

Е. В. Чикин

***СБОРНИК ЗАДАЧ
И УПРАЖНЕНИЙ
ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ***

Учебно-методическое пособие

Томск – 2012

Министерство образования и науки Российской Федерации

**ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ
УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ (ТУСУР)**

Кафедра радиоэлектронных технологий и экологического
мониторинга (РЭТЭМ)

Е. В. Чикин

***СБОРНИК ЗАДАЧ
И УПРАЖНЕНИЙ
ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ***

Учебно-методическое пособие

2012

Чикин Е.В. СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ: Учебно-методическое пособие.– Томск: Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 2012. – 220 с.

Пособие предназначено для студентов очной, заочной и дистанционной форм обучения. В нем помимо краткого изложения теоретического материала по основным разделам общей химии приводятся типовые задачи с подробными их решениями, а также варианты индивидуальных заданий, предназначенных для самостоятельного выполнения.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
1 ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ. КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	6
1.1 Основные законы химии	6
1.2 Основные классы неорганических соединений	8
1.2.1 Оксиды	9
1.2.2 Кислоты	10
1.2.3 Гидроксиды (основания)	10
1.2.4 Соли	11
1.3 Отличительные свойства металлов, полупроводников, диэлектриков .	12
1.4 Примеры решения типовых задач	13
1.5 Варианты контрольных заданий	21
2 СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ ...	34
2.1 Основные особенности электронной структуры атомов	34
2.2 Примеры решения типовых задач	35
2.3 Варианты контрольных заданий	39
3 ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА	47
3.1 Типы химической связи	47
3.2 Примеры решения типовых задач	49
3.3 Варианты контрольных заданий	57
4 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА	65
4.1 Термодинамические принципы описания систем и процессов.....	65
4.2 Примеры решения типовых задач	70
4.3 Варианты контрольных заданий	77
5 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	96
5.1 Химическая кинетика	96
5.2 Химическое равновесие	98
5.3 Примеры решения типовых задач	100
5.4 Варианты контрольных заданий	106
6 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ	120
6.1 Гомогенные и гетерогенные системы. Правило фаз Гиббса.....	120
6.2 Примеры решения типовых задач	121
6.3 Варианты контрольных заданий	129
7 РАСТВОРЫ	156
7.1 Определение концентрации растворов	156
7.2 Растворимость	159
7.3 Энергетика растворения	159
7.4 Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов	161
7.5 Закон Рауля	162
7.6 Температура замерзания и кипения растворов неэлектролитов	164
7.7 Растворы электролитов	165
7.8 Диссоциация воды. Водородный показатель среды <i>pH</i>	168
7.9 Варианты контрольных заданий	169

8 ОКИСЛИТЕЛЬНО - ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ	179
8.1 Степень окисления. Окислительно – восстановительные реакции	179
8.2 Гальванические элементы	181
8.3 Электролиз	183
8.4 Коррозия	185
8.5 Примеры решения типовых задач	187
8.5.1 Задачи по расчету гальванических элементов	187
8.5.2 Задачи по теме «Электролиз»	192
8.5.3 Задачи по теме «Коррозия»	196
8.6 Варианты контрольных заданий	200
ЛИТЕРАТУРА	216
ПРИЛОЖЕНИЯ	217

Предисловие

Настоящее учебно-методическое пособие подготовлено в соответствии с требованиями общеобразовательного стандарта для основных специальностей, по которым ведется обучение химии в ТУСУРе. Оно является дополнением к основному учебному пособию (Чикин Е.В. Химия: учебное пособие. – ТУСУР, 2005. -190.с), в котором кратко изложен теоретический материал по основным темам лекционного курса химии.

При изучении курса химии большое значение имеет приобретение студентами навыков в решении типовых задач, что является одним из критериев прочного усвоения курса. При этом очень важную роль в качестве инструмента усвоения учебного материала приобретает самостоятельная и индивидуальная работа студентов под контролем преподавателя. Настоящее пособие, содержащее краткие сведения из теории, методику решения типовых задач и около 1000 вопросов и задач по основным разделам курса общей химии служит методической основой для организации такой работы.

Пособие состоит из восьми разделов. Его основу составляют разделы о законах химии и классах неорганических соединений, строении атома и видах химической связи, термодинамике и кинетике химических процессов. На этой базе рассмотрены химические и фазовые равновесия в гетерогенных системах, свойства и особенности растворов, электрохимических систем и процессов.

В каждом из разделов помимо краткого изложения теоретического материала приводятся типовые задачи с подробными их решениями и варианты индивидуальных заданий, предназначенных для самостоятельного выполнения каждым студентом.

Для выполнения контрольных индивидуальных заданий студенту необходимо прежде всего освоить теоретический материал, изложенный в основном учебном пособии, ответить на контрольные вопросы, а затем попытаться самостоятельно (не заглядывая в решение) решить задачи, представленные в настоящем пособии по данной теме. После этого сверить своё решение с решением, приведенным в пособии, найти имеющиеся несоответствия, разобраться в сути допущенных ошибок. Возможно, что в процессе решения задач придется вновь обратиться к теоретическому материалу, представленному в учебном пособии. Когда методика решения типовых задач с помощью предложенных в пособии примеров будет усвоена, выполнение задач индивидуального задания в большинстве случаев особых трудностей не представляет.

Для более глубокого изучения какой-либо темы или решения задач повышенной сложности можно воспользоваться учебными пособиями из списка рекомендованной литературы. В приложениях приведены необходимые для решения задач справочные данные.

Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам кафедры Радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга ТУСУРа за помощь в работе над учебным пособием. Особая признательность кандидату химических наук доценту Л.А.Черновой и старшему преподавателю Т.Е.Швецовой за внимательный просмотр рукописи учебного пособия, ценные советы и замечания.

1 Основные законы химии. Классы неорганических соединений

1.1 Основные законы химии

Закон эквивалентов

Эквивалентом вещества называется такое его количество (*моль*), которое способно соединяться с одним эквивалентом водорода, принятым за 1. Эквивалент вещества может быть равен или меньше 1. Например, в соединении HCl эквивалент хлора $\mathcal{E}_{Cl} = 1$ моль, в соединении H_2O эквивалент кислорода $\mathcal{E}_O = \frac{1}{2}$ моль. Для расчетов часто используется понятие *эквивалентная масса*.

Эквивалентной массой называется масса одного *моль* эквивалентов вещества $m_{\mathcal{E}} = M \cdot \mathcal{E}$,

где M – молярная масса, \mathcal{E} – эквивалент вещества.

Для простых одноатомных веществ $m_{\mathcal{E}} = A_m \cdot \mathcal{E} = \frac{A_m}{n}$,

где A_m – атомная масса вещества, n – валентность вещества.

Например, $m_{\mathcal{E}}(Al) = \frac{27}{3} = 9$ г/моль.

Для простых двух- и более атомных молекул веществ

$$m_{\mathcal{E}} = \frac{M}{n \cdot k},$$

где M – молярная масса вещества, n – валентность элемента, k – количество атомов элемента в молекуле.

Например, в молекуле O_2 $m_{\mathcal{E}(O)} = \frac{32}{2 \cdot 2} = 8$ г/моль,

в молекуле N_2 $m_{\mathcal{E}(N)} = \frac{28}{2 \cdot 2} = 7$ г/моль.

Для вычисления эквивалентных масс сложных веществ можно использовать следующие формулы:

Эквивалентная масса оксида $m_{\mathcal{E}(окс.)} = \frac{M_{(окс)}}{k \cdot n}$,

где $M_{(окс)}$ – молярная масса оксида,

k – число атомов элемента, входящего в состав оксида,

n – валентность этого элемента.

Например, $m_{\mathcal{E}(Al_2O_3)} = \frac{102}{2 \cdot 3} = 17$ г/моль.

Эквивалентная масса кислоты $m_{\mathcal{E}(кисл.)} = \frac{M_{(кисл)}}{k_n}$,

где $M_{(кисл)}$ – молярная масса кислоты,

k_n – основность кислоты (количество атомов H в молекуле кислоты).

Например, $m_{\text{Э}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль}$.

Эквивалентная масса основания $m_{\text{Э}(\text{осн})} = \frac{M_{(\text{осн.})}}{k_{\text{ОН}}}$,

где $M_{(\text{осн.})}$ – молярная масса основания,
 $k_{\text{ОН}}$ – кислотность основания (количество гидроксильных групп ОН в молекуле основания).

Например, $m_{\text{Э}(\text{Ca}(\text{OH})_2)} = \frac{74}{2} = 37 \text{ г/моль}$.

Эквивалентная масса соли $m_{\text{Э}(\text{соли})} = \frac{M_{(\text{соли})}}{k \cdot n}$,

где $M_{(\text{соли})}$ – молярная масса соли,
 k – количество атомов металла в молекуле соли, n – валентность металла.

Например, $m_{\text{Э} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{342}{2 \cdot 3} = 57 \text{ г/моль}$.

Для определения эквивалента (эквивалентной массы) элемента обязательно исходить из его соединения с водородом. Достаточно знать состав соединения данного элемента с любым другим, эквивалент (эквивалентная масса) которого известна, поскольку вещества реагируют друг с другом по закону эквивалентов.

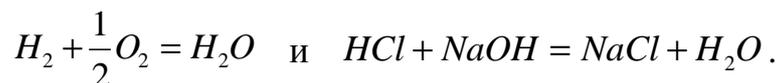
Закон эквивалентов: Массы вступающих в реакцию веществ относятся друг к другу как их эквивалентные массы:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{\text{Э}1}}{m_{\text{Э}2}}$$

Таким образом, зная массу одного из вступивших в реакцию веществ, можно определить массу другого прореагировавшего вещества, предварительно рассчитав эквивалентные массы обоих веществ.

Закон постоянства состава химических соединений

Согласно этому закону *каждое химическое соединение, каким бы способом оно не было получено, имеет один и тот же постоянный состав*. Например, вода, полученная в различных химических реакциях, имеет один и тот же состав:



Согласно закону постоянства состава числовые индексы, определяющие количество атомов, входящих в состав молекулы (стехиометрические коэффициенты), всегда постоянны и целочисленны. Этот закон относится только к молекулярным соединениям.

Исследования в области физики твердого тела и теории реальных кристаллов показали, что существуют многие кристаллические соединения с переменным нестехиометрическим составом. Например, оксид титана в зависимости от давления кислорода может иметь состав от $\text{TiO}_{0,5}$ до $\text{TiO}_{1,35}$. Такие соединения были названы *бертоллидами* в отличие от *дальтонилов*, в которых

закон постоянства состава соблюдается. Соединения с нарушенным стехиометрическим составом, как правило, обладают полупроводниковыми свойствами. Например, $Cu_2O_{0,9}$ – является полупроводником с n -типом проводимости.

Количественный состав и свойства таких соединений зависят от способа и условий их получения (давление, состав газа, температура).

Закон Авогадро

Закон объемных отношений нашел объяснение в законе Авогадро (1811), ставшим одним из основных законов идеальных газов, имеющим первостепенное значение для химии. **Закон Авогадро: В равных объемах разных газов при одинаковых условиях (давлении, температуре) содержится равное количество молекул.** Из закона Авогадро вытекают два очень важных следствия:

1. **Одинаковое число молекул различных газов при одинаковых внешних условиях занимает одинаковый объем.**

2. **Один моль газов при нормальных условиях (273,1 К, 101,3 кПа) занимает объем 22,4 л. В нем содержится одинаковое количество частиц, определяемое числом Авогадро $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.**

В условиях, отличных от нормальных, объем любого количества газа может быть рассчитан из уравнения Менделеева–Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T = nRT,$$

где m – масса газа, M – молярная масса,

R – молярная газовая постоянная ($R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$),

$n = \frac{m}{M}$ – число молей газа, p – давление газа,

T – абсолютная температура, V – объем газа.

1.2 Основные классы неорганических соединений

Главной особенностью атомов химических элементов является их способность образовывать химические соединения. Исключение составляют лишь инертные газы (гелий, неон, аргон), которые при всех условиях атомарны и не проявляют химической активности.

Простейшие соединения, состоящие из атомов двух видов, называют **бинарными**. Это, например, соединения элементов с водородом (гидриды): LiH , CaH_2 , NH_3 , H_2O , HCl . В соединениях с металлами водород имеет степень окисления -1 , с неметаллами $+1$. Среди бинарных водородных соединений следует отметить семейство углеводородов с безграничным многообразием форм. Например, $C_n H_{2n+2}$, $C_n H_{2n-2}$, $C_n H_{2n}$ и др.

Кислород образует множество соединений со всеми другими элементами (кроме гелия, неона, аргона). В соединениях он обычно имеет степень окисления -2 . Такие соединения называют **оксидами** (Na_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 и др.).

Соединения с галогенами – **галогениды** (фториды, хлориды, бромиды, иодиды – NaF , $NaCl$, $NaBr$, NaI), соединения с азотом – **нитриды** (GaN , BN , AlN и др), соединения с углеродом – **карбиды** (CaC_2 , Al_4C_3 и др.), соединения с

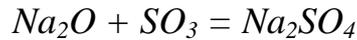
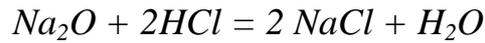
фосфором – **фосфи́ды** (Ca_3P_2 , Ni_5P_2 и др.), соединения с кремнием – **силициды** ($CrSi_2$, $FeSi_2$, $MnSi_2$ и др.).

1.2.1 Оксиды

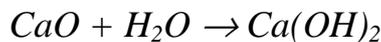
По химическим свойствам оксиды подразделяются на **солеобразующие** и **несолеобразующие**.

Солеобразующие оксиды в свою очередь делятся на **основные**, **кислотные** и **амфотерные**.

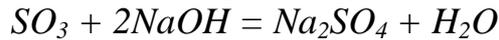
Основными называются оксиды, которые образуют соли при взаимодействии с кислотами или кислотными оксидами:



Основным оксидам отвечают (соответствуют) основания



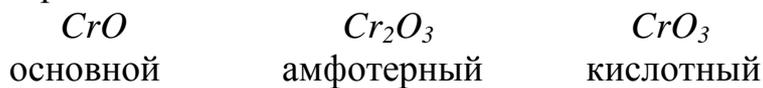
Кислотными называются оксиды, которые образуют соли, при взаимодействии с основаниями или основными оксидами. Их называют **ангидридами**.



Присоединяя прямо или косвенно воду, кислотные оксиды образуют кислоты:



Основные оксиды являются оксидами металлов, кислотные – оксидами неметаллов. Поскольку нет четкой границы между металлами и неметаллами, существует большая группа **амфотерных оксидов**. Амфотерность определяется положением элемента в Периодической системе. Так, амфотерны все элементы побочных подгрупп, металлы 4 и 5 групп, а также мышьяк. Кроме того, амфотерность элемента зависит от его степени окисления. Поскольку для одного и того же элемента с увеличением степени окисления растет и его электроотрицательность, то наблюдается изменение свойств оксидов от основных к кислотным. Например,



Элементы, образующие амфотерные оксиды, характеризуются значениями электроотрицательности в пределах 1,4 – 1,8 и степенями окисления (+2) – (+4). Если при степени окисления +2, +3 электроотрицательность менее 1,4, то оксиды (и отвечающие им гидроксиды) обладают основными свойствами ($\text{ЭО}[Ca(+2)]=1$). Если при степени окисления +4 электроотрицательность элемента больше 1,8, оксид обладает кислотными свойствами. Например, $\text{ЭО} C(+4)$, $Si(+4)$, $Ge(+4)$ равны соответственно 2,6; 1,9; 1,8.

Взаимодействующие с водой оксиды составляют две группы: одни при взаимодействии образуют растворимые в воде гидроксиды основного или кислотного характера (оксиды бора, углерода, азота, фосфора, серы, щелочных и

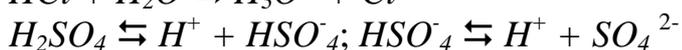
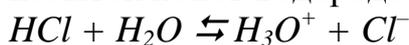
щелочно–земельных металлов), а вторые – нерастворимые в воде гидроксиды (оксиды бериллия, магния, редкоземельных элементов) основного характера.

В то же время все кислотные оксиды независимо от их отношения к воде, реагируют со щелочами, а все основные – с кислотами. Так, нерастворимые в воде CuO (основной) и SiO_2 (кислотный) хорошо взаимодействуют с кислотами и щелочами соответственно. В то же время амфотерные оксиды, как правило, устойчивы не только по отношению к воде, но и к кислотам и щелочам. Их двойственная природа проявляется в свойствах соответствующих гидроксидов.

Несолеобразующие оксиды не взаимодействуют ни с кислотами, ни с основаниями и не образуют с водой гидратных форм. К этим оксидам относят CO , NO , N_2O , SO , ClO , ClO_2 , ClO_3 и др.

1.2.2 Кислоты

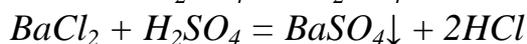
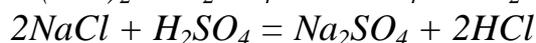
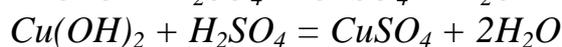
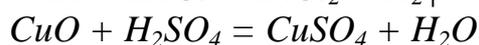
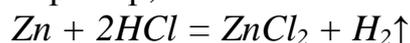
Кислоты – это химические соединения, которые, подвергаясь электролитической диссоциации при растворении в воде, образуют раствор, содержащий избыток ионов водорода H^+ или ионов гидроксония H_3O^+ . Например,



Все характерные свойства кислот (кислый вкус, возможность взаимодействия с основаниями, основными солями) проявляются из–за присутствия ионов H^+ или H_3O^+ .

Кислоты подразделяются на **кислородсодержащие** (H_2SO_4 , HNO_3 , $H_2Cr_2O_7$ и др.) и **бескислородные** (HF , HCl , HBr , H_2S , H_2Se и др).

Кислоты являются химически активными веществами. Они растворяют металлы, взаимодействуют с основаниями, основными и амфотерными оксидами с образованием солей. Например,



Различают сильные и слабые кислоты. Сила кислоты определяется степенью ее электролитической диссоциации на ионы в водных растворах. Так, например, степень диссоциации 0,1 N растворов сильных кислот H_2SO_4 , HNO_3 , HCl составляет соответственно 58 %, 92 %, 91 %, у слабых кислот CH_3COOH , H_2BO_3 , H_2S – соответственно: 1,3 %, 0,01 %, 0,07 %. В зависимости от количества атомов водорода в молекуле кислоты различают одноосновные, двухосновные, трехосновные кислоты (соответственно, например, HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4).

1.2.3 Гидроксиды (основания)

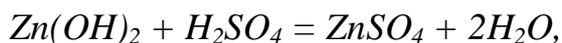
Гидроксидами называются соединения с общей формулой $Me(OH)_x$, где Me – металл, OH^- – отрицательно заряженный одновалентный гидроксил–ион, x – число гидроксильных групп, равное степени окисления металла.

Гидроксиды обычно рассматриваются как продукты взаимодействия оксидов с водой независимо от того, наблюдается это взаимодействие в действительности или гидроксид может быть получен только косвенным путем. Так, оксиды металлов (основные оксиды), взаимодействуя с водой, дают основные гидроксиды (основания), а оксиды неметаллов – кислотные гидроксиды (кислоты). Например, $K_2O + H_2O = 2KOH$; $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$.

С точки зрения протолитической (протонной) теории основаниями считают вещества, которые способны присоединять ион водорода. В зависимости от числа протонов, которые могут присоединяться к основанию, различают однокислотные ($LiOH$, $NaOH$, NH_4OH), двухкислотные ($Ca(OH)_2$, $Fe(OH)_2$), трехкислотные ($Al(OH)_3$) основания. Таким образом, **кислотность** основания определяется числом групп OH в молекуле основания.

Большинство оснований – твердые, нерастворимые в воде вещества (например, $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_2$). Растворимые в воде основания, соответствующие основным оксидам, называются **щелочами** (например, KOH , $NaOH$, $Ca(OH)_2$).

Среди гидроксидов выделяют **амфотерные гидроксиды**. Они способны диссоциировать в водных растворах как по типу кислот, так и по типу оснований. Поэтому амфотерные гидроксиды образуют соли при взаимодействии как с кислотами, так и с основаниями (щелочами). С кислотами они взаимодействуют как основания:



Со щелочами они взаимодействуют как кислоты:



К амфотерным гидроксидам относятся, например, $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, которые отвечают соответствующим амфотерным оксидам. Амфотерные гидроксиды получают при взаимодействии солей соответствующих металлов со щелочами.

1.2.4 Соли

Соли являются продуктами полного или частичного замещения атомов водорода в кислотах на атомы металлов или продукты замещения гидроксильных групп оснований на кислотные остатки. Например, кислота HCl при замене H на Na обращается в соль $NaCl$, основание $Ca(OH)_2$ при замене двух групп OH на кислотный остаток SO_4^{2-} обращается в соль $CaSO_4$.

Соли подразделяются на **нормальные** (средние), **кислые** и **основные**. **Нормальные соли** – это продукты полного замещения водорода кислоты металлом или гидроксил-ионов гидроксида кислотным остатком, например, Na_2SO_4 – сульфат натрия, $Al_2(SO_4)_3$ – сульфат алюминия, Na_3PO_4 – ортофосфат натрия.

Кислые соли – это продукты неполного замещения водорода кислоты металлом, их называют **гидросолями**. Например, в реакции нейтрализации при недостатке основания $NaOH$ образуется кислая соль. В названии соли добавляется "гидро", если в молекуле соли присутствует один атом водорода, и "дигидро", если атомов водорода два. Например,
 $NaOH + H_3PO_4 = H_2O + NaH_2PO_4$ (дигидроортофосфат натрия);

$2NaOH + H_3PO_4 = 2H_2O + Na_2HPO_4$ (гидроортофосфат натрия).

При полном замещении атомов водорода атомами металла образуется нормальная соль:

$3NaOH + H_3PO_4 = 3H_2O + Na_3PO_4$ (ортофосфат натрия).

Основные соли – это продукты неполного замещения гидроксил-ионов OH гидроксидов кислотным остатком. В названии соли добавляется «гидроксо». Например, $Cu(OH)_2 + HCl = H_2O + Cu(OH)Cl$ (гидроксохлорид меди).

При полном замещении гидроксильных групп OH гидроксидов кислотным остатком образуется нормальная соль:

$Cu(OH)_2 + 2HCl = 2H_2O + CuCl_2$ (хлорид меди).

Таким образом, кислые соли можно превращать в нормальные при добавлении щелочи, а основные – в нормальные при добавлении кислоты.

1.3 Отличительные свойства металлов, полупроводников, диэлектриков

К **металлам** относится большая часть элементов. Это все s – элементы, кроме водорода и гелия, все d - и f – элементы, часть p – элементов. Металлическими свойствами обладают и многочисленные сплавы металлов. К металлическим свойствам обычно относят большую электрическую проводимость, высокую тягучесть и ковкость, металлический блеск. При повышении температуры, подвижность электронов в металлах снижается и электрическая проводимость их уменьшается. Примеси в металле нарушают строение кристаллической решетки и электропроводность металла снижается.

К **диэлектрикам** относятся некоторые простые вещества: алмаз, оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , ионные кристаллы, подавляющее большинство органических соединений, керамические материалы, слюда, асбест, силикатные стекла Na_2SiO_3 и др. Многие из них используются в качестве электроизолирующих материалов.

Промежуточное положение между металлами и диэлектриками занимает **класс полупроводников**. Полупроводниковые материалы условно подразделяются на простые вещества (элементарные полупроводники) и химические соединения (сложные полупроводники). К простым полупроводникам относятся 13 элементов: B , C , Si , Ge , αSn , $P_{(4\alpha)}$, As , Sb , Bi , S , Se , Te , J . К сложным полупроводникам относятся соединения типа $A^{IV}B^{IV}$, $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{VII}$ (т.е. соединения элементов из IV и IV, III и V, II и IV, I и VII групп периодической таблицы элементов), а также изоэлектронные соединения типа $AlSb$, $GaSb$, GaP , InP , $InAs$, $ZnTe$ и т.п.

Химические соединения с полупроводниковыми свойствами могут образовываться и при других сочетаниях элементов, например $A^{II}B^V$ ($ZnSb$), $A^{IV}B^V$ (GeP), $A_2^{III}B_3^{IV}$ (Ga_2S_3). Широкое распространение получили полупроводниковые материалы на основе оксидов (Cu_2O , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , Al_2O_3 , ZnO), сульфидов PbS , CdS , ZnS , Bi_2S_3) селенидов и теллуридов ($CdSe$, $PbSe$, $HgSe$, $CdTe$, $PbTe$, Bi_2Te_3). Полупроводниковыми свойствами обладают также соединения с нарушенным стехиометрическим составом, например $Cu_2O_{0,9}$, $TiO_{0,5}$ и др.

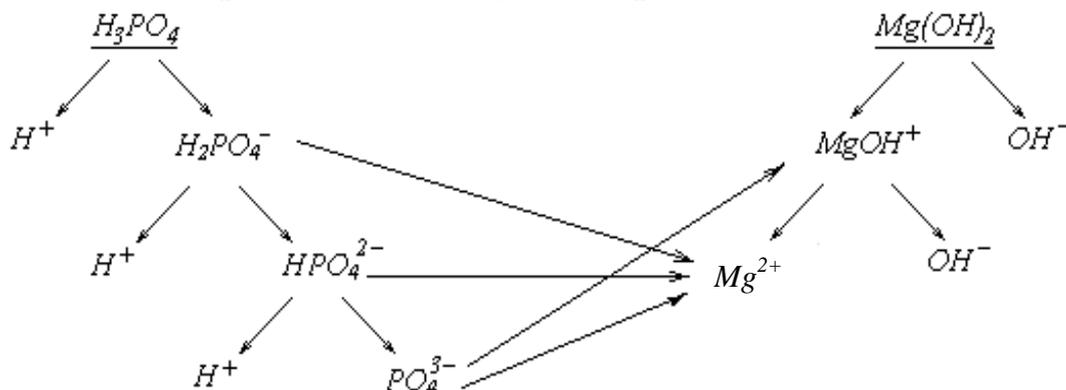
1.4. Примеры решения типовых задач

Задача 1

Составить уравнения реакций получения всех возможных солей при взаимодействии фосфорной ортокислоты и гидроксида магния, построить их графические формулы и определить названия.

Решение

Все возможные ионы, на которые могут диссоциировать фосфорная ортокислота H_3PO_4 и гидроксид магния $Mg(OH)_2$ представим в виде схемы:



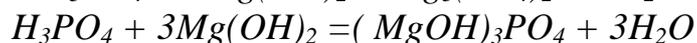
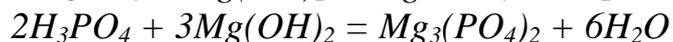
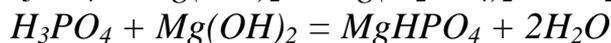
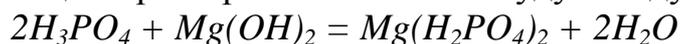
Таким образом, при диссоциации H_3PO_4 возможно образование трех типов анионов: $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , а при диссоциации $Mg(OH)_2$ – двух типов катионов: $MgOH^+$, Mg^{2+} .

Все возможные соли при взаимодействии H_3PO_4 и $Mg(OH)_2$ – являются продуктами соединения катионов и анионов. Устойчивыми могут быть только те соли, в состав которых входят кислотные остатки и катион Mg^{2+} или основной остаток $MgOH^+$ и кислотный остаток PO_4^{3-} .

На схеме все возможные варианты соединения катионов и анионов показаны стрелками. Таким образом, возможно образование четырех типов солей: $Mg(H_2PO_4)_2$, $MgHPO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$, $(MgOH)_3PO_4$.

При формировании любого вида соли следует учитывать заряд катиона и аниона. Например, $H_2PO_4^-$ – однозарядный анион, а Mg^{2+} – двухзарядный катион. Для образования электрически нейтральной молекулы $Mg(H_2PO_4)_2$ следовательно потребуется два аниона $H_2PO_4^-$ на один катион Mg^{2+} .

Уравнения реакций при образовании солей будут следующими:



Таким образом, при взаимодействии H_3PO_4 и $Mg(OH)_2$ образуются:

две кислые соли $Mg(H_2PO_4)_2$ – дигидроортофосфат магния;

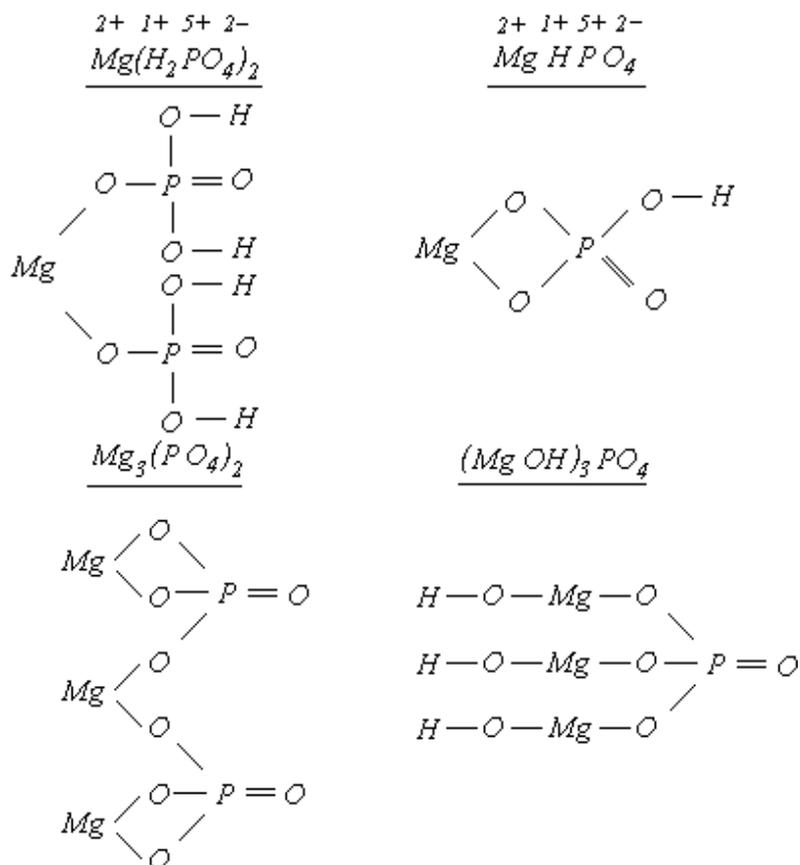
$MgHPO_4$ – гидроортофосфат магния;

одна основная соль $(MgOH)_3PO_4$ – ортофосфат тригидроксомагния;

и одна нормальная соль $Mg_3(PO_4)_2$ – ортофосфат магния.

При построении графических формул солей следует предварительно определить степень окисления каждого элемента в соединении. Степень окисления соответствует числу связей этого элемента с другими (черта).

После построения графической формулы следует проверить, соответствует ли число черточек, отходящих от элемента (число связей) степени окисления элемента в соединении и количество элементов в графической и обычной формулах молекулы.



Задача 2

Определить эквивалент и эквивалентную массу серы в следующих соединениях:



Построить графические формулы соединений и определить их названия.

Решение

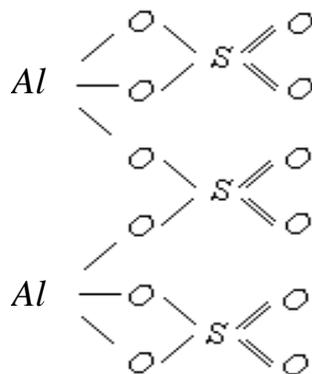
Определим степень окисления соли в каждом соединении, а затем $m_{\text{Э}}$ и Э :

$$\text{а) } \overset{+3}{Al}_2 \overset{+6}{(S O_4)}_3, \quad n = +6, \quad m_{\text{Y}} = \frac{A}{n} = \frac{32}{6} = 5,33 \text{ } \tilde{a} / \text{ } \ddot{u} \ddot{u}. \quad \text{Y} = \frac{1}{n} = \frac{1}{6}.$$

$$\text{б) } \overset{+3}{Al} \overset{+1}{(H S)}_3, \quad n = -2, \quad m_{\text{Y}} = \frac{A}{n} = \frac{32}{2} = 16 \text{ } \tilde{a} / \text{ } \ddot{u} \ddot{u}. \quad \text{Э} = \frac{1}{n} = \frac{1}{2}.$$

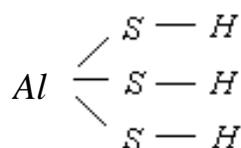
$$\text{в) } \overset{+3}{Al} \overset{-2}{(O H)} \overset{+4}{S} \overset{-2}{O}_3, \quad n = +4, \quad m_{\text{Y}} = \frac{A}{n} = \frac{32}{4} = 8 \text{ } \tilde{a} / \text{ } \ddot{u} \ddot{u}. \quad \text{Э} = \frac{1}{n} = \frac{1}{4}.$$

Поскольку $Al_2(SO_4)_3$ – является нормальной солью серной кислоты, то ее название будет – сульфат алюминия. Ее графическая формула будет иметь следующий вид:

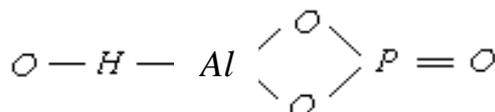


$Al(HS)_3$ – является кислой солью сероводородной кислоты. Ее соли называются сульфидами. Поэтому название соли – гидросульфид алюминия

Графическая формула:



$Al(OH)SO_3$ – основная соль сернистой кислоты. Ее соли называются сульфитами. Поэтому название соли – гидросульфит алюминия. Графическая формула:

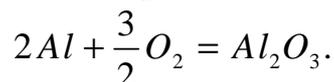


Задача 3

При сгорании 5 г Al образуется 9,44 г оксида алюминия. Определить эквивалентную массу алюминия.

Решение

Запишем уравнение реакции сгорания алюминия:



Используя закон эквивалентов получим выражение:

$$\frac{m(Al)}{m(Al_2O_3)} = \frac{m_{\text{Э}}(Al)}{m_{\text{Э}}(Al_2O_3)},$$

где $m(Al)$ и $m(Al_2O_3)$ – массы алюминия и оксида алюминия,

$m_{\text{Э}}(Al)$ и $m_{\text{Э}}(Al_2O_3)$ – эквивалентные массы алюминия и оксида алюминия соответственно.

Определим эквивалентную массу Al_2O_3 :

$$m_{\text{Э}}(Al_2O_3) = \frac{M(Al_2O_3)}{n \cdot k},$$

где $M(Al_2O_3)$ – молярная масса Al_2O_3 , $M(Al_2O_3) = 102$ г/моль;

n – валентность алюминия, $n = 3$;

k – число атомов алюминия в соединении, $k = 2$.

$$m_{\text{Э}}(Al_2O_3) = \frac{102}{3 \cdot 2} = 17 \text{ г/моль.}$$

Подставляя численные значения $m(Al)$, $m(Al_2O_3)$ и $m_{\text{Э}}(Al_2O_3)$ в формулу закона эквивалентов, получаем эквивалентную массу алюминия

$$m_{\text{Э(Al)}} = \frac{m(\text{Al}) \cdot m_{\text{Э}}(\text{Al}_2\text{O}_3)}{m(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{5 \cdot 17}{9,44} = 9 \text{ г/моль}$$

Проверка:
$$m_{\text{Э}}(\text{Al}) = \frac{A_{(\text{Al})}}{n},$$

где $A_{(\text{Al})}$ – атомная масса алюминия (27 г/моль);
 n – валентность алюминия, $n = 3$.

$$m_{\text{Э(Al)}} = \frac{27}{3} = 9 \text{ г/моль}$$

Задача 4

Определить эквивалентную массу металла и сам металл, 2 г которого вытесняют из раствора медной соли 1,132 г меди.

Решение

По закону эквивалентов

$$\frac{m(\text{Me})}{m(\text{Cu})} = \frac{m_{\text{Э}}(\text{Me})}{m_{\text{Э}}(\text{Cu})},$$

где $m(\text{Me}) = 2\text{г}$ – масса металла,
 $m(\text{Cu}) = 1,132\text{г}$ – масса меди,
 $m_{\text{Э}}(\text{Me})$ – эквивалентная масса металла,
 $m_{\text{Э}}(\text{Cu})$ – эквивалентная масса меди

Отсюда
$$m_{\text{Э(Me)}} = \frac{m(\text{Me}) \cdot m_{\text{Э}}(\text{Cu})}{m(\text{Cu})}.$$

Определим
$$m_{\text{Э}}(\text{Cu}) = \frac{A}{n} = \frac{63,54}{2} \approx 31,8 \text{ г/моль}$$

Подставив известные данные, получим:

$$m_{\text{Э}}(\text{Me}) = \frac{2 \cdot 31,8}{1,132} \approx 56,2 \text{ г/моль}$$

Если принять валентность металла $n = 2$, то атомная масса металла $A = m_{\text{Э}}(\text{Me}) \cdot n = 112,4 \text{ г/моль}$. По таблице Менделеева определяем, что это кадмий.

Задача 5

Какую массу алюминия растворили в кислоте, если объем выделившегося при этом водорода при $T = 291 \text{ K}$ и парциальном давлении водорода $97,83 \text{ кПа}$ равен 113 мл ?

Решение

Находим объем, который занимают 113 мл водорода при нормальных условиях:

$$V_0 = \frac{V \cdot p \cdot T_0}{T \cdot p_0},$$

где $T_0 = 273$, $p_0 = 101,3 \text{ кПа}$ (нормальные условия)

$$V_o = \frac{113 \cdot 97,83 \cdot 273}{291 \cdot 101,3} = 103 \text{ мл.}$$

При нормальных условиях 1 моль водорода занимает объем 22,4 л и весит 2 г. Тогда объем одного моля эквивалентов водорода $m_{\text{Э}}(H_2)$ при нормальных условиях составит:

$$V_{\text{Э}(H_2)} = \frac{m_{\text{Э}}(H_2)V_A}{m(H_2)} = \frac{22,4}{2} = 11,2 \text{ л.}$$

Согласно закону эквивалентов $\frac{m(Al)}{m_{\text{Э}}(Al)} = \frac{V_{(H_2)}}{V_{\text{Э}(H_2)}}$.

$$m_{\text{Э}(Al)} = \frac{A_m}{n} = \frac{27}{3} = 9 \text{ г·эkv./моль}$$

$$m(Al) = \frac{9 \cdot 103}{11,200} = 0,082 \text{ г.}$$

Следовательно, в кислоте растворили 0,082 г алюминия.

Задача 6

Написать формулы оксидов, соответствующих указанным гидроксидам: $Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_3$, $Mn(OH)_4$, $HClO_4$, $HClO_3$, $Ga(OH)_3$. Какими свойствами – основными, амфотерными, кислотными – они обладают? Назвать и построить графические формулы оксидов. Определить их эквивалент и эквивалентную массу.

Решение

Определим степень окисления элемента в каждом из соединений. По степени окисления определится формула оксида и его свойства. Чем выше степень окисления, тем сильнее изменяются свойства оксидов – от основных к амфотерным и кислотным. Эквивалент оксида определяется по формуле

$$\text{Э} = \frac{1}{n \cdot k},$$

где n – валентность элемента,

k – количество атомов элемента в молекуле оксида.

Эквивалентная масса определяется по формуле

$$m_{\text{Э}} = \frac{M}{n \cdot k},$$

где M – молярная масса оксида.

Искомые данные для каждого из гидроксидов представим в таблице:

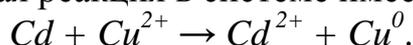
Гидроксид	Степень окисления элемента	Оксид	Свойства оксида	Графическая формула	Эквивалент \mathcal{E} , экв.	Эквивалентная масса оксида $m_{\mathcal{E}}$, г/моль
$Mn(OH)_2$	Mn^{+2}	MnO	основн.	$Mn = O$	$\frac{1}{2}$	$\frac{55 + 16}{2} = 35,5$
$Mn(OH)_3$	Mn^{+3}	Mn_2O_3	основн.	$Mn \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \\ \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{2 \cdot 55 + 3 \cdot 16}{6} = 26,3$
$Mn(OH)_4$	Mn^{+4}	MnO_2	амфот.	$O = Mn = O$	$\frac{1}{4}$	$\frac{55 + 2 \cdot 16}{4} = 21,7$
$HClO_4$	Cl^{+7}	Cl_2O_7	кислот.	$O = \begin{array}{c} O \\ \\ Cl - O - Cl \\ \\ O \end{array} = O$	$\frac{1}{14}$	$\frac{2 \cdot 35,5 + 7 \cdot 16}{14} = 13$
$HClO_3$	Cl^{+5}	Cl_2O_5	кислот.	$O = \begin{array}{c} O \\ \\ Cl - O - Cl \\ \\ O \end{array} = O$	$\frac{1}{10}$	$\frac{2 \cdot 35,5 + 5 \cdot 16}{10} = 15,1$
$Ga(OH)_3$	Ga^{+3}	Ga_2O_3	амфот.	$O = Ga - O - Ga = O$	$\frac{1}{6}$	$\frac{2 \cdot 69,7 + 3 \cdot 16}{6} = 31,2$

Задача 7

В раствор, содержащий 4 г сульфата меди, погрузили кадмиевую пластинку. После полного вытеснения меди масса пластинки уменьшилась на 3 %. Определить массу погруженной в раствор пластинки.

Решение

В растворе сульфата меди происходит диссоциация $CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$. При погружении кадмиевой пластины в раствор $CuSO_4$ происходят одновременно два процесса: окисление кадмия $Cd - 2\bar{e} \rightarrow Cd^{2+}$ и восстановление меди $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$. Суммарная реакция в системе имеет вид:



Поскольку масса пластины уменьшилась, то очевидно, что кадмия растворилось больше, чем восстановилось меди $m(Cd) > m(Cu)$.

Пользуясь законом эквивалентов, определим массу восстановленной меди и растворенного кадмия:

$$\frac{m(Cu)}{m(CuSO_4)} = \frac{m_{\mathcal{E}}(Cu)}{m_{\mathcal{E}}(CuSO_4)}, \quad m(Cu) = \frac{m(CuSO_4) \cdot m_{\mathcal{E}}(Cu)}{m_{\mathcal{E}}(CuSO_4)},$$

$$m_{\mathcal{E}}(Cu) = \frac{A}{n} = \frac{63,5}{2} = 31,75 \text{ г. экв./моль};$$

$$m_{\mathcal{E}}(CuSO_4) = \frac{M(CuSO_4)}{n \cdot k} = \frac{63,5 + 32 + 4 \cdot 16}{2} = 79,75 \text{ г. экв./моль};$$

$$m(Cu) = \frac{4 \cdot 31,75}{79,75} = 1,56 \text{ г.}$$

Из выражения $\frac{m(Cd)}{m(Cu)} = \frac{m_{\text{э}}(Cd)}{m_{\text{э}}(Cu)}$ находим массу растворенного кадмия

$$m(Cd) = \frac{m(Cu) \cdot m_{\text{э}}(Cd)}{m_{\text{э}}(Cu)}, \quad m_{\text{э}}(Cd) = \frac{112,4}{2} = 56,2 \text{ г/моль}$$

$$m(Cd) = \frac{1,53 \cdot 56,2}{31,75} = 2,81 \text{ г}$$

Определим разность масс растворенного кадмия и осевшей на пластине меди:

$$m(Cd) - m(Cu) = 2,81 - 1,59 = 1,23 \text{ г}$$

Составим пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} 1,23 \text{ г} & - & 3 \% \\ x & - & 100 \% \\ x = \frac{1,23 \cdot 100}{3} & = & 40,9 \text{ г} \end{array}$$

Масса кадмиевой пластины составляла 40,9 г.

Задача 8

В каких из указанных соединений эквивалент брома имеет наибольшее значение?

$Ca(BrO_2)_2$, $Al(OH)(BrO_2)_2$, $NaBrO_3$, $Sr(OH)BrO_4$, $Bi(OH)Br_2$, $NaBrO_2$,
 $Al(OH)_2BrO_3$, $Cu(OH)BrO_3$, $Bi(OH)_2Br$.

Решение

Эквивалент элемента определяется по формуле $\mathcal{E} = \frac{1}{n}$, где n – степень

окисления (валентность) элемента. Очевидно, что наибольшее значение эквивалента брома будет тогда, когда его степень окисления будет наименьшей. Определим степень окисления брома в каждом соединении.

- | | | | |
|--|------|-------------------------------------|------|
| 1) $Ca^{+2}(Br^{+3}O_2^{-2})_2$ | [+3] | 3) $Na^{+1}Br^{+3}O_2^{-2}$ | [+3] |
| 2) $Al^{+3}(OH)^{-2+1}(Br^{+3}O_2^{-2})_2$ | [+3] | 4) $Al(OH)_2^{+3-2}Br^{+3}O_2^{-2}$ | [+3] |
| 5) $Na^{+1}Br^{+5}O_3^{-2}$ | [+5] | 8) $Cu(OH)^{+2-2}Br^{+5}O_3^{-2}$ | [+5] |
| 6) $Sr(OH)^{+2-2}Br^{+7}O_4^{-1}$ | [+7] | 9) $Bi(OH)_2^{+3-2+1}Br^{-1}$ | [-1] |
| 7) $Bi(OH)^{+3-2+1}Br_2^{-1}$ | [-1] | | |

Наименьшая степень окисления у Br [-1] в соединениях 5) и 9). Поэтому эквивалент брома в этих соединениях будет наибольший, т.е. $\mathcal{E} = 1$.

Задача 9

На восстановление 7,09 г оксида двухвалентного металла требуется 2,24 л водорода (н.у.). Определить эквивалентную массу оксида металла и эквивалентную массу металла. Чему равна атомная масса металла и что это за металл?

Решение

Согласно закону эквивалентов массы (объема) реагирующих друг с другом веществ m_1 и m_2 пропорциональны их эквивалентным массам (объемам) $m_{э1}$ и $m_{э2}$:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{э1}}{m_{э2}} \quad \text{или} \quad \frac{m(\text{MeO})}{m_{э}(\text{MeO})} = \frac{m(\text{H}_2)}{m_{э}(\text{H}_2)}$$

Объем, занимаемый при данных условиях эквивалентной массой газообразного вещества, называется эквивалентным объемом этого вещества. Полный объем любого газа при н.у. по закону Авогадро равен 22,4 л. Отсюда эквивалентный объем водорода $V_{э}(\text{H}_2)$, молекула которого состоит из двух атомов, равен $22,4/2 = 11,2$ л. Поэтому отношение $\frac{m(\text{H}_2)}{m_{э}(\text{H}_2)}$ заменяем равным ему отношением $\frac{V(\text{H}_2)}{V_{э}(\text{H}_2)}$ где $V(\text{H}_2)$ – объем водорода, $V_{э}(\text{H}_2)$ – эквивалентный объем водорода:

$$\frac{m(\text{MeO})}{m_{э}(\text{MeO})} = \frac{V(\text{H}_2)}{V_{э}(\text{H}_2)}$$

Находим эквивалентную массу оксида металла:

$$m_{э}(\text{Me}) = \frac{m(\text{MeO})V_{э}(\text{H}_2)}{V(\text{H}_2)} = \frac{7,09 \cdot 11,2}{2,24} = 35,45 \text{ г/моль}$$

Согласно закону эквивалентов $m_{э}(\text{MeO}) = m_{э}(\text{Me}) + m_{э}(\text{O}_2)$, но

$$m_{э}(\text{O}_2) = \frac{M(\text{O}_2)}{k \cdot n} = \frac{32}{2 \cdot 2} = 8 \text{ г/моль}$$

Тогда $m_{э}(\text{Me}) = m_{э}(\text{MeO}) - m_{э}(\text{O}_2) = 35,45 - 8 = 27,45 \text{ г/моль}$.

Молярная (атомная) масса металла определяется из соотношения:

$m_{э}(\text{Me}) = A(\text{Me})/n$, где A – атомная масса металла, n – его валентность.

Отсюда $A = m_{э} \cdot n = 27,45 \cdot 2 = 54,9 \text{ г/моль}$.

Атомная масса металла 54,9 г/моль. По таблице Менделеева определяем, что это марганец.

Задача 10

Какими электрофизическими свойствами (проводящими, диэлектрическими, полупроводниковыми) будут обладать следующие вещества: Cu , $\text{Ni} - \text{Cr}$, K , KF , Si , AlP , $\text{ZnS}_{0,9}$, SiO_2 , Al_2O_3 , NaCl , $[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2]_n$

Решение

К проводникам относятся металлы и металлические сплавы Cu , $\text{Ni} - \text{Cr}$, K .

К диэлектрикам относятся: оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , ионные кристаллы KF , NaCl , органическое соединение $[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2]_n$

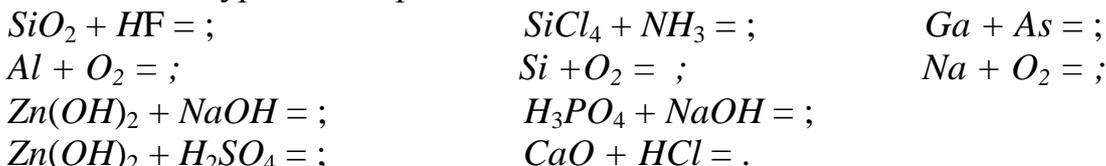
К полупроводникам относятся: простой полупроводник Si , соединение типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ AlP , бинарное соединение с нарушенным стехиометрическим составом $\text{ZnS}_{0,9}$.

1.5 Варианты контрольных заданий

Вариант 1

1. Написать формулы оксидов, соответствующих гидроксидам: H_2SiO_3 , H_4SiO_4 , H_3AsO_4 , $HAsO_3$, $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$. Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать оксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: CuO , $Cu(OH)_2$, Al_2O_3 , H_3AsO_4 , $Al_2(SO_4)_3$.

2. Закончить уравнения реакций:



Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)? Составить ионные уравнения реакций (где возможно).

3. Составить уравнения получения всех возможных солей при взаимодействии гидроксида железа (III) и угольной кислоты. Назвать все соли и построить их графические формулы.

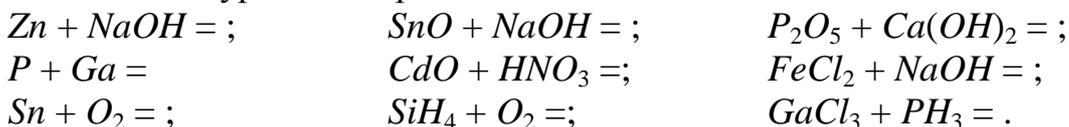
4. В раствор нитрата серебра погрузили медную пластинку массой 80 г. После полного вытеснения серебра масса пластинки увеличилась на 7,5%. Определить количество содержащегося в растворе серебра.

5. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими и др.) будут обладать следующие вещества: Cu , CuO_2 , $CuO_{0,9}$, Al_2O_3 , SF_6 , $GaSb$, K , Ni ? Почему? Где их можно применить?

Вариант 2

1. Написать формулы гидроксидов, соответствующих оксидам: K_2O , Nd_2O_3 , CrO , Cr_2O_3 , CrO_3 , Fe_2O_3 , N_2O_3 . Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать оксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: Cr_2O_3 , $Cr(OH)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, H_2CrO_4 .

2. Закончить уравнения реакций:



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

3. Составить уравнения получения возможных солей при взаимодействии гидроксида железа (III) и серной кислоты. Назвать все соли и построить их графические формулы.

4. При взаимодействии соляной кислоты с 1,2 г сплава магния с алюминием выделилось 1,42 л водорода, измеренного при 23°C и давлении 100,7 кПа. Вычислить процентный состав сплава.

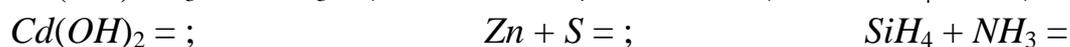
5. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими и др.) будут обладать следующие вещества: Al_2O_3 , $Al_2O_{2,9}$, $ZnO_{0,9}$, $GaSb$, Si , SiO_2 , Cu , $Fe - Ni$?

Почему? Где их можно применить?

Вариант 3

1. Написать формулы оксидов, соответствующих указанным гидроксидам: HNO_3 , $Sn(OH)_4$, $In(OH)_3$, H_3TaO_4 , $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$. Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать оксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: $In(OH)_3$, In_2O_3 , $In_2(SO_4)_3$, H_3TaO_4 .

2. Закончить уравнения реакций:



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

3. Составить уравнения получения всех возможных солей при взаимодействии гидроксида индия (III) и селеновой кислоты. Назвать все соли и построить их графические формулы.

4. При погружении в раствор медного купороса кадмиевой пластинки ее масса уменьшилась на 3 г. Определить количество кадмия, перешедшего в раствор.

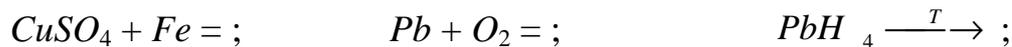
5. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими и др.) будут обладать следующие вещества: Si , SiO_2 , $ZnS_{0,9}$, CdS , $CdS_{0,9}$, $GaAs$, Na , KCl ?

Почему? Где их можно применить?

Вариант 4

1. Написать формулы гидроксидов, соответствующих указанным оксидам: Li_2O , Sc_2O_3 , SeO_2 , SeO_3 , GeO_2 , GeO . Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды. Назвать гидроксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: SeO_3 , $Se(OH)_3$, $Se_2(SO_4)_3$, H_2SeO_4 .

2. Закончить уравнения реакций:



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

3. Составить уравнения получения всех возможных солей при взаимодействии гидроксида марганца (III) и угольной кислоты. Назвать все соли и построить их графические формулы.

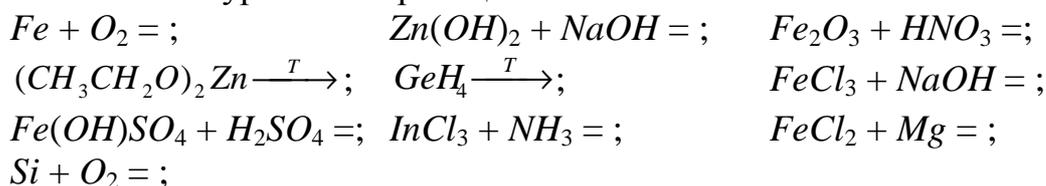
4. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими и др.) будут обладать следующие вещества: Fe , Cr , $Fe-Cr$, $[-CH_2 - CH_2 -]_n$, Ag_2S , $BiAs$, Ta_2O_5 ? Почему? Где их можно применить?

5. Сколько молей и молекул содержится в 250 г оксида углерода (IV) CO_2 ?

Вариант 5

1. Написать формулы гидроксидов, соответствующих указанным оксидам: CdO , P_2O_3 , P_2O_5 , BeO , FeO , Fe_2O_3 , Cl_2O_7 . Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать гидроксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: BeO , $Fe(OH)_2$, $Fe_2(SO_4)_3$, $HClO_4$.

2. Закончить уравнения реакций:



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

3. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими и др.) будут обладать следующие вещества: K , CdO , $CdS_{0,9}$, AlP , KF , Al_2O_3 , Mo , $Mo-Fe$, Si ? Почему? Где их можно применить?

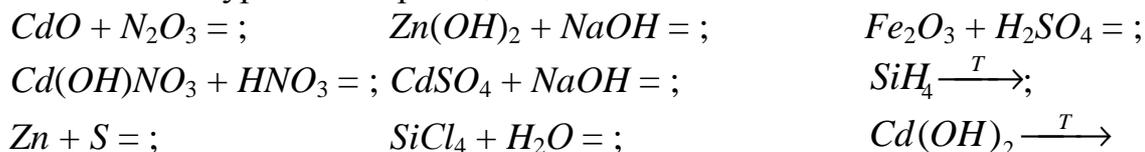
4. Составить уравнения получения возможных солей при взаимодействии гидроксида ванадия (III) и серной кислоты. Назвать все соли и построить их графические формулы.

5. Сколько металла вступило в реакцию с кислотой, если при этом выделилось 250 мл водорода (н.у.)? Эквивалентная масса металла равна 9 г/моль.

Вариант 6

1. Написать формулы оксидов, соответствующих указанным гидроксидам: $HAsO_3$, H_3AsO_4 , $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_4$, $In(OH)_3$, H_3TaO_4 . Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать оксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, H_3TaO_4 .

2. Закончить уравнения реакций:



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

3. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими и др.) будут обладать следующие вещества: Ag , Si , SiO_2 , SF_6 , $CdS_{0,9}$, $CdSe$, $Ni-Cr$, CdO ? Почему? Где их можно применить?

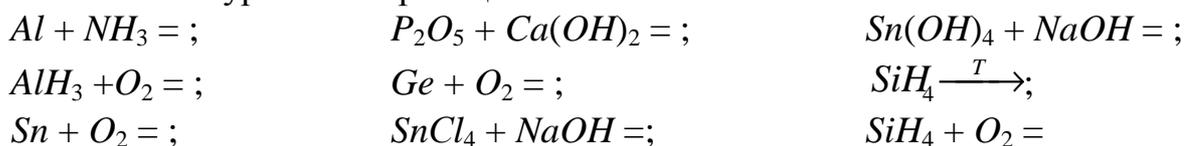
4. Составить уравнения получения возможных солей при взаимодействии гидроксида меди (II) и селеновой кислоты (H_2SeO_4). Назвать все соли и построить их графические формулы.

5. Кремний может быть получен сильным нагреванием в электрической печи смеси песка (SiO_2) с карбидом кальция (CaC_2). Реакция протекает по уравнению $5SiO_2 + 2CaC_2 = 5Si + 2CaO + 4CO_2$. Оксид кальция удаляют растворением в соляной кислоте. Вычислить количество SiO_2 и CaC_2 , необходимых для получения 1 кг кремния.

Вариант 7

1. Написать формулы гидроксидов, соответствующих указанным оксидам: K_2O , CrO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , N_2O_5 , N_2O_3 . Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать гидроксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: $Cr(OH)_3$, Cr_2O_3 , $Cr_2(SO_4)_3$, H_2CrO_4 .

2. Закончить уравнения реакций:



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

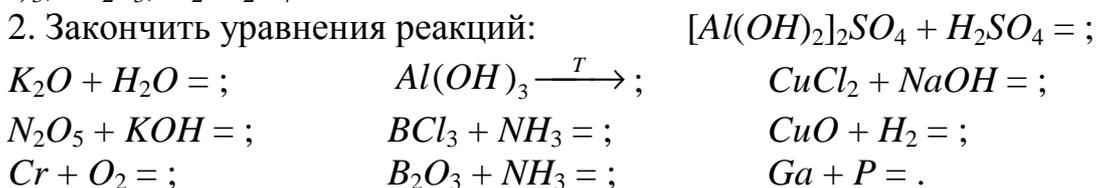
3. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими и др.) будут обладать следующие вещества: Na , Na_2O , $Al_2O_{2,9}$, $CuO_{0,9}$, Si , SiO_2 , Fe , $Ni-Cr$? Почему? Где их можно применить?

4. Составить уравнения получения всех возможных солей при взаимодействии гидроксида цинка и угольной кислоты. Назвать все соли и построить их графические формулы.

5. При растворении в соляной кислоте 5,4 г сплава алюминия с цинком объем выделившегося водорода, приведенный к н.у., составил 3,8 л. Каков процентный состав сплава?

Вариант 8

1. Написать формулы оксидов, соответствующих указанным гидроксидам: $Cr(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $H_2Cr_2O_7$, H_2CrO_4 , $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$. Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать гидроксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: Fe_2O_3 , $Fe(OH)_3$, Fe_2S_3 , $H_2Cr_2O_7$.



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

3. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими и др.) будут обладать следующие вещества: Al_2O_3 , Cu , BN , $ZnS_{0,9}$, $Cu-Be$, FeO , Ge , $InSb$? Почему? Где их можно применить?

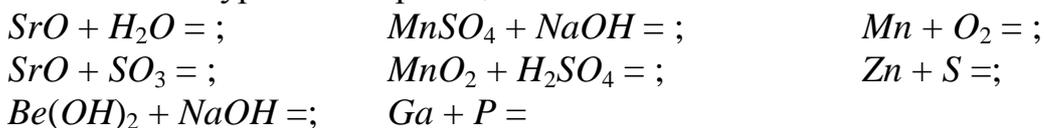
4. Составить уравнения получения всех возможных солей между гидроксидом алюминия и фосфорной ортокислотой (H_3PO_4). Назвать все соли и построить их графические формулы.

5. Сколько металла вступило в реакцию с кислотой, если при этом выделилось 250 мл водорода, измеренного при н.у.? Эквивалентная масса металла равна 9 г/моль.

Вариант 9

1. Написать формулы гидроксидов, соответствующих указанным оксидам: As_2O_3 , As_2O_5 , Sc_2O_3 , SnO , SnO_2 , Cu_2O , CuO . Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать гидроксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: Cu_2O , $Cu(OH)_2$, $CuCl_2$, H_3PO_4 .

2. Закончить уравнения реакций:



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

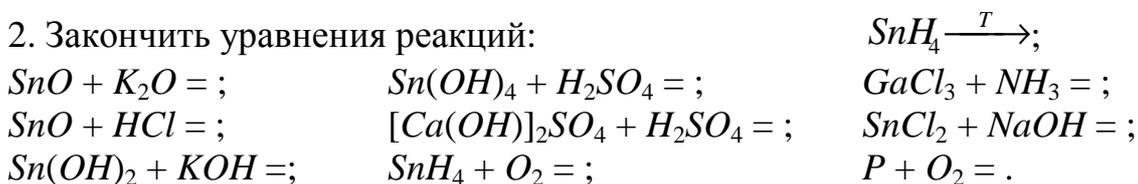
3. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими) будут обладать следующие вещества: ZnS , GaP , Al , Ge , GeO_2 , $CH_2=CH-CH=CH_2$, Nb_2O_5 ? Почему? Где их можно применить?

4. Составить уравнения получения всех возможных солей между гидроксидом галлия (III) и азотной кислотой. Назвать все соли и построить их графические формулы.

5. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу цинка, зная, что 0,584 г его вытеснили из соляной кислоты 219 мл водорода, измеренного при 17°C и 740 мм рт.ст.

Вариант 10

1. Написать формулы оксидов, соответствующих указанным гидроксидам: $Sn(OH)_4$, $Sn(OH)_2$, H_3VO_4 , $Ni(OH)_2$, $Ni(OH)_3$, H_4SiO_4 . Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать гидроксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: NiO , $Ni(OH)_2$, $Ni_2(SO_4)_3$, H_4SiO_4



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

3. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими) будут обладать следующие вещества: Si , SiO_2 , SiO , $HgS_{0,95}$, GaN , $AlAs$, Ag , Ag_2S ? Почему? Где их можно применить?

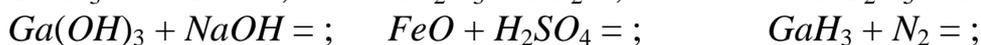
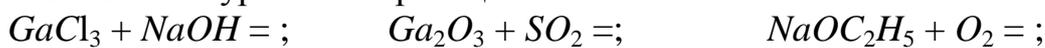
4. Составить уравнения получения возможных солей между гидроксидом индия (III) и серной кислотой. Назвать все соли и построить их графические формулы.

5. Какой объем займет кислород при $21^\circ C$ и давлении 1,3 атм., полученный при разложении 49 г $KClO_3$?

Вариант 11

1. Написать формулы гидроксидов, соответствующих указанным оксидам: BeO , In_2O_3 , Cl_2O_7 , As_2O_3 , As_2O_5 , SO_3 . Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать гидроксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: $Tl(OH)_3$, $Tl_2(SO_3)_3$, H_3AsO_3 .

2. Закончить уравнения реакций:



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

3. Составить уравнения получения всех возможных солей при взаимодействии гидроксида скандия (III) и фосфорной ортокислоты (H_3PO_4) Назвать все соли и построить их графические формулы.

4. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими и др.) будут обладать следующие вещества: Na , $[-CH_2-CHCl-]_n$, AlP , Al_2O_3 , Ge , $Ni-Cr$, $Cu_2O_{0,95}$? Почему? Где их можно применить?

5. Эквивалентная масса некоторого металла равна 24,99 г/моль. Вычислить:

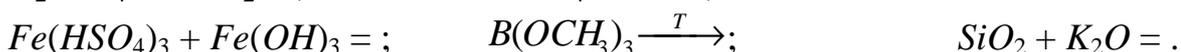
1) сколько процентов металла в оксиде;

2) сколько m^3 водорода потребуется на восстановление $1,95 \cdot 10^3$ кг его кислородного соединения (н.у.)?

Вариант 12

1. Написать формулы оксидов, соответствующих указанным гидроксидам H_3PO_3 , H_3PO_4 , $H_4P_2O_7$, $Ni(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $La(OH)_3$. Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать оксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: $La(OH)_3$, La_2O_3 , $H_4P_2O_7$, $La_2(SO_4)_3$.

2. Закончить уравнения реакций:



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

3. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими) будут обладать следующие вещества: Cu , Cu_2O , $Cu_2O_{0,95}$, $NiCl_2$, Si , $GaSb$, Si_3N_4 ? Почему? Где их можно применить?

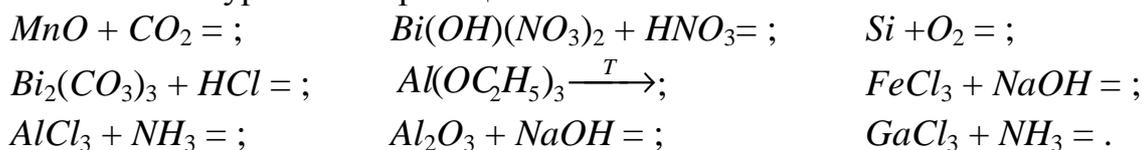
4. Составить уравнения получения возможных солей при взаимодействии гидроксида олова (II) и серной кислоты. Назвать все соли и построить их графические формулы.

5. При восстановлении 5,1 г оксида металла (III) образовалось 2,7 г воды. Определить эквивалент и атомную массу металла, если $m_{\text{э}}(H_2O) = 9 \text{ г/моль}$.

Вариант 13

1. Написать формулы гидроксидов, соответствующих указанным оксидам MnO , CO_2 , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 , SrO , N_2O_5 , Na_2O . Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать оксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: Bi_2O_3 , $Bi(OH)_3$, $Bi_2(SO_4)_3$, HNO_3 .

2. Закончить уравнения реакций:



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

3. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими) будут обладать следующие вещества: Au , Cr , Ga_2O_3 , $GaSb$, $CdS_{0,9}$, Si , CH_3-CH_3 , $Zn-In$?

Почему? Где их можно применить?

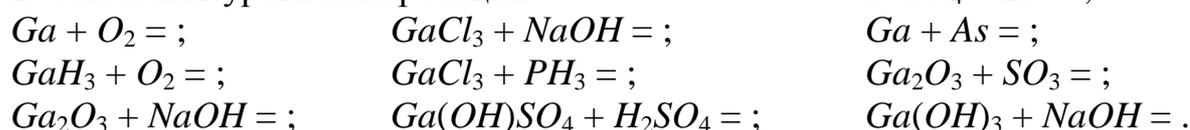
4. Составить уравнения получения возможных солей при взаимодействии гидроксида олова (IV) и серной кислоты. Назвать все соли и построить их графические формулы.

5. 1 г сплава магния с алюминием выделил из соляной кислоты 1,27 л водорода, измеренного при 25°C и 750 мм.рт.ст. Вычислить процентный состав сплава.

Вариант 14

1. Написать формулы оксидов, соответствующих указанным гидроксидам $Tl(OH)$, $Tl(OH)_3$, H_3PO_4 , $HClO_4$, $Mn(OH)_4$, $Cd(OH)_2$. Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать оксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: CdO , $Cd_3(PO_4)_2$, $Cd(OH)_2$, H_3PO_4 .

2. Закончить уравнения реакций:



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

3. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими и др.) будут обладать следующие вещества: Ga_2O_3 , GaP , GeO_2 , W , Fe , $Ga_2O_{2,9}$, Si , SiO_2 ? Почему? Где их можно применить?

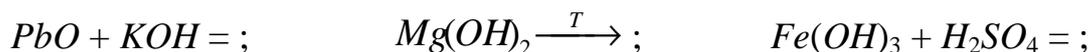
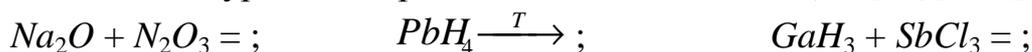
4. Составить уравнения получения всех возможных солей при взаимодействии гидроксида свинца (II) и азотной кислоты. Назвать все соли и построить их графические формулы.

5. При растворении 14,6 г сплава цинка с магнием в соляной кислоте выделилось 9,7 л водорода (н.у.). Вычислить процентный состав сплава.

Вариант 15

1. Написать формулы гидроксидов, соответствующих указанным оксидам: PbO , CdO , CrO_3 , P_2O_3 , Cl_2O_5 , MgO . Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать гидроксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: MgO , $Mg(OH)_2$, $MgSO_4$, H_2CrO_4 .

2. Закончить уравнения реакций: $Zn(OC_2H_5)_2 + O_2 = ;$



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

3. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими) будут обладать следующие вещества: Fe , Mo , $Fe-Ni$, Ta_2O_5 , $GaSb$, Ge , $Ta_2O_{4,9}$, C_3H_8 ? Почему? Где их можно применить?

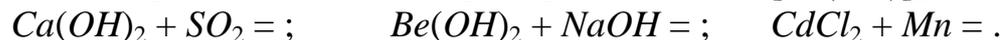
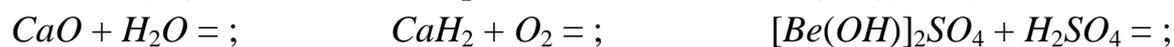
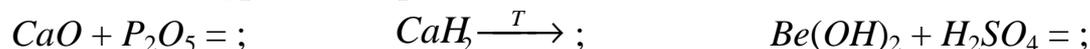
4. Составить уравнения получения всех возможных солей при взаимодействии гидроксида лантана (III) и серной кислоты. Назвать все соли и построить их графические формулы.

5. В раствор, содержащий 7,32 г хлорида кадмия, погрузили цинковую пластинку. Масса ее увеличилась на 1,645 г. Определить состав солей, образовавшихся в растворе, количество оставшегося и восстановленного кадмия.

Вариант 16

1. Написать формулы оксидов, соответствующих указанным гидроксидом: $Ge(OH)_2$, H_4GeO_4 , $Pb(OH)_2$, $Sb(OH)_3$, H_3SbO_4 , $H_4Sb_2O_7$. Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды соответствующие им гидроксиды? Назвать оксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: GeO_2 , $Ge(OH)_4$, $Ge(SO_4)_2$, $H_4Sb_2O_7$.

2. Закончить уравнения реакций: $GaCl_3 + NH_3 = ;$



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

3. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими) будут обладать следующие вещества: Ag , Mo , $Fe-Cr$, $Cu_2S_{0,9}$, V_2O_5 , GaN , SiO_2 , TiO_2 ? Почему? Где их можно применить?

4. Составить уравнения получения всех возможных солей при взаимодействии гидроксида хрома (III) и серной кислоты. Назвать все соли и построить их графические формулы.

5. Какое количество оксида получится при окислении:

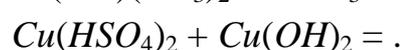
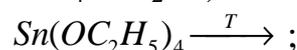
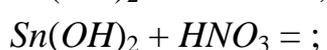
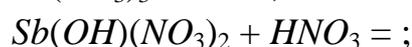
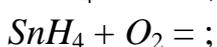
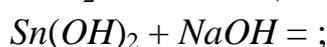
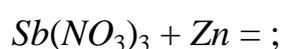
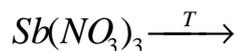
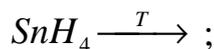
1) 0,5 г металла, эквивалентная масса которого 20;

2) 1 г металла, эквивалентная масса которого 23?

Вариант 17

1. Написать формулы гидроксидов, соответствующих указанным оксидам: Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , CO_2 , SO_3 , Al_2O_3 , TeO_3 . Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать гидроксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: Sb_2O_3 , $Sb(OH)_3$, $Sb(NO_3)_3$, H_3SbO_4 .

2. Закончить уравнения реакций:



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

3. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими) будут обладать следующие вещества: Au , Mo , ZnS , ZnO , Ge , GeO_2 , $InSb$, Ta_2O_5 ? Почему? Где их можно применить?

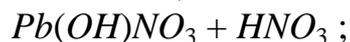
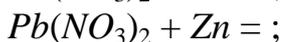
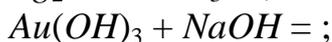
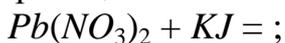
4. Составить уравнения получения всех возможных солей при взаимодействии гидроксида марганца (II) и дрифосфорной кислоты ($H_4P_2O_7$). Назвать все соли и построить их графические формулы.

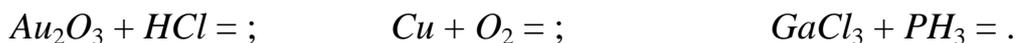
5. На восстановление 7,9 г оксида металла требуется 0,6 г углерода или 2,24 л водорода, измеренного при н.у. Вычислить эквиваленты и эквивалентные массы оксида металла, углерода.

Вариант 18

1. Написать формулы оксидов, соответствующих указанным гидроксидам: $Cs(OH)$, $Au(OH)_3$, H_2MnO_4 , $HClO_4$, $HClO_3$, $Pb(OH)_2$. Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать оксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: Au_2O_3 , $Au(OH)_3$, H_2MnO_4 , $AuCl_3$.

2. Закончить уравнения реакций:





Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

3. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими) будут обладать следующие вещества: Ag , Cr , Ag_2S , $Ag_2S_{0,9}$, TiO_2 , $TiO_{1,9}$, Sc_2O_3 , Si ? Почему? Где их можно применить?

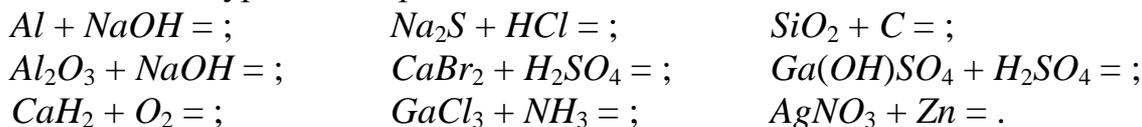
4. Составить уравнения получения всех возможных солей при взаимодействии гидроксида марганца (III) и азотной кислоты. Назвать все соли и построить их графические формулы.

5. При взаимодействии соляной кислоты с 1,2 г сплава магния с алюминием выделилось 1,42 л водорода, измеренного при 23°C и давлении 100,7 кПа (755 мм.рт.ст.). Вычислить процентный состав сплава.

Вариант 19

1. Написать формулы гидроксидов, соответствующих указанным оксидам: SnO , SnO_2 , Nd_2O_3 , N_2O_5 , Mn_2O_7 , MnO_3 . Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать гидроксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: SnO , $Cd(OH)_2$, H_2MnO_4 , $Sn(SO_4)_2$.

2. Закончить уравнения реакций:



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

3. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими) будут обладать следующие вещества: Ag , $Ni-Cr$, Si , SiO , SiO_2 , $[-CH_2-CH_2-]_n$? Почему? Где их можно применить?

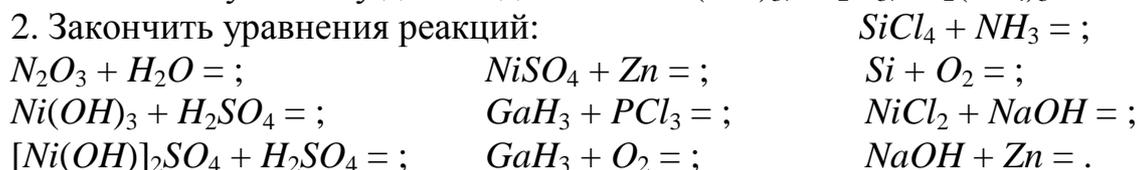
4. Составить уравнения получения всех возможных солей при взаимодействии гидроксида марганца (IV) и серной кислоты. Назвать все соли и построить их графические формулы.

5. Вычислить атомную и эквивалентную массы, эквивалент двухвалентного металла и определить какой это металл, если 8,34 г металла окисляются 0,680 л кислорода (условия нормальные).

Вариант 20

1. Написать формулы гидроксидов, соответствующих указанным оксидам: PbO , NiO , Ni_2O_3 , CrO_3 , CrO , As_2O_5 . Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать гидроксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: $Ni(OH)_3$, Ni_2O_3 , $Ni_2(SO_4)_3$

2. Закончить уравнения реакций:



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

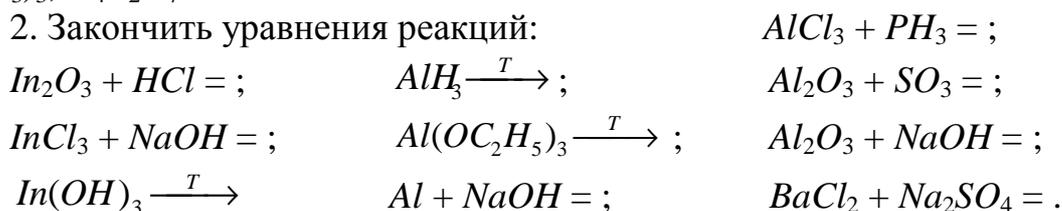
3. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими) будут обладать следующие вещества: Na , $Cu-Zn$, BeO , $CdS_{0,9}$, Ge , AlP , Al_2O_3 ? Почему? Где их можно применить?

4. Составить уравнения получения всех возможных солей при взаимодействии гидроксида никеля (II) с селеновой кислотой. Назвать все соли и построить их графические формулы.

5. Зная, что эквивалентная масса металла $20,04 \text{ г/моль}$, а степень окисления его в соединении $+2$, вычислить эквивалентную массу оксида, процентное содержание кислорода в оксиде, атомную массу металла и определить, что это за металл.

Вариант 21

1. Написать формулы оксидов, соответствующих указанным гидроксидам: $Ni(OH)_2$, $Ni(OH)_3$, H_3PO_4 , $H_4As_2O_7$, $HAsO_3$, $Al(OH)_3$. Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать оксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: In_2O_3 , $In(OH)_3$, $In(NO_3)_3$, $H_4P_2O_7$.



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

3. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими) будут обладать следующие вещества: K , $Cu-Pb$, Si , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , $CdS_{0,9}$, $ZnTe_{0,9}$? Почему? Где их можно применить?

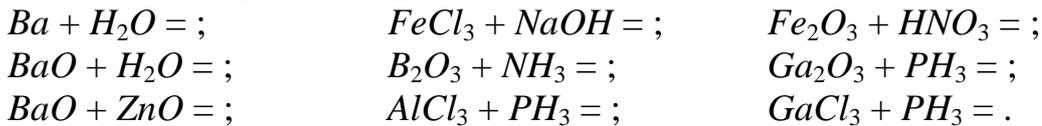
4. Составить уравнения получения всех возможных солей при взаимодействии гидроксида сурьмы (III) с азотной кислотой. Назвать все соли и построить их графические формулы.

5. На 10 г смеси оксида цинка с металлическим цинком подействовали щелочью ($NaOH$). Выделившийся газ после сжигания образовал $0,72 \text{ г}$ воды. Определить процентное содержание металла в смеси.

Вариант 22

1. Написать формулы гидроксидов, соответствующих указанным оксидам: BaO , Al_2O_3 , BeO , V_2O_5 , SO_2 , SO_3 , V_2O_3 . Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать гидроксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: V_2O_3 , $V(OH)_3$, $V(NO_3)_3$, H_3VO_4 .

2. Закончить уравнения реакций:



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

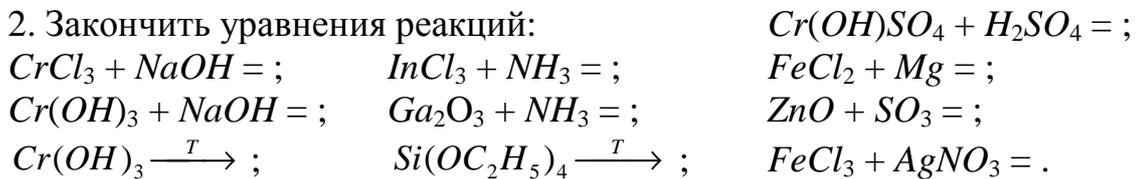
3. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими) будут обладать следующие вещества: *Ge, InSb, Rb, W, I₂, B₂O₃, ZnO, ZnO_{0,9}, In₂O₃*? Почему? Где их можно применить?

4. Составить уравнения получения возможных солей при взаимодействии гидроксида висмута (III) и азотной кислоты. Назвать все соли и построить их графические формулы.

5. В раствор, содержащий 4 г сульфата меди, погрузили кадмиевую пластинку. После полного вытеснения меди масса пластинки уменьшилась на 3%. Определить массу погруженной в раствор пластинки.

Вариант 23

1. Написать формулы оксидов, соответствующих указанным гидроксидам: *RbOH, Cd(OH)₂, Cr(OH)₂, Cr(OH)₃, H₂CrO₄, H₂Cr₂O₇, H₂TeO₄*. Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать оксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: *Cr₂O₃, Cr(OH)₃, H₂CrO₄, Cr₂(SO₄)₃*.



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

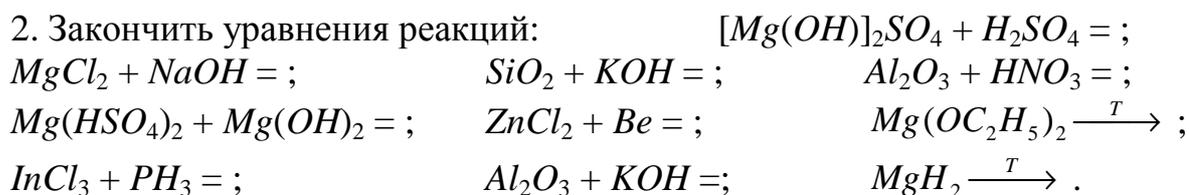
3. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими и др.) будут обладать следующие вещества: *Cs, Al, Al₂O₃, AlP, Al₂O_{2,9}, W₂O₃, W, Si*? Почему? Где их можно применить?

4. Составить уравнения получения всех возможных солей при взаимодействии гидроксида таллия (III) с серной кислотой. Назвать все соли и построить их графические формулы.

5. Никелевая пластинка весом 30 г опущена в раствор хлорного золота (*AuCl₃*). Через некоторое время масса ее стала 30,651 г. Сколько грамм *AuCl₃* прореагировало и сколько выделилось золота?

Вариант 24

1. Написать формулы гидроксидов, соответствующих указанным оксидам: *MnO, Mn₂O₃, MnO₂, Mn₂O₇, N₂O₃, N₂O₅*. Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать гидроксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: *Mn₂O₃, Mn(OH)₂, H₂MnO₄, Mn₃(PO₄)₂*.



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

3. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими) будут обладать следующие вещества: *Va, Ag, Fe-Cr, Cr, Cr_2O_3, Ag_2S, InP, Si_3N_4, Si*? Почему? Где их можно применить?

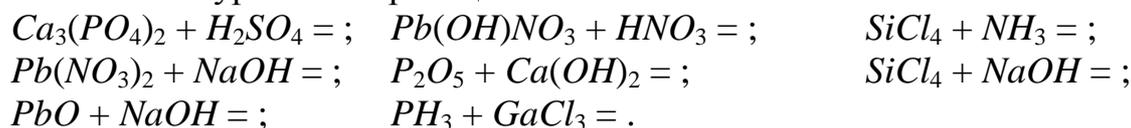
4. Составить уравнения получения всех возможных солей при взаимодействии гидроксида кадмия и фосфорной ортокислоты. Назвать все соли и построить их графические формулы.

5. 0,527 г металла вытеснили из раствора кислоты 162 мл водорода, собранного и измеренного над водой при 25°C и 745 мм.рт.ст. Давление пара воды составляет 23,5 мм.рт.ст. Найти эквивалент и эквивалентную массу металла. Определить, что это за металл?

Вариант 25

1. Написать формулы гидроксидов, соответствующих указанным оксидам: *P_2O_5, TiO_2, ZnO, In_2O_3, SO_2, SO_3*. Какими свойствами (основными, амфотерными, кислотными) обладают оксиды и соответствующие им гидроксиды? Назвать гидроксиды и построить их графические формулы. Определить эквивалент и эквивалентную массу для соединений: *TiO_2, Ti(OH)_3, Ti_2(SO_4)_3, H_2TiO_3*.

2. Закончить уравнения реакций:



Составить ионные уравнения реакций (где возможно). Какие из приведенных реакций можно использовать в технологии получения пленок (каких)?

3. Какими электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, проводящими, диэлектрическими) будут обладать следующие вещества: *Cu, Fe-Mn, Al_2O_3, Si_3N_4, AlP, NaCl*? Почему? Где их можно применить?

4. Составить уравнения получения всех возможных солей при взаимодействии гидроксида магния и теллуровой кислоты. Назвать все соли и построить их графические формулы.

5. Медную пластинку массой 20 г опустили в раствор нитрата ртути (II). Масса ее увеличилась на 2,74 г. Затем пластинку нагрели и она приняла первоначальный вид. Определить, как при этом изменится масса пластинки.

2. Строение атома и периодическая система элементов

2.1 Основные особенности электронной структуры атомов

Любое устойчивое состояние электрона в атоме характеризуется определенными значениями четырех квантовых чисел n (главное), l (орбитальное), m_l (магнитное), m_s (спиновое). Состояние электрона в атоме, отвечающее данным значениям квантовых чисел, называется **атомной электронной орбиталью** (АО). Атомные орбитали, которым отвечают значения l , равные 0, 1, 2, 3, называются соответственно *s*-, *p*-, *d*- и *f*-орбиталями.

Согласно **принципу Паули**, *в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковым набором квантовых чисел*. Из этого следует, что каждая АО может быть занята не более чем двумя электронами, причем с различными спиновыми квантовыми числами.

Устойчивому (невозбужденному) состоянию многоэлектронного атома отвечает такое расположение электронов по АО, при котором энергия атