциалов правого и левого электродов.

Вычислим ЭДС медно-никелевого элемента



Запишем реакции на электродах:



Сначала найдем стандартную ЭДС:

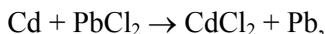
$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Ni}}^0 = 0,337 - (-0,240) = 0,577 \text{ В}.$$

При любых значениях концентраций ионов ЭДС при 25 °С определится уравнением

$$E = 0,577 - \frac{8,31 \cdot 298}{2 \cdot 96\,500} \ln \frac{C_{\text{Ni}^{2+}}}{C_{\text{Cu}^{2+}}}.$$

Типовые задачи с решениями

Задача 9.1. ЭДС гальванического элемента, работающего за счет реакции



равна 0,1880 В при 25 °С, $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = -4,8 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$. Определите теп-

ловой эффект реакции и изменение энтропии.

Решение. Изменение энтропии можно рассчитать как

$$\Delta S = nF \left(\frac{dE}{dT} \right)_p = 2 \cdot 96\,500 \cdot (-4,8 \cdot 10^{-4}) = -92,64 \text{ Дж/К},$$

где $n = 2$ – число электронов, перенесенное в результате реакции от кадмия к свинцу.

Для того чтобы определить тепловой эффект реакции, надо сначала найти изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G = -nFE = -2 \cdot 96\,500 \cdot 0,1880 = -36\,284 \text{ Дж}.$$

Тепловой эффект этой реакции:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -36\,284 - 298 \cdot 92,64 = -63\,890,72 \text{ Дж}.$$

Ответ: $-63\,890,72 \text{ Дж}; -92,64 \text{ Дж/К}.$

Задача 9.2. ЭДС элемента, работающего за счет реакции $\text{Ag} + (1/2)\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{AgCl} + \text{Hg}$, равна $0,0455 \text{ В}$ при 25°C и $0,0421 \text{ В}$ при 20°C . Определите изменение энергии Гиббса, тепловой эффект реакции и изменение энтропии при 25°C .

Решение. Изменение энтропии

$$\Delta S = nF \left(\frac{dE}{dT} \right)_p = nF \left(\frac{E_{T_2} - E_{T_1}}{T_2 - T_1} \right) = 1 \cdot 96\,500 \cdot \left(\frac{0,0455 - 0,0421}{5} \right) = 65,62 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta G_{298\text{K}} = -nFE_{298\text{K}} = -1 \cdot 96\,500 \cdot 0,0455 = -4\,390,75 \text{ Дж};$$

$$\Delta H_{298\text{K}} = \Delta G_{298\text{K}} + 298 \cdot \Delta S = -4\,390,75 + 298 \cdot 65,62 = 15\,164,01 \text{ Дж}.$$

Ответ: $-4\,390,75 \text{ Дж}; 15\,164,01 \text{ Дж}; 65,62 \text{ Дж/К}.$

Задача 9.3. Напишите реакции, протекающие в следующих элементах, рассчитайте стандартную ЭДС и запишите выражение для расчета ЭДС.

Решение

1) $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}.$

Для того чтобы правильно записать реакцию, протекающую на электродах, надо вначале определить, какого они рода. В данном случае и цинк, и медь погружены в растворы своих хорошо растворимых солей, поэтому электрод $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4$ – электрод первого рода, и электрод $\text{CuSO}_4 | \text{Cu}$ – тоже электрод первого рода.

На левом электроде протекает реакция окисления: $Zn^0 - 2e \rightarrow Zn^{2+}$ (Zn – восстановитель).

На правом электроде протекает реакция восстановления: $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$ (Cu – окислитель).

Суммарная реакция: $Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^0$.

Стандартные потенциалы цинка и меди, взятые из табл. 9.1, соответственно равны минус 0,763 В и +0,337 В.

Стандартная ЭДС рассчитывается как разность между потенциалом окислителя и потенциалом восстановителя:

$$E^0 = \varphi_{\text{ок-ля}}^0 - \varphi_{\text{в-ля}}^0 = 0,337 - (-0,763) = 1,1 \text{ В.}$$

Запишем выражение для ЭДС этого гальванического элемента при известных E^0 и концентрациях ионов:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{Произведение концентраций продуктов реакции}}{\text{Произведение концентраций исходных веществ}};$$

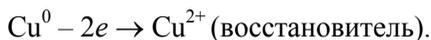
$$E = 1,1 - \frac{8,31 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln \frac{C_{Zn^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}},$$

Активности веществ, находящихся в чистом состоянии, равны 1.

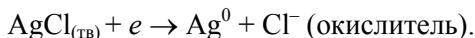


Медь погружена в раствор своей хорошо растворимой соли, поэтому электрод $Cu | CuCl_2$ является электродом первого рода, а серебро погружено в раствор своей малорастворимой соли и присутствует хорошо растворимая соль с тем же анионом, поэтому электрод $CuCl_2, AgCl_{(тв)} | Ag$ – электрод второго рода.

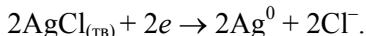
Реакция на левом электроде (реакция окисления):



Реакция на правом электроде (реакция восстановления):



Но так быть не может, поскольку если с левого электрода ушло 2 электрона, то они же должны прийти на правый электрод, поэтому вторую реакцию надо домножить на 2:



Суммарная реакция:



Стандартные потенциалы восстановителя и окислителя, взятые из таблицы, соответственно равны +0,337 В и +0,222 В, тогда

$$E^0 = \varphi_{\text{ок-ля}}^0 - \varphi_{\text{в-ля}}^0 = 0,222 - 0,337 = -0,115 \text{ В};$$

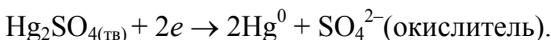
$$E = -0,115 - \frac{8,31 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln(C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot C_{\text{Cl}^-}^2).$$

3) Pt, H₂ | H₂SO₄, Hg₂SO_{4(тв)} | Hg.

Левый электрод Pt, H₂ | H₂SO₄ представляет собой электрод третьего рода (газовый), в котором платиновая пластинка погружена в раствор кислоты и омывается газом, в данном случае это водород. На правом электроде ртуть погружена в раствор своей мало-растворимой соли и присутствует хорошо растворимая в этом электроде кислота, а не соль, с тем же анионом. Поэтому электрод H₂SO₄, Hg₂SO_{4(тв)} | Hg является электродом второго рода.

Реакция на левом электроде (реакция окисления): H₂ - 2e → 2H⁺ (восстановитель).

Реакция на правом электроде (реакция восстановления):



Суммарная реакция: H₂ + Hg₂SO_{4(тв)} → 2H⁺ + 2Hg⁰ + SO₄²⁻.

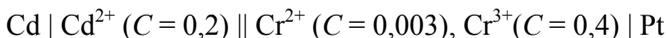
Стандартный потенциал водородного электрода, как электрода сравнения, принят за ноль. Стандартный потенциал второго электрода равен +0,615 В, тогда

$$E^0 = \varphi_{\text{ок-ля}}^0 - \varphi_{\text{в-ля}}^0 = 0,615 - 0,000 = 0,615 \text{ В};$$

$$E = 0,615 - \frac{8,31 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln \frac{C_{\text{H}^+}^2 \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}}}{p_{\text{H}_2}}.$$

Ответ: 0,615 В.

Задача 9.4. Напишите реакцию и вычислите ЭДС элемента



Решение. Электрод $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+}$ – электрод первого рода; Cr^{2+} , $\text{Cr}^{3+} | \text{Pt}$ – окислительно-восстановительный электрод.

На левом электроде: $\text{Cd}^0 - 2e \rightarrow \text{Cd}^{2+}$ – реакция окисления, восстановитель, $\varphi^0 = -0,403 \text{ В}$

На правом электроде: $2\text{Cr}^{3+} + 2e \rightarrow 2\text{Cr}^{2+}$ – реакция восстановления, окислитель, $\varphi^0 = -0,410 \text{ В}$.

