# Курсовая работа

# по физической химии

**«Электрохимия и химическая кинетика»**

**Вариант № 9**

**Задача 1**

Для реакции дана константа скорости омыления – К. Вычислить время, необходимое для омыления эфира, взятого в объёме V1 и концентрации С1 (н), если для омыления к указанному количеству эфира добавить:

а) V1 (м3) С1 (н) раствора NaOH;

б) V2 (м3) С2 (н) раствора NaOH;

в) V3 (м3) С3 (н) раствора NaOH

для случая, когда прореагируют 10, 20, 30, … N % эфира.

Построить графики зависимостей скорости реакции (степени превращения) от времени. Сделать вывод о влиянии исходной концентрации щелочи на скорость реакции.



|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| К | V1 | V2 | V3 | C1 | C2 | C3 | N |
| 5.31 | 0.25 | 0.30 | 0.20 | 0.20 | 0.50 | 0.15 | 60 |

*Решение.*

**а)** Считая указанную реакцию, реакцией II порядка, выразим из соответствующего кинетического уравнения время:

 (1)

для случая, когда исходные концентрации обоих реагентов равны.

Поскольку исходная концентрация эфира равна: С0=0,20, то для моментов времени, когда прореагирует 10, 20, 30 … 60% эфира, его концентрация будет составлять:

*.*

Тогда представим эти концентрации в виде таблицы:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| N, % | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| Ci | 0.18 | 0.16 | 0.14 | 0.12 | 0.1 | 0.08 |

Тогда соответственно время (рассчитанное по формуле 1), затрачиваемое на реакцию:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ci | 0.18 | 0.16 | 0.14 | 0.12 | 0.1 | 0.08 |
|  | 0.102 | 0.235 | 0.404 | 0.628 | 0.942 | 1.412 |

Степень превращения эфира равна:

Получим ряд значений степени превращения в соответствующие моменты времени:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 0.102 | 0.235 | 0.404 | 0.628 | 0.942 | 1.412 |
|  | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 |

**б)** В этом случае исходные концентрация и объём эфира неодинаковы, поэтому необходимо воспользоваться кинетическим уравнением реакции II порядка для случая, когда вещества взяты в различных концентрациях:

 (2)

где a – исходная концентрация эфира;

b – начальная концентрация щелочи;

x – кол-во прореагировавшего эфира;

Поскольку общий объём смеси равен V0=V1+V2=0.25+0.30=0.55, то начальные концентрации эфира и щелочи будут, соответственно, равны:

;

.

Тогда: .

Для значений *N=*10…60% получим:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| N, % | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
|  | 0,0091 | 0,018 | 0,027 | 0,036 | 0,046 | 0,055 |

Подставляя полученные значения ***а***, ***b*** и ***х*** в уравнение (2), получаем время, необходимое для того, чтобы прореагировало количество эфира, равное *х*:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 0,0091 | 0,018 | 0,027 | 0,036 | 0,046 | 0,055 |
|  | 0,074 | 0,16 | 0,26 | 0,381 | 0,529 | 0,717 |

Степень превращения эфира будет равна: ,

тогда:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 0,074 | 0,16 | 0,26 | 0,381 | 0,529 | 0,717 |
|  | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 |

**в)** Аналогично, поскольку исходные концентрации (и объёмы) реагентов не равны между собой, воспользуемся уравнением (2) для расчета времени реакции:

Общий объём реакционной смеси в этом случае равен: V0=V1+V3=0.25+0.20=0.45

Тогда:

;

.

Тогда: .

Для значений *N=*10…60% получим:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| N, % | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
|  | 0,011 | 0,022 | 0,033 | 0,044 | 0,056 | 0,067 |

Время реакции (согласно формуле 2):

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 0,092 | 0,202 | 0,337 | 0,509 | 0,739 | 1,073 |

Степень превращения эфира будет равна:

, тогда:



|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 0,092 | 0,202 | 0,337 | 0,509 | 0,739 | 1,073 |
|  | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 |

По данным рассчитанных значений времени и степени превращения для каждого из трёх случаев, построим графики зависимости :

Как видно из графиков и приведенных выше расчетов, наименьшее время, требуемое на реакцию, достигается при добавлении щёлочи объёмом, большим исходного объёма эфира и с концентрацией, большей концентрации эфира. Если объём и концентрация щёлочи будут меньше объёма и концентрации эфира, то на реакцию потребуется большее количество времени, при той же степени превращения. Набольшее же время требуется в случае, когда исходные концентрации и объёмы щелочи и эфира одинаковы.

