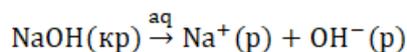




С учетом этих допущений тепловой эффект процесса



составляет

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [\Delta_f H^\circ(\text{Na}^+(\text{p})) + \Delta_f H^\circ(\text{OH}^-(\text{p}))] - \Delta_f H^\circ(\text{NaOH(кр)}) = \\ &= (-240,3 - 230,02) - (-426,35) = -43,97 \left( \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right). \end{aligned}$$

При растворении 60 г NaOH в 1,5 л воды получается одномолярный раствор, но количество NaOH соответствует 1,5 молям ( $60/M_{\text{NaOH}}=60/40=1,5$ ). Следовательно, полученное значение теплового эффекта следует умножить на 1,5.

Тепловой эффект процесса отрицателен, то есть тепло выделяется. Если пренебречь потерями тепла в окружающую среду, то можно считать, что

$$Q = -1,5\Delta H^\circ = c_p m \Delta T, \text{ откуда } \Delta T = \frac{-1,5\Delta H^\circ}{c_p m}.$$

Если теплоемкость раствора считать равной теплоемкости воды (4,18 Дж/г), то

$$\Delta T = \frac{-1,5 \cdot (-43970)}{4,18 \cdot 1560} = 10 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Тогда конечная температура раствора составит

$$T_{\text{нач}} + \Delta T = 25 + 10 = 35^\circ\text{C}.$$

Ответ:  $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ .

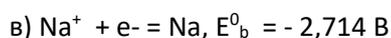
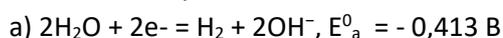
**Задание 6. (8 баллов)** Через электролизер с инертными электродами и с водным раствором  $\text{NaClO}_3$  пропустили ток силой 5,0 А в течении 5,361 часа. После завершения электролиза в электролизер добавили избыток водного раствора KOH, до прекращения образования осадка. Выпавший осадок отфильтровали, высушили до постоянной массы. Масса осадка составила 11,78 г. Запишите процессы катодных и анодных процессов. Определите выход по току и объясните соответствие или несоответствие полученной величины 100%.

$E^\circ(\text{O}_2) = 1,23 \text{ В}$ ;  $E^\circ(\text{ClO}_3^- / \text{ClO}_4^-) = 1,19 \text{ В}$

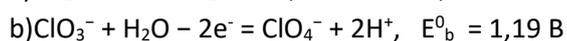
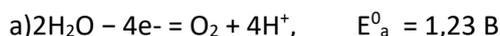
*Решение:*

1) Рассчитаем количество электричества и количество моль электронов, участвующих в процессе электролиза

Возможные процессы на катоде:



Возможные процессы на аноде:



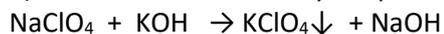
$$n(e^-) = 5 \cdot 5,361 \cdot 3600 / 96500 = 0,2 \text{ моль } e^-$$

2) Рассчитаем количество хлорат иона при 100% выходе по току.

При окислении хлорат иона в перхлорат на 1 моль хлората идет 2 моль электронов. Следовательно при электролизе должно образоваться 0,1 перхлорат ионов при 100% выходе по току.

$$n(\text{ClO}_4^-) = 0,1 \text{ моль.}$$

3) Рассчитаем массу хлората калия при 100% выходе



$$n(\text{ClO}_4^-) = n(\text{KClO}_4) = 0,1 \text{ моль;}$$

$$m_r(\text{KClO}_4) = 13,85 \text{ г.}$$

4) Определим выход по току,  $\eta$

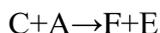
$$\eta = m_{\text{пр}} / m_r = 11,78 / 13,85 = 0,85 \text{ или } 85\%.$$

Выход по току меньше 100% из-за возможности протекания побочного процесса окисления кислорода воды, так как потенциалы окисления хлорат-иона и воды близки. Возможны и другие побочные реакции.

**Задание 7. (8 баллов)** В системе, находящейся при постоянном объеме и температуре, протекает сложная реакции:



Она идет в две стадии:



Энергия активации второй стадии много больше энергии активации первой стадии, причем энергия активации первой реакции близка к нулю. Начальные концентрации А и В соответственно равны 2 и 1 моль/л.

Как изменится начальная скорость реакции при увеличении концентрации В в 1,5 раза при той же начальной концентрации А ( $C_A = 2 \text{ моль/л}$ )?

*Решение:* Так как энергия активации второй стадии много больше энергии активации первой стадии, скорость реакции в целом определяется скоростью второй стадии.

При условии, что энергия активации первой стадии близка к нулю, в системе практически мгновенно образуется почти максимально возможное количество С, определяемое количеством компонента, взятого в недостатке (в данном случае В). Тогда при практически полном завершении первой стадии в системе будет находиться вещество С (примерно 1 моль/л), а также вещество А, оставшееся в системе после израсходования В, с концентрацией  $2 - 1 = 1$  (начальная концентрация за вычетом изменения концентрации за счет протекания первой стадии, которая равна изменению концентрации В). Тогда, при начальных концентрациях А и В соответственно 2 и 1 моль/л, начальная скорость лимитирующей стадии, зависящей от концентрации С и А, будет определяться как

$$v_{\text{общ}} \approx v_2 = k_2 C_C C_A \approx k_2 \cdot 1 \cdot 1 = k_2.$$

При увеличении концентрации В в 1,5 раза (до 1,5 моль/л) концентрация С тоже увеличится в 1,5 раза (до 1,5 моль/л). Но при этом увеличится и количество А, пошедшего на первую стадию. Следовательно, содержание А по итогу протекания первой стадии станет равным 0,5, т.к.  $2 - 1,5 = 0,5$ . Тогда концентрация одного из компонентов, определяющего скорость лимитирующей стадии (С), увеличится в 1,5 раза, а второго (А), оставшегося после практически мгновенного завершения первой стадии, – уменьшится в 2 раза (было 1, станет 0,5), то есть скорость лимитирующей стадии будет определяться как

$$v_2' = k_2 C_C' C_A' \approx k_2 \cdot 1,5 \cdot 0,5 = 0,75k_2,$$

а значит уменьшится в 1,33 раза ( $v_2'/v_2 \approx 0,75k_2/k_2 = 0,75$  или  $v_2' = v_2/1,33$ ).

#### ПРИМЕЧАНИЕ

Так как для достижения 100% степени превращения время стремится к бесконечности, то соотношение скоростей реакций, указанное в задаче будет примерным. Однако, если пренебречь влиянием предэкспоненциального множителя, то константы скоростей реакций с энергиями активации 0 и 60 кДж/моль отличаются примерно в 30 млрд раз.