Суммарная реакция: $\text{Cd}^0 + 2\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{Cr}^{2+}$.

$$E^0 = \varphi_{\text{ок-ля}}^0 - \varphi_{\text{в-ля}}^0 = -0,410 - (-0,403) = -0,007 \text{ В};$$

$$E = -0,007 - \frac{8,31 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln \frac{C_{\text{Cr}^{2+}}^2 \cdot C_{\text{Cd}^{2+}}}{C_{\text{Cr}^{3+}}^2} =$$
$$= -0,007 - \frac{8,31 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln \frac{0,003^2 \cdot 0,2}{0,4^2} = 0,139 \text{ В}.$$

Ответ: 0,139 В.

Задачи, рекомендованные для учащихся 9 класса

1. Определите стандартный электродный потенциал электрода $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, если известны стандартные электродные потенциалы для Cu^{2+}/Cu и Cu^+/Cu .

Ответ: $\varphi_3^0 = 2\varphi_1^0 - \varphi_2^0$.

2. Рассчитайте константу равновесия реакции $\text{ZnSO}_4 + \text{Cd} = \text{CdSO}_4 + \text{Zn}$ при 25°C по данным о стандартных электродных потенциалах.

3. Вычислите тепловой эффект реакции $\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$, протекающей в гальваническом элементе при 273 К , если ЭДС элемента $E = 1,015 \text{ В}$ и температурный коэффициент ЭДС минус $4,02 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$.

Ответ: -217 кДж .

4. Дана реакция, протекающая в гальваническом элементе, работающем при 25°C и давлении 1 атм : $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$. Какой элемент соответствует этой реакции, вычислите E^0 ; константу равновесия реакции. Какой электрод в элементе будет положительным?

Ответ: 0,839 В; $1,58 \cdot 10^{14}$.

Задачи, рекомендованные для учащихся 10 класса

1. Составьте элемент, в котором протекала бы реакция $\text{H}_2 + \text{Hg}_2\text{SO}_{4(\text{тв})} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{Hg}$.

Определите ЭДС этого элемента, если $C_{\text{H}^+} = 0,01$; $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,003$.

Ответ: 0,808 В.

2. В гальваническом элементе при температуре 298 К протекает реакция $\text{Cd} + 2\text{AgCl} = \text{CdCl}_2 + 2\text{Ag}$. Рассчитайте изменение энтропии реакции, если стандартная ЭДС элемента $E^0 = 0,6753$ В, а стандартные энтальпии образования CdCl_2 и AgCl равны минус 389,7 и минус 126,9 кДж/моль соответственно.

Ответ: -18,68 Дж/К.

3. Приведите схему элемента, в котором протекает реакция $\text{H}_2 + \text{I}_{2(\text{тв})} = 2\text{HI}_{(\text{водн.р-р})}$. Вычислите E^0 ; ΔG^0 ; константу равновесия; в чем будет отличие, если реакцию записать так: $(1/2)\text{H}_2 + (1/2)\text{I}_{2(\text{тв})} = \text{HI}_{(\text{водн.р-р})}$?

Ответ: 0,536 В; -103448 Дж; $1,39 \cdot 10^{18}$.

4. Составьте гальванический элемент, в котором протекает реакция $2\text{AgBr} + \text{Zn} = \text{ZnBr}_2 + 2\text{Ag}$. Вычислите E^0 .

Ответ: 0,834 В.

Задачи, рекомендованные для учащихся 11 класса

1. Три гальванических элемента имеют стандартные ЭДС соответственно равные 0,01; 0,1 и 1,0 В при 25 °С. Рассчитайте константы равновесия реакций, протекающих в этих элементах, если количество электронов для каждой реакции $n = 1$.

Ответ: 1,48; 49,2; $8,40 \cdot 10^{16}$.

2. Определите x , при котором в гальваническом элементе $\text{Fe} | \text{Fe}^{2+} (C = 0,6) || \text{Cd}^{2+} (C = x) | \text{Cd}$ направление тока меняется на обратное.

Ответ: 0,0336 моль/л.

3. Составьте схему гальванического элемента, в котором протекает реакция $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}$. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента при 25 °С, ΔG^0 и константу равновесия реакции.

Ответ: 0,725 В; -69 962,5 Дж; $1,86 \cdot 10^{12}$.

4. Составьте гальванический элемент, в котором протекает реакция: $\text{AgCl} + (1/2)\text{H}_2 = \text{HCl} + \text{Ag}$. Вычислите E^0 .

Ответ: 0,222 В.

10. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ПОНЯТИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ

Кинетикой химических реакций называется учение о скоростях реакций. В кинетике рассматриваются факторы, определяющие скорости реакций, а также промежуточные состояния, с помощью которых достигается конечный результат.

Химическая кинетика, изучающая реакции в их движении, может быть противопоставлена термодинамике, которая ограничивается рассмотрением лишь статики химических реакций – равновесий. Таким образом, вопросы о том, в течение какого времени и каким путем совершаются те или иные процессы, находятся вне рамок термодинамики. Время вообще не входит в термодинамические уравнения.

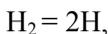
Между тем потребности практики требуют знания закономерностей, определяющих протекание химических процессов во времени. Это необходимо для разработки методов интенсификации процессов в промышленных агрегатах, а также способов их автоматизации.

Скоростью химической реакции ω называется скорость изменения концентрации какого-либо из участвующих в ней веществ. В гетерогенных реакциях, протекающих на поверхности твердых тел, скорость реакции относят к единице массы или объема твердой фазы, а в случае жидких или твердых фаз при известной поверхности – к единице поверхности раздела. Величина ω имеет положительный или отрицательный знак в зависимости от того, исчезает или образуется вещество в ходе данной реакции:

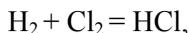
$$\omega_i = \pm \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dC_i}{d\tau},$$

где ν_i – стехиометрический коэффициент при i -ом веществе в уравнении реакции; τ – время.

Например:



$$\omega_{\text{H}_2} = -\frac{dC_{\text{H}_2}}{d\tau} = \omega_{\text{H}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dC_{\text{H}}}{d\tau};$$



$$\omega_{\text{H}_2} = -\frac{dC_{\text{H}_2}}{d\tau} = \omega_{\text{Cl}_2} = -\frac{dC_{\text{Cl}_2}}{d\tau} = \omega_{\text{HCl}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dC_{\text{HCl}}}{d\tau}.$$

Таким образом, по скорости изменения концентрации только одного из реагирующих веществ можно определять скорость изменения концентрации остальных реагентов. Скорость химической реакции есть функция концентраций реагирующих веществ и температуры, т.е. $\omega = f(C, T)$.

Обычно скорость реакции измеряется при постоянной температуре; проводить измерения желательнее при двух и более значениях температур. Скорость реакции можно определять многими способами. Можно через определенные интервалы времени отбирать пробы из термостатированного реакционного сосуда, быстро их охлаждать или подавлять реакцию химическим путем, а затем анализировать состав пробы. Можно также начать реакцию одновременно в ряде сосудов, каждый из них быстро охлаждать в течение различного времени от начала реакции и производить анализ. Охлаждение должно быть быстрым, чтобы за время исследования пробы концентрация не успела заметно измениться.

Гульдбергом и Вааге был сформулирован закон формальной кинетики, по которому скорость прямой реакции $A + 2B \rightarrow AB_2$ определяется выражением

$$\omega = -\frac{dC_A}{d\tau} = K \cdot C_A \cdot C_B^2,$$

где K – коэффициент пропорциональности или константа скорости реакции.

Это выражение описывает зависимость скорости реакции от концентрации.

В общем виде оно выглядит так:

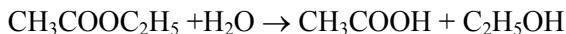
$$\frac{dC}{d\tau} = K \cdot C^n,$$

и называется *кинетическим уравнением реакции*, где n – *порядок реакции*.

Порядком реакции называется сумма показателей степеней, в которых концентрации входят в кинетическое уравнение.

Реакции могут быть нулевого, первого, второго и третьего (не выше), а также дробного порядка. Дробный порядок характерен для сложных реакций, протекающих через промежуточные стадии.