Для построения графика зависимости скорости реакции от времени, найдём скорость реакции омыления эфира в соответствующие моменты времени, применяя кинетическое уравнение для реакции II порядка:

Получим значения скоростей:

* Для случая а):

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 0,212 | 0,172 | 0,136 | 0,104 | 0,076 | 0,053 | 0,034 |
|  | 0 | 0.102 | 0.235 | 0.404 | 0.628 | 0.942 | 1.412 |

* Для случая б):

;

.



|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| СА | 0,091 | 0,082 | 0,073 | 0,064 | 0,055 | 0,045 | 0,036 |
| СВ | 0,273 | 0,264 | 0,255 | 0,246 | 0,237 | 0,227 | 0,218 |
|  | 0,1319 | 0,1148 | 0,0988 | 0,0836 | 0,0692 | 0,0542 | 0,0417 |
|  | 0 | 0,074 | 0,16 | 0,26 | 0,381 | 0,529 | 0,717 |

* Для случая в):

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| СА | 0,111 | 0,1 | 0,089 | 0,078 | 0,067 | 0,055 |
| СВ | 0,0667 | 0,0557 | 0,0447 | 0,0337 | 0,0227 | 0,0107 |
|  | 0,0393 | 0,0296 | 0,0211 | 0,014 | 0,0081 | 0,0031 |
|  | 0 | 0,092 | 0,202 | 0,337 | 0,509 | 0,739 |

По данным сводных таблиц, построим графики зависимостей скорости реакции от времени.

Как видно из анализа графиков и расчётов скорости реакции в каждом из трёх случаев, наибольшая скорость реакции достигается в случае равных объёмов и концентраций исходных реагентов, меньшая скорость – в случае, когда объём и концентрация у щелочи, больше чем у эфира, наименьшая скорость – при условии, что щелочи добавляется меньше, чем эфира, и её концентрация меньше, чем у эфира.

**Задача 2**

По значениям констант скоростей К1 и К2 при двух температурах Т1 и Т2 определить:

1. Энергию активации указанной реакции;
2. Константу скорости реакции при температуре Т3;
3. Температурный коэффициент скорости; определить подчинённость правилу Вант-Гоффа;
4. Израсходованное количество вещества за время , если исходная концентрация равна С0;

1. Период полураспада.

Принять, что порядок реакции и молекулярность совпадают.

К1=0,00203;

К2=0,000475;

Т1=298 К;

Т2=288 К; Т3=338 К;

;

С0=0,93 моль/л.

*Решение.*

Приняв, что молекулярность реакции и ее порядок совпадают, будем считать, что данная реакция есть реакция II порядка, поскольку в ее элементарном акте участвуют две молекулы.

**1.** Согласно уравнению Аррениуса:

, выразив откуда энергию активации, получим:

, подставляя заданные значения констант и температур, найдём:

 Дж/моль;

**2.** Выразим из уравнения Аррениуса константу скорости реакции:

, получим: .

**3.** Согласно уравнению Вант-Гоффа:

, откуда температурный коэффициент равен:

Как видно, температурный коэффициент изменяется и не принадлежит интервалу от 2 до 4, из этого можно сделать вывод о несоответствии реакции правилу Вант-Гоффа.

**4.** Применяя кинетическое уравнение реакции II порядка, можно найти количество вещества, которое было израсходовано за время :

, откуда: - текущая концентрация эфира.

Тогда найдем, сколько вещества прореагировало:

* при температуре 288 К:

;

* при температуре 298 К:

;

* при температуре 338 К:

.

**5.** Для нахождения периода полураспада воспользуемся следующей формулой (принимая порядок данной реакции – второй):

Тогда, пользуясь этой формулой, найдём период полураспада при каждой из трёх температур: 288, 298, 338 К, подставив соответствующие константы скорости:

* при температуре 288 К:

;

* при температуре 298 К:

;

* при температуре 338 К:

.

**Задача 3**

Используя данные о свойствах растворов вещества А в воде:

а) построить графики зависимости удельной и эквивалентной электрических проводимостей растворов вещества А от разведения V;

б) проверить, подчиняются ли растворы вещества А закону разведения Ост-вальда;

Вещество А: NH4OH.

Зависимость сопротивления *r* раствора вещества А от концентрации *с* при 298 К:

|  |  |
| --- | --- |
| с, моль/л | r, Ом·м, для вещества А |
| 0,1 | 2,55 |
| 0,05 | 10,3 |
| 0,03 | 14,5 |
| 0,01 | 25,8 |
| 0,005 | 100 |
| 0,003 | 143 |
| 0,001 | 251 |

*Решение.*

**а)** Удельная электрическая проводимость, по определению, равна:

æ,

Разведение (разбавление) есть величина, обратная концентрации, т.е.:

.

Используя эти зависимости, получим ряд значений удельной электрической проводимости и разведения:

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| æ | 0,392 | 0,097 | 0,069 | 0,0388 | 0,01 | 0,006993 | 0,003984 |
| V | 10 | 20 | 33,3 | 100 | 200 | 333,3 | 1000 |

Полученные значения можно использовать для построения графика зависимости удельной электрической проводимости от разведения:

Зная зависимость эквивалентной эл. проводимости от разведения и удельной проводимости, можно рассчитать значения *λV* и построить график зависимости *λV*=*f*(*V*):

 *æ* 1·10-3·*æV*



|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| λV·103 | 3.922 | 1.942 | 2,299 | 3,88 | 2 | 2,331 | 3,99 |
| V | 10 | 20 | 33,3 | 100 | 200 | 333,3 | 1000 |

**б)** Проверим, подчиняются ли растворы вещества А закону разведения Оствальда:

,

где степень диссоциации ; причем значение

 м2/Ом·моль – из справочника.

Тогда:

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 0,144 | 0,071 | 0,085 | 0,142 | 0,074 | 0,086 | 0,146 |
| λV·103 | 3.922 | 1.942 | 2,299 | 3,88 | 2 | 2,331 | 3,99 |
| Kд·104 | 24,3 | 2,74 | 2,34 | 2,37 | 0,292 | 0,241 | 0,251 |
| С | 0,1 | 0,05 | 0,03 | 0,01 | 0,005 | 0,003 | 0,001 |

Сравнивая полученные значения константы диссоциации с ее табличным значением, равным 1,77·10-5, приходим к выводу, что растворы NH4OH практически не подчиняются закону разведения Оствальда.

**Задача 4**

Для реакции, протекающей обратимо в гальваническом элементе, дано уравнение зависимости ЭДС от температуры. При заданной температуре вычислить ЭДС *Е*, изменение энергии Гиббса *ΔG*, изменение энтальпии *ΔН*, изменение энтропии *ΔS*, изменение энергии Гельмгольца *ΔА* и теплоту *Q*, выделяющуюся или поглощающуюся в этом процессе. Расчет провести для 1 моль реагирующего вещества.

Т=273 К; ;

Зависимость ЭДС

от Т: 

*Решение.*

Имея зависимость *E=f(T)*, можно рассчитать ЭДС при указанной температуре, подставив ее в это уравнение:



Изменение энтропии связано с температурой следующим соотношением:

,

найдем производную зависимости *E=f(T)* по температуре (температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента):

.

Очевидно, значение *ΔS* не зависит от температуры и определяется лишь числом передаваемых электронов:

Дж/К.

Изменение энергии Гиббса равно:

кДж.

Найдём изменение энтальпии по формуле:

кДж.

Поскольку изменение энергии Гельмгольца равно

,

то кДж/моль.

Найдём теплоту, которая выделяется (или поглощается) при работе гальванического элемента:

кДж.

Как видно из вышеприведённых расчетов, при работе гальванического элемента, выделяется 2,139 кДж (в расчёте на 1 моль) теплоты (экзотермическая реакция), на что указывает и знак температурного коэффициента ЭДС. Таким образом, в адиабатических условиях, элемент работает с нагреванием.