Однако на основании вида стехиометрического уравнения реакции еще нельзя сделать заключение о действительном механизме реакции. Например, для реакции гидролиза уксусно-этилового эфира



кинетическое уравнение можно записать в следующем виде:

$$-\frac{dC}{d\tau} = K \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}},$$

где порядок реакции равен двум ($n = 2$).

Но реакция гидролиза идет при большом избытке воды, поэтому концентрация воды практически не изменяется и может быть внесена в константу K . Таким образом:

$$-\frac{dC}{d\tau} = K \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}$$

и порядок равен единице ($n = 1$).

В связи с этим в кинетику наряду с понятием порядка реакции было введено понятие *молекулярности*, т.е. числа частиц, действительно принимающих участие в элементарном акте реакции.

Порядок и молекулярность реакции совпадают только для простых реакций, протекающих в одну стадию в соответствии со стехиометрическим уравнением. В подавляющем большинстве случаев порядок и молекулярность не совпадают. Объясняется это тем, что стехиометрическое уравнение реакции описывает процесс в целом и не отражает истинного механизма реакции, протекающей, как правило, через ряд последовательных стадий или как в рассмотренном выше примере, когда концентрация одного из реагирующих веществ остается практически постоянной, тогда порядок реакции понижается.

Выведем общее уравнение для константы скорости, времени разложения половины исходного вещества и других кинетических величин для реакций различных порядков.

Уравнение для скорости реакций любого порядка:

$$-\frac{dC}{d\tau} = KC^n.$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$K = \frac{1}{(n-1)\tau} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right),$$

где C_0 – концентрация реагирующего вещества в начальный момент времени;

C – концентрация реагирующего вещества в момент времени τ .

Это уравнение можно использовать **для реакции любого порядка, кроме первого.**

Для характеристики скорости реакции наряду с константой скорости часто пользуются так называемым *временем полупревращения*, или *полураспада*, $\tau_{1/2}$, равным промежутку времени, в течение которого реагирует половина взятого количества вещества.

Для того чтобы вывести уравнение для времени полупревращения, надо заменить C на $\frac{C_0}{2}$:

$$K = \frac{1}{(n-1)\tau_{1/2}} \left(\frac{1}{\left(\frac{C_0}{2}\right)^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right);$$

$$K = \frac{1}{(n-1)\tau_{1/2}} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{C_0^{n-1}};$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{(n-1) \cdot K} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{C_0^{n-1}}.$$

Это уравнение также применимо **для реакции любого порядка кроме первого.**

Для реакций каждого из порядков существуют такие координаты, в которых спрямляется концентрационно-временная зависимость. Для реакций всех порядков (кроме первого) по оси ординат откладывают $\frac{1}{C^{n-1}}$, а по оси абсцисс – время τ . Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен $(n-1)K$.

Константы скорости реакций разных порядков имеют разные размерности. В каждом конкретном случае размерность константы выводится из конкретного уравнения для данного порядка.

Иная ситуация складывается для **реакции первого порядка**.

Скорость реакции первого порядка выражается уравнением

$$-\frac{dC}{d\tau} = KC.$$

Интегрируя это уравнение, получаем:

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = \int_0^{\tau} K d\tau;$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = K\tau;$$

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}.$$

Константа скорости реакции первого порядка, как видно из полученного уравнения, имеет размерность τ^{-1} и может быть выражена в с^{-1} , мин^{-1} , ч^{-1} и т.д.

Для реакции первого порядка график зависимости логарифма концентрации реагирующего вещества от времени представляет собой прямую линию (рис. 10.1).

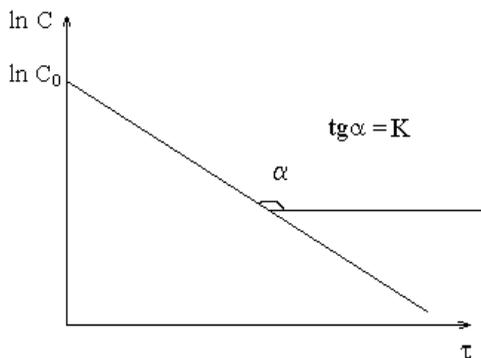


Рис. 10.1

Для реакции первого порядка время полупревращения (при $C = \frac{C_0}{2}$) составляет

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{K} \ln \frac{C_0}{\frac{C_0}{2}} = \frac{1}{K} \ln \frac{2C_0}{C_0} = \frac{1}{K} \ln 2 = \frac{0,693}{K}.$$

Время полупревращения для реакции первого порядка не зависит от количества или концентрации вещества и обратно пропорционально константе скорости реакции.

Методы определения порядка реакции

Для выяснения механизма химической реакции важно знать ее порядок, который может быть определен несколькими способами.

1. Аналитический метод (метод подстановки в формулы)

По этому методу экспериментальные значения концентраций реагирующих веществ в разные моменты времени протекания реакций подставляют в уравнения для константы скорости реакции для различных порядков и определяют, которое из них приводит к практически постоянному значению константы скорости реакции.

Если экспериментальные данные не удовлетворяют ни одному из этих уравнений, значит, реакция имеет более сложное кинетическое уравнение.

Например, для реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ известна зависимость концентрации реагирующих веществ от времени. Для реакций первого, второго и третьего порядков рассчитаны константы скорости. Результаты расчетов приведены в таблице:

Время от начала опыта	Первый порядок (K_1)	Второй порядок (K_2)	Третий порядок (K_3)
1 минута	$32,5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$5,85 \cdot 10^{-5}$
15 минут	$0,53 \cdot 10^{-3}$	$0,76 \cdot 10^{-3}$	$5,85 \cdot 10^{-5}$
82 минуты	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,19 \cdot 10^{-3}$	$5,85 \cdot 10^{-5}$

Хорошая сходимость констант получена лишь при вычислении ее по уравнению для реакций третьего порядка. Следовательно, изучаемая реакция – третьего порядка.

2. Графические методы

Порядок реакции можно определить, если построить ряд графиков, откладывая по одной оси различные функции от концентрации, а по другой – время. Если прямая линия получается в координатах «С – τ», значит, реакция имеет нулевой порядок. Если прямая получается в координатах «lnC – τ», реакция имеет первый порядок и т.д.

3. Метод определения по времени полураспада.

Этот метод, предложенный А.В. Раковским, основан на определении времени, в течение которого концентрации или количества исходных веществ в ходе реакции уменьшаются в два раза. При этом концентрации всех исходных веществ должны быть одинаковыми. Зависимость времени полупревращения от начальной концентрации исходного вещества для реакций любого порядка можно представить в следующем виде:

$$\tau_{1/2} = \frac{\text{const}}{C_0^{n-1}}$$

или

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \text{const} + (n-1) \ln C_0,$$

где C_0 – начальная концентрация; n – порядок реакции.

Если провести одну и ту же реакцию при двух различных начальных концентрациях C_{01} и C_{02} , то можно составить два уравнения:

$$\ln \tau'_{1/2} = \ln \text{const} + (n-1) \ln C_{01};$$

$$\ln \tau''_{1/2} = \ln \text{const} + (n-1) \ln C_{02}.$$

Вычитая из первого уравнения второе, получаем,

$$n = \frac{\ln \tau''_{1/2} - \ln \tau'_{1/2}}{\ln C_{02} - \ln C_{01}} + 1.$$

Графическая модификация метода заключается в построении зависимости $\ln \tau$ от $\ln C_0$. Для реакции любого порядка в этих координатах должна получиться прямолинейная зависимость (рис. 10.2)

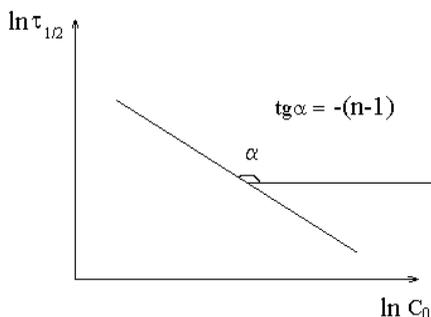
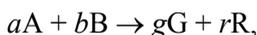


Рис. 10.2

4. Метод изоляции, или метод избытка реагента.

По этому методу, предложенному Оствальдом, проводят серию опытов, в каждом из которых изучается влияние концентрации только одного из исходных веществ на скорость реакции. Для этого все остальные исходные вещества берут в таком избытке по сравнению с исследуемым, чтобы их концентрации в ходе реакции можно было считать практически постоянными. Составляют кинетические уравнения и определяют порядок реакции по каждому из исследуемых исходных веществ с помощью любого из вышеизложенных методов. Сумма порядков реакций по всем исходным веществам представляет собой порядок реакции в целом.

Рассмотрим реакцию



кинетическое уравнение которой имеет вид

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{d\tau} = KC_A^{n_1} C_B^{n_2}.$$

В первом опыте берется избыток вещества В, в связи с чем уравнение преобразуется:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = aK_1 C_A^{n_1},$$

где $K_1 = KC_B^{n_2}$.

Во втором опыте берется избыток вещества А. Тогда кинетическое уравнение будет выглядеть так:

$$-\frac{dC_B}{d\tau} = bK_2 C_B^{n_2},$$

где $K_2 = KC_A^{n_1}$.

Суммарный порядок реакции составит $n = n_1 + n_2$.

5. *Определение порядка по скорости химической реакции (метод Вант-Гоффа)*

Для применения метода необходимо знать зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Логарифмируя уравнение $\omega = KC^n$, получаем

$$\ln \omega = \ln K + n \ln C.$$

Аналитически порядок реакции можно вычислить по уравнению

$$n = \frac{\ln \omega' - \ln \omega''}{\ln C' - \ln C''},$$

где ω'' и ω' – скорости реакции при концентрациях C'' и C' .

Возможно также графическое определение из графика зависимости $\ln \omega$ от $\ln C$ (рис. 10.3).

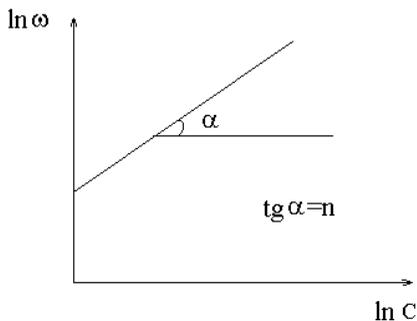


Рис. 10.3

Для определения скорости химической реакции можно воспользоваться зависимостью концентрации реагирующих веществ от времени.

Типовые задачи с решениями

Задача 10.1. Константа скорости некоторой реакции первого порядка равна $2,06 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Определите, сколько процентов исходного вещества разложится за 25 минут и сколько времени потребуется для разложения 95 %.

Решение. Выражение для константы скорости реакции первого порядка выглядит следующим образом:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}.$$

Поскольку в него входит отношение концентраций, то абсолютно все равно в каких единицах их подставлять. Подставим прямо в процентах. Тогда $C_0 = 100 \%$.

$$2,06 \cdot 10^{-3} = \frac{1}{25} \ln \frac{100}{C};$$

$$5,15 \cdot 10^{-2} = \ln 100 - \ln C;$$

$$-\ln C = -4,554;$$

$$C = 95 \%.$$

Так как C – концентрация исходного вещества, которая осталась к моменту времени τ , а в задаче надо найти количество, которое разложилось, очевидно, что

$$C_0 - C = 100 - 95 = 5 \%.$$

При ответе на второй вопрос задачи, примем $C_0 = 100 \%$, а $C = 100 - 95 = 5 \%$, поскольку в уравнение надо подставить концентрацию, которая осталась, а не разложилась:

$$2,06 \cdot 10^{-3} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{100}{5}$$

$$\frac{2,06 \cdot 10^{-3}}{2,996} = \frac{1}{\tau}$$

$$\tau = 1454 \text{ мин} = 24 \text{ ч } 14 \text{ мин}.$$

Ответ: 95 %; 1454 мин.

Задача 10.2. Активность изотопа полония уменьшается на 6,85 % за 14 суток. Определите константу распада, период полураспада и время, в течение которого распадается 90 % исходного количества.

Решение. Реакция радиоактивного распада – это всегда реакция первого порядка.

Для определения константы скорости воспользуемся уравнением

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a_0}{a}.$$

Поскольку в данной задаче речь идет об изменении активности, а она прямо пропорциональна концентрации, можно заменить концентрацию на активность.

Примем активность в нулевой момент времени a_0 за 100 %, тогда a будет равна $100 - 6,85 = 93,15$ %.

В этом случае

$$K = \frac{1}{14} \ln \frac{100}{93,15} = 0,0507 \text{ сут}^{-1}.$$

Найдем время полураспада. Для реакции первого порядка его можно вычислить по формуле

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{\ln 2}{0,00507} = 136,7 \text{ сут}.$$

Найдем время, за которое распадается 90 % исходного вещества. Это означает, что останется 10 % вещества:

$$\tau = \frac{1}{0,00507} \ln \frac{100}{10} = \frac{\ln 10}{0,00507} = 454 \text{ сут}.$$

Ответ: 0,0507 сут; 136,7 сут; 454 сут.

Задача 10.3. Протекает реакция $A \rightarrow B + C$. Концентрация вещества A в начальный момент времени $C_A^0 = 2$ моль/л. Через 1000 с осталось 50 % A . Сколько A останется через 2000 с., если $n = 0, 1, 2, 3$?

Решение.

$$n = 0.$$

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2K}; K = \frac{C_0}{2\tau_{1/2}} = \frac{2}{2 \cdot 1000} = 0,001 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}};$$

$$K = \frac{C_0 - C}{\tau}; C = C_0 - \tau K = 2 - 2000 \cdot 0,001 = 0;$$

В случае реакций нулевого порядка вещество израсходуется полностью.

$$n = 1:$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{K}; K = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{1000} = 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1};$$

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C};$$

$$C = \exp(\ln C_0 - K\tau); C = \exp(\ln 2 - 6,9 \cdot 10^{-4} \cdot 2000) = 0,5 \text{ МОЛЬ/Л.}$$

$$n = 2:$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{KC_0}; K = \frac{1}{C_0\tau_{1/2}} = \frac{1}{2 \cdot 1000} = 5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{С}};$$

$$K = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right); C = \frac{1}{K\tau + \frac{1}{C_0}} = \frac{1}{5 \cdot 10^{-4} \cdot 2000 + \frac{1}{2}} = \frac{1}{1,5} = 0,67 \text{ МОЛЬ/Л.}$$

$$n = 3:$$

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2KC_0^2}; K = \frac{3}{2C_0^2\tau_{1/2}} = \frac{3}{2 \cdot 2^2 \cdot 1000} = 3,75 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Л}^2}{\text{МОЛЬ}^2 \cdot \text{С}};$$

$$K = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right);$$

$$C = \sqrt{\frac{1}{2K\tau + \frac{1}{C_0^2}}} = \sqrt{\frac{1}{2 \cdot 3,75 \cdot 10^{-4} \cdot 2000 + \frac{1}{2^2}}} = \sqrt{\frac{1}{1,75}} = 0,76 \text{ МОЛЬ/Л.}$$

Ответ: 0 моль/л; 0,5 л/моль; 0,67 моль/л; 0,76 моль/л.

Задача 10.4. При 310 С газообразный AsH_3 разлагается с образованием твердого мышьяка и водорода. Во время реакции давление изменяется следующим образом:

τ , ч	p , мм рт. ст.
0	733,32
5,5	805,78
6,5	818,11
8,0	835,34

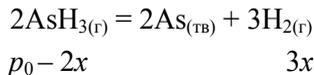
Покажите что реакция разложения AsH_3 является реакцией первого порядка, и вычислите константу скорости.

Решение. Запишем реакцию разложения AsH_3 :



В реакции участвуют два газа, следовательно, давление, указанное в таблице – это суммарное давление AsH_3 и водорода. Поскольку наши уравнения для расчета константы выведены для исходного (расходующегося вещества), то надо каким-то образом выделить из наших данных давление AsH_3 .

Допустим, что давление AsH_3 в исходный момент времени равно p_0 , а продуктов реакции в исходный момент не было. Тогда через некоторое время τ давления газов составят:



Найдем $p_{\text{общ}} = p_{\text{AsH}_3} + p_{\text{H}_2} = p_0 - 2x + 3x = p_0 + x$,

тогда $x = p_{\text{общ}} - p_0$.

Давление AsH_3 в любой момент времени составят:

$$p_{\text{AsH}_3} = p_0 - 2x = p_0 - 2(p_{\text{общ}} - p_0) = 3p_0 - 2p_{\text{общ}}.$$

Тогда константу скорости для реакции первого порядка можно рассчитать по формуле

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{p_0}{p} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{p_0}{3p_0 - 2p_{\text{общ}}};$$

$$K = \frac{1}{5,5} \ln \frac{733,32}{3 \cdot 733,32 - 2 \cdot 805,78} = 0,04 \text{ ч}^{-1};$$

$$K = \frac{1}{6,5} \ln \frac{733,32}{3 \cdot 733,32 - 2 \cdot 818,11} = 0,0405 \text{ ч}^{-1};$$

$$K = \frac{1}{5,5} \ln \frac{733,32}{3 \cdot 733,32 - 2 \cdot 835,34} = 0,0408 \text{ ч}^{-1}$$

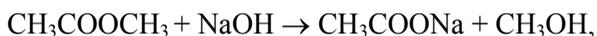
Поскольку константы скорости получились практически одинаковыми, считаем, что реакция действительно имеет первый порядок.

Рассчитаем среднее значение константы скорости для данной реакции:

$$K_{\text{ср}} = \frac{0,04 + 0,0405 + 0,0408}{3} = 0,0404 \text{ ч}^{-1}.$$

Ответ: $0,04044^{-4}$.

Задача 10.5. Для реакции омыления метилуксусного эфира щелочью, протекающей по уравнению



при 25°C изменение концентрации щелочи со временем показано в таблице:

Время, мин	0	3	5	7	10	15	25
C , моль/л	0,01	0,00740	0,00634	0,00550	0,00464	0,00363	0,00254

Докажите, что реакция омыления метилуксусного эфира является реакцией второго порядка.

Решение. Для реализации аналитического метода определения порядка реакции рассчитаем для реакций нулевого, первого, второго и третьего порядков константы скоростей реакции. Там, где константы будут иметь наибольшую сходимость, и является искомым порядком.

Результаты расчетов представлены в табл. 10.1. Как видно из расчетов, константа имеет наибольшую сходимость для реакции второго порядка. Значит, аналитическим методом показано, что наша реакция имеет второй порядок. Рассчитаем среднее значение константы скорости:

$$\bar{K} = \frac{11,71 + 11,55 + 11,69 + 11,55 + 11,70 + 11,75}{6} = 11,66 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}.$$

Чтобы определить порядок реакции графическим методом, надо построить графики в различных координатах. Те координаты, в которых получится прямая линия, укажут а порядок реакции.

Таблица 10.1

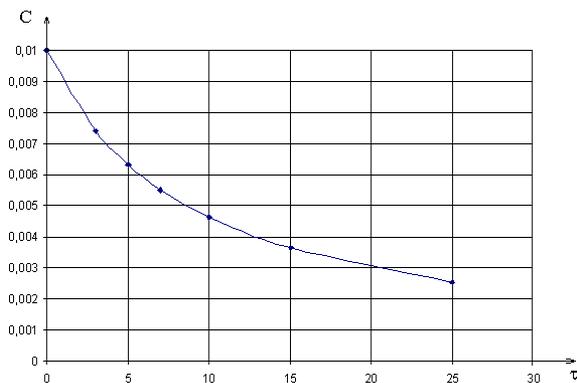
	$n = 1$ $K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$ [K] = мин ⁻¹	$n = 2$ $K = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$ [K] = $\frac{\text{л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{МИН}}$	$n = 3$ $K = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$ [K] = $\frac{\text{л}^2}{\text{МОЛЬ}^2 \cdot \text{МИН}}$
$K = \frac{0,01 - 0,00740}{3} = 8,67 \cdot 10^{-4}$	$K = \frac{1}{3} \ln \frac{0,01}{0,00740} = 0,1$	$K = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{0,00740} - \frac{1}{0,01} \right) = 11,71$	$K = \frac{1}{2 \cdot 3} \left(\frac{1}{0,00740^2} - \frac{1}{0,01^2} \right) = 1376,92$
$K = \frac{0,01 - 0,00634}{5} = 7,32 \cdot 10^{-4}$	$K = \frac{1}{5} \ln \frac{0,01}{0,00634} = 0,091$	$K = \frac{1}{5} \left(\frac{1}{0,00634} - \frac{1}{0,01} \right) = 11,55$	$K = \frac{1}{2 \cdot 5} \left(\frac{1}{0,00634^2} - \frac{1}{0,01^2} \right) = 1487,83$
$K = \frac{0,01 - 0,00550}{7} = 6,43 \cdot 10^{-4}$	$K = \frac{1}{7} \ln \frac{0,01}{0,00550} = 0,085$	$K = \frac{1}{7} \left(\frac{1}{0,00550} - \frac{1}{0,01} \right) = 11,69$	$K = \frac{1}{2 \cdot 7} \left(\frac{1}{0,00550^2} - \frac{1}{0,01^2} \right) = 1646,99$
$K = \frac{0,01 - 0,00464}{10} = 5,36 \cdot 10^{-4}$	$K = \frac{1}{10} \ln \frac{0,01}{0,00464} = 0,077$	$K = \frac{1}{10} \left(\frac{1}{0,00464} - \frac{1}{0,01} \right) = 11,55$	$K = \frac{1}{2 \cdot 10} \left(\frac{1}{0,00464^2} - \frac{1}{0,01^2} \right) = 1822,38$
$K = \frac{0,01 - 0,00363}{15} = 4,25 \cdot 10^{-4}$	$K = \frac{1}{15} \ln \frac{0,01}{0,00363} = 0,068$	$K = \frac{1}{15} \left(\frac{1}{0,00363} - \frac{1}{0,01} \right) = 11,70$	$K = \frac{1}{2 \cdot 15} \left(\frac{1}{0,00363^2} - \frac{1}{0,01^2} \right) = 2196,34$
$K = \frac{0,01 - 0,00254}{25} = 2,98 \cdot 10^{-4}$		$K = \frac{1}{25} \left(\frac{1}{0,00254} - \frac{1}{0,01} \right) = 11,75$	$K = \frac{1}{2 \cdot 25} \left(\frac{1}{0,00254^2} - \frac{1}{0,01^2} \right) = 2900,01$

Данные для построения графиков сведем в табл. 10. 2

Таблица 10.2

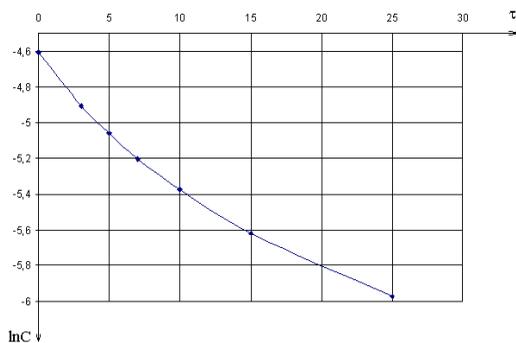
τ , мин	0	3	5	7	10	15	25
C , моль/л	0,01	0,00740	0,00634	0,00550	0,00464	0,00363	0,00254
$\ln C$	-4,6052	-4,9063	-5,0609	-5,2030	-5,3730	-5,6185	-5,9756
$1/C$	100	135,1	157,7	181,8	215,5	275,5	393,7
$1/C^2$	10000	18261,5	24878,3	33057,9	46447,7	75890,4	155000,3

Строим график для реакции *нулевого порядка*:



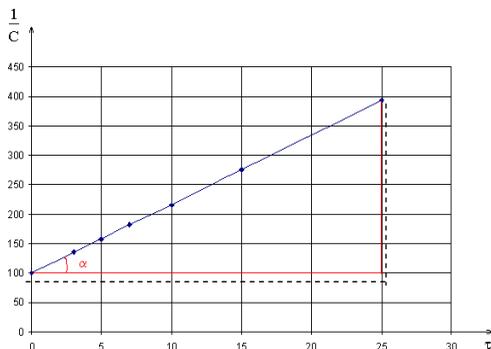
Мы получили кривую, следовательно, наша реакция не нулевого порядка.

Строим график для реакции *первого порядка*:



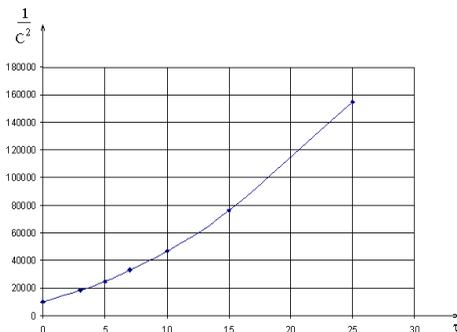
Опять получили кривую. Реакция не первого порядка.

Строим график для реакции *второго* порядка:



Получили прямую. Если график и для третьего порядка получится криволинейный, значит наша реакция является реакцией второго порядка и можно найти константу скорости реакции как тангенс угла наклона получившейся прямой.

Для проверки построим график для реакции *третьего* порядка.



Действительно, график криволинейный.

Графическим методом мы доказали, что реакция омыления метилуксусного эфира щелочью – реакция второго порядка.

Найдем константу скорости реакции по графику прямой линии. Удобно взять большой треугольник (на графике показан пунктирными линиями):

$$K = \operatorname{tg} \alpha = \frac{393,7 - 100}{25} = 11,75 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$$

Значение константы получилось близким к значению, найденному аналитическим методом.

Задача 10.6. При изменении начальной концентрации (C_0) с 1 до 3 моль/л время полупревращения ($\tau_{1/2}$) уменьшается с 3 ч до 20 мин. Найдите порядок реакции и константу скорости.

Решение. Эту задачу следует решать методом определения по времени полупревращения. Порядок реакции можно непосредственно найти по формуле

$$n = \frac{\ln \tau''_{1/2} - \ln \tau'_{1/2}}{\ln C'_0 - \ln C''_0} + 1.$$

Время полупревращения в обоих случаях должно измеряться в одинаковых единицах. Поэтому $\tau'_{1/2} = 180$ мин, а $\tau''_{1/2} = 20$ мин, тогда

$$n = \frac{\ln 180 - \ln 20}{\ln 1 - \ln 3} + 1 = 3.$$

Найдем константу скорости реакции:

$$K = \frac{3}{2\tau_{1/2}C_0};$$

$$K = \frac{3}{2 \cdot 180 \cdot 1^2} = \frac{1}{120} = 0,0083 \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{мин}};$$

$$K = \frac{3}{2 \cdot 20 \cdot 3^2} = \frac{1}{120} = 0,0083 \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{мин}};$$

Мы нашли константу скорости и, поскольку она в обоих случаях получилась одинакова, убедились, что порядок нами найден верно.

Ответ: $n = 3$; $0,00083 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{мин})$.

Зависимость скорости реакции от температуры

Скорость химической реакции сильно изменяется с температурой. С повышением температуры она растет и лишь у некоторых многостадийных реакций уменьшается. Температурная зависимость скорости реакции в основном определяется изменением константы скорости реакции.

Зависимость скорости реакции от температуры, выраженная графически, представляет собой круто поднимающуюся по экспоненциальному закону кривую.

Для приблизительной оценки влияния температуры на скорость реакции в небольшом температурном интервале и при сравнительно

низких температурах может служить **правило Вант-Гоффа**, согласно которому повышение температуры на 10° увеличивает скорость химической реакции в 2–4 раза:

$$\gamma = \frac{K_{\tau+10}}{K_{\tau}} = 2 - 4,$$

где γ – температурный коэффициент скорости химической реакции.

При повышении температуры на $(n \cdot 10^\circ)$ отношение констант скоростей составляет:

$$\frac{K_{\tau+n \cdot 10}}{K_{\tau}} = \gamma^n,$$

где n может быть дробным числом.

Правило Вант-Гоффа – приближенное, так как коэффициент γ меняется с температурой.

Более точную зависимость скорости химической реакции от температуры экспериментально установил С. Аррениус, предложивший уравнение

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2},$$

где E – энергия активации.

Понятие энергии активации можно проиллюстрировать графически (рис. 10.4).

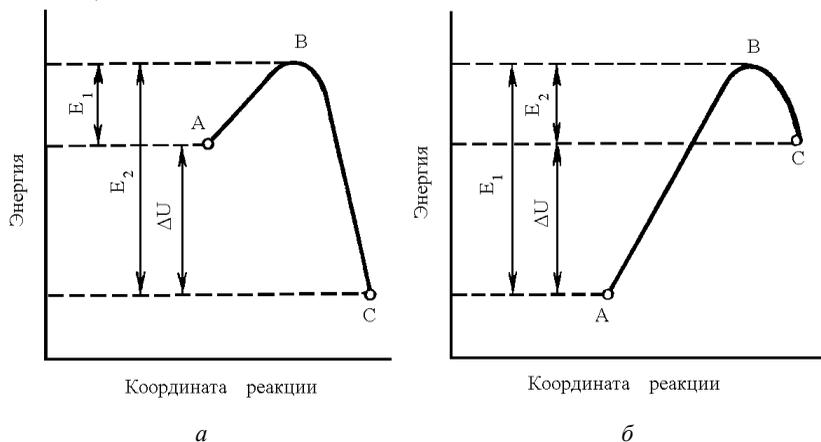


Рис. 10.4

Точками A и C обозначена внутренняя энергия реагирующих веществ в начальном и конечном состояниях. Кривая ABC показывает изменение суммарной энергии реагентов в ходе реакции. Разность энергий между точками A и C представляет собой изменение внутренней энергии при протекании реакции. Разность энергий между точками A и B и между точками C и B – это энергии активации соответственно прямой и обратной реакции. Показано соотношение между величинами ΔU , E_1 и E_2 для случаев, когда $\Delta U < 0$ (рис. 10.4, a) и $\Delta U > 0$ (рис. 10.4, b).

Определение энергии активации можно дать исходя из теории активных соударений, автором которой является С. Аррениус. Теория активных столкновений основана на том, что химическое взаимодействие осуществляется только при столкновении активных частиц, которые обладают достаточной энергией для преодоления потенциального барьера реакции и ориентированы в пространстве друг относительно друга. Чтобы произошла реакция, частицы в момент столкновения должны обладать некоторым минимальным избытком энергии, называемым *энергией активации*.

Проинтегрировав уравнение Аррениуса, получим выражение

$$\ln K = \ln B - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T},$$

где B – предэкспоненциальный множитель.

Если уравнение Аррениуса справедливо, опытные точки на графике в координатах $\ln K - \frac{1}{T}$ должны укладываться на прямую. Угловой коэффициент этой прямой равен $\left(-\frac{E}{R}\right)$, и отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, – $\ln B$.

Величину B часто обозначают как K_∞ и называют фактором частоты, или константой скорости при бесконечной температуре.

Чем больше E , тем сильнее зависит K от температуры (рис. 10.5)

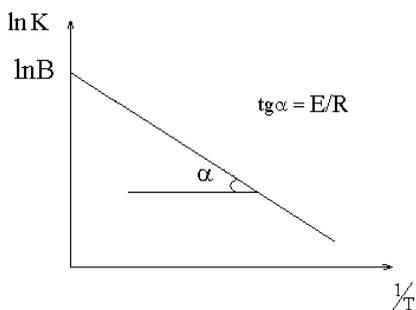


Рис. 10.5

Значения E и B можно также рассчитать по двум значениям константы скорости реакции при двух разных температурах. Интегрируя уравнение Аррениуса в пределах от T_1 до T_2 и соответственно от K_{T_1} до K_{T_2} , получаем

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

отсюда

$$E = \frac{RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}},$$

где K_{T_1} и K_{T_2} – константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Зная энергию активации E реакции, можно по уравнению

$$\ln B = \ln K + \frac{E}{RT}$$

вычислить предэкспоненциальный множитель B (K_∞).

Типовые задачи с решениями

Задача 10.7. Время полупревращения некоторой реакции первого порядка составляет 693 мин, при 260 К. Энергия активации равна 54,3 кДж/моль. Сколько времени потребуется для разложения 2/3 исходного вещества при 350 К?

Решение. При температуре 260 К можно найти значение константы скорости по времени полупревращения:

$$K = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{693} = 10^{-3} \text{ мин}^{-1}.$$

Теперь, зная две температуры, энергию активации и значение константы скорости при одной из температур, можно найти константу при второй температуре:

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{E(T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2};$$

$$\ln \frac{K_{T_2}}{10^{-3}} = \frac{54,3 \cdot 10^3 (350 - 260)}{8,31 \cdot 260 \cdot 350};$$

$$K_2 = 0,64 \text{ мин}^{-1}.$$

Теперь найдем время, в течение которого израсходуется 2/3 исходного вещества. Если израсходовалось 2/3, то осталась 1/3, тогда

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{(1/3)C_0} = \frac{1}{\tau} \ln 3;$$

$$\tau = \frac{\ln 3}{K} = \frac{\ln 3}{0,64} = 1,7 \text{ мин.}$$

Ответ: 1,7 мин.

Задача 10.8. При 393 К константа скорости химической реакции равна $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а при 413 К $K = 19,83 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Найдите энергию активации (E) и предэкспоненциальный множитель (K_∞).

Решение. Для определения энергии активации воспользуемся уже известным уравнением:

$$E = \frac{\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1};$$

$$E = \frac{\ln \frac{19,83 \cdot 10^{-4}}{4,02 \cdot 10^{-4}} \cdot 8,31 \cdot 393 \cdot 413}{413 - 393} = 107627,5 \text{ Дж/моль.}$$

Для определения предэкспоненциального множителя воспользуемся уравнением

$$\ln K_{\infty} = \ln K + \frac{E}{RT};$$

$$\ln K_{\infty} = \ln 4,02 \cdot 10^{-4} + \frac{107627,5}{8,31 \cdot 393} = 25,137;$$

$$K_{\infty} = 8,25 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1};$$

$$\ln K_{\infty} = \ln 19,83 \cdot 10^{-4} + \frac{107627,5}{8,31 \cdot 413} = 25,137;$$

$$K_{\infty} = 8,25 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}.$$

Ответ: 107 627,5 Дж/моль; $8,25 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$.

Задача 10.9. В таблице показана зависимость константы скорости разложения N_2O_5 от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	0	25	35	45	55	65
$K, \text{с}^{-1}$	$7,67 \cdot 10^{-7}$	$3,46 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$4,98 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$4,87 \cdot 10^{-3}$

Найдите графически энергию активации и константу скорости при 50°C , а также предэкспоненциальный множитель.

Решение. Для определения энергии активации построим график в координатах $\ln K - 1/T$. Данные для построения графика:

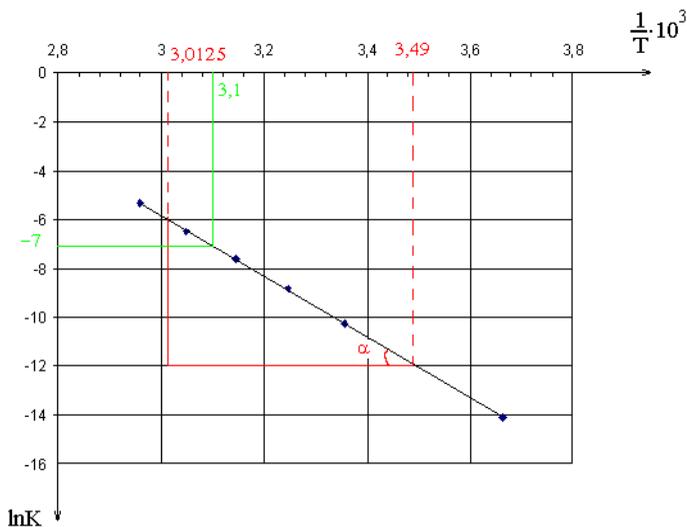
$t, ^\circ\text{C}$	0	25	35	45	55	65
T, K	273	298	308	318	328	338
$K, \text{с}^{-1}$	$7,67 \cdot 10^{-7}$	$3,46 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$4,98 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$4,87 \cdot 10^{-3}$
$1/T \cdot 10^3$	3,663	3,356	3,247	3,145	3,049	2,959
$\ln K$	-14,081	-10,272	-8,832	-7,605	-6,502	-5,325

$$\text{tg} \alpha = \frac{E}{R} = \frac{-6 - (-12)}{(3,49 - 3,0125) \cdot 10^{-3}} = 12,565 \cdot 10^3;$$

$$E = 12,565 \cdot 10^3 \cdot 8,31 = 104415,15 \text{ Дж/моль}.$$

Найдем константу скорости при 50°C (323 K): $\frac{1}{T} = 3,1 \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$.

Найдем эту точку на графике, тогда $\ln K = -7$; $K = 9,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.



Найдем K_∞ при всех температурах:

$$K_\infty = \exp\left(\ln K + \frac{E}{RT}\right);$$

$$K_\infty = \exp\left(\ln 7,67 \cdot 10^{-7} + \frac{104415,15}{8,31 \cdot 273}\right) = 7,47 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1};$$

$$K_\infty = \exp\left(\ln 3,46 \cdot 10^{-5} + \frac{104415,15}{8,31 \cdot 298}\right) = 7,09 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1};$$

$$K_\infty = \exp\left(\ln 1,46 \cdot 10^{-4} + \frac{104415,15}{8,31 \cdot 308}\right) = 7,61 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1};$$

$$K_\infty = \exp\left(\ln 4,98 \cdot 10^{-4} + \frac{104415,15}{8,31 \cdot 318}\right) = 7,20 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1};$$

$$K_\infty = \exp\left(\ln 1,50 \cdot 10^{-7} + \frac{104415,15}{8,31 \cdot 328}\right) = 6,50 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1};$$

$$K_\infty = \exp\left(\ln 4,87 \cdot 10^{-7} + \frac{104415,15}{8,31 \cdot 338}\right) = 6,80 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1};$$

$$\bar{K}_\infty = \frac{(7,47 + 7,09 + 7,61 + 7,20 + 6,50 + 6,80) \cdot 10^{13}}{6} = 7,11 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}.$$

Ответ: 104 415,15 Дж/моль; $9,1 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$; $7,11 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$.

Задачи, рекомендованные для учащихся 9 класса

1. В некоторой реакции $C_0 = 1$ моль/л; $K = 0,25$ моль²/((л²·мин). Найдите порядок реакции и время, в течение которого вещество израсходуется полностью ($C = 0$).

Ответ: $n = -1$; 2 мин.

2. Реакция первого порядка проходит на 30 % за 35 мин. Какова скорость реакции моль/(л·ч) при концентрации реагирующего вещества 10 моль/м³.

Ответ: 0,00612 моль/(л·час).

3. Вычислите константу скорости реакции в л/моль·мин, если скорость реакции второго порядка равна $4,5 \cdot 10^{-7}$ моль/(см³·с) при $C_1 = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $C_2 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Ответ: 720 л/(моль·мин).

4. Вещества D и C участвуют в реакции второго порядка. Начальная концентрация обоих веществ 0,4 моль/л. Чему равна константа скорости этой реакции, если ее начальная скорость $6,4 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с).

Ответ: $4 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с).

5. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ при повышении температуры от 20 до 170 °С, если было установлено, что при повышении температуры на каждые 25 °С скорость реакции увеличивается в 3 раза?

Ответ: В 729 раз.

6. За месяц до начала занятий в школе лаборант приготовил водный раствор пероксида водорода с концентрацией 0,3 моль/л и оставил колбу с раствором на открытой полке. Первого сентября учитель химии готовил демонстрационный опыт и обнаружил, что концентрация пероксида в колбе уменьшилась вдвое. Рассчитайте среднюю скорость реакции разложения пероксида водорода.

Ответ: $5 \cdot 10^{-2}$ моль/(л·сут).

7. Как изменится скорость образования оксида азота (IV) в соответствии с реакцией $2NO + O_2 = 2NO_2$, если давление в системе увеличить в 3 раза, а температуру оставить неизменной.

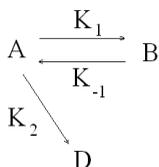
Ответ: увеличится в 27 раз.

Задачи, рекомендованные для учащихся 10 класса

1. Рассчитайте энергию активации реакции, скорость которой удваивается при повышении температуры от 300 до 310 К.

Ответ: 53,7 кДж/моль.

2. Запишите зависимость от времени концентраций А, В и Д.



3. Реакция первого порядка проходит на 30 % при 25 °С за 30 мин, а при 40 °С – за 5 мин. Найдите время полупревращения при обеих температурах и энергию активации.

Ответ: 91864 Дж/моль; 57,76 мин; 9,76 мин.

4. Константа скорости реакции $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ равна 5,4 л/(моль·с). Сколько молей исходных веществ прореагирует за 10 минут, если их начальные концентрации 0,02 моль/л? Найдите исходные концентрации, при которых за это же время прореагирует 90 % исходных веществ.

Ответ: 0,0197 моль; 0,0028 моль/л.

5. Энергия активации реакции равна 54,4 кДж/моль. Во сколько раз увеличится скорость реакции при изменении температуры от 300 до 350 °С, если начальные концентрации исходных веществ равны при обеих температурах.

Ответ: скорость возрастет в 2,5 раза.

6. Скорость некоторой реакции увеличивается в 3,5 раза при повышении температуры реакционной смеси на 10 К. Во сколько раз увеличится скорость при повышении температуры от 30 до 85 °С?

Ответ: увеличится в 982,6 раза.

7. Растворение образца карбоната кальция в соляной кислоте при 18 °С заканчивается через 1,5 минуты, а при 38 °С такой же образец соли растворяется за 10 секунд. За какое время данный образец карбоната кальция растворится при 53 °С?

Ответ: за 1,9 с.

Задачи, рекомендованные для учащихся 11 класса

1. Во время реакции $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ общее давление изменяется, как показано в таблице:

τ , мин	P , бар
0	0,411
6,5	0,537
13,0	0,642
19,9	0,739

Покажите, что реакция является реакцией первого порядка, и найдите среднее значение константы скорости.

Ответ: $K_{\text{ср}} = 0,02563 \text{ мин}^{-1}$.

2. Константа скорости разложения иодистого водорода при $356 \text{ }^\circ\text{C}$ равна $0,81 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$, а при $389 \text{ }^\circ\text{C}$ – $5,88 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$. Рассчитайте скорость реакции при $374 \text{ }^\circ\text{C}$, при концентрации иодистого водорода $0,025 \text{ моль/л}$.

Ответ: $1,5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{моль}}{\text{л}\cdot\text{с}}$

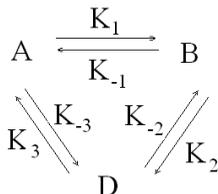
3. Константы скорости реакции разложения N_2O_5 при разных температурах приведены в таблице:

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$	$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$
0	0,0767	45	49,8
25	3,4600	55	150,0
35	14,6000	65	487,0

Найдите энергию активации и периоды полураспада при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ и минус $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ответ: 103435 Дж/моль ; $4,4 \text{ с}$; $1028,3 \text{ сут}$.

4. Запишите зависимость концентраций веществ А, В и Д от времени:



5. Вблизи 1000 К $\ln K = -\frac{43625}{T} + 2 \ln T + 28$. Оцените энергию активации.

Ответ: 379144 Дж/моль .

6. Для реакции между веществами А и В было проведено 4 измерения начальной скорости реакции при различных исходных концентрациях реагентов:

Опыт	Концентрация, моль/л		Начальная скорость, моль/(л·с)
	А	В	
1	0,5	1,0	2,0
2	0,5	2,0	8,0
3	1,0	3,0	36
4	2,0	3,0	72

Каков порядок реакции по реагентам А и В в отдельности? Напишите кинетическое уравнение реакции. Рассчитайте константу скорости.

Ответ: $n_A = 1$; $n_B = 2$; $K = 4 \text{ л}^2/\text{моль}^2\cdot\text{с}$.

7. Время полупревращения некоторой реакции уменьшается с 2 ч до 8 с, если начальная концентрация C_0 увеличивается от 10^{-2} до 0,3 моль/л при 500 К. Найдите K_{500} и энергию активации, если при 700 К константа скорости увеличивается в 20 раз, а также определите за какое время разложится 75 % исходного вещества при температуре 700 К, если $C_0 = 10^{-2}$ моль/л.

Ответ: $2,08 \text{ л}^2/(\text{моль}^2\cdot\text{с})$; 43,6 кДж/моль; 1803 с.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1987. – 687 с.

Бокштейн Б.С., Менделев М.И., Похвиснев Ю.В. Курс физической химии. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2008. – 244 с.

Пономарева К.С., Гугля В.Г., Никольский Г.С. Сборник задач по физической химии. – М.: МИСиС, 2007. – 339 с.

Еремин В.В. Теоретическая и математическая химия для школьников. – М., МНЦМО, 2007. – 392 с.

Основы физической химии / В.В. Еремин, И.А. Успенская, С.И. Каргов. – М.: Экзамен, 2005. – 475 с.

Кузьменко Н.Е., Еремин В.В. Химия. 2400 задач для школьников и поступающих в вузы. – М.: Дрофа, 1999. – 560 с.

Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1991. – 265 с.

Рябов М.А., Ковальчукова О.В., Галиуллин М.А. Химия для поступающих в вузы. – М.: Уникум центр, 1997. – 185 с.

Картушинская А.И., Лельчук Х.А., Стромберг А.Г. Сборник задач по химической термодинамике. – М.: Высш. шк., 1973. – 222 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Стандартные электродные потенциалы φ° в вольт при 25 °С

Электрод	Реакция	φ° , В
Электроды I рода		
Li^+ , Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,045
Ca^{2+} , Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,870
Mg^{2+} , Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,370
Al^{3+} , Al	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,660
Zn^{2+} , Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,763
Fe^{2+} , Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,440
Cd^{2+} , Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403
Co^{2+} , Co	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,270
Ni^{2+} , Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0,240
Sn^{2+} , Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,140
Pb^{2+} , Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
H^+ , H_2	$\text{H}^+ + e = \frac{1}{2}\text{H}_2$	0,000
Cu^{2+} , Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0,337
Ag^+ , Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0,799
Hg^{2+} , Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+0,854
Электроды, обратимые относительно аниона		
$\text{I}_{2(\text{тв})}$, I^-	$\frac{1}{2} \text{I}_2 + e = \text{I}^-$	+0,536
Электроды II рода		
Ag, AgBr, Br^-	$\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,071
Hg, Hg_2Br_2 , Br^-	$\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Br}_2 + e = \text{Hg} + \text{Br}^-$	+0,140
Ag, AgCl, Cl^-	$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222
Hg, Hg_2SO_4 , SO_4^{2-}	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0,615
Окислительно-восстановительные электроды		
Cr^{3+} , Cr^{2+} (Pt)	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0,410
Sn^{4+} , Sn^{2+} (Pt)	$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	+0,150
Fe^{3+} , Fe^{2+} (Pt)	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
Ce^{4+} , Ce^{3+} (Pt)	$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$	+1,610

Учебное издание

Апыхтина Ирина Владимировна
Новикова Елена Александровна

**Методическое пособие по подготовке к олимпиадам
школьников инженерной направленности**

**Физико-химическое направление
«Физика. Химия. 2. Растворы. Кинетика»**

9–11-й классы

Редактор *Т.А. Кравченко*

Компьютерная верстка *М.А. Шамарина*

Подписано в печать 06.12.17	Бумага офсетная	Уч.-изд. л. 5,06
Формат 60 × 90 ¹ / ₁₆	Печать офсетная	Заказ

Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4

Издательский Дом МИСиС,
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4
Тел. (495) 638-45-22

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСиС
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4
Тел. (499) 236-76-17, тел./факс (499) 236-76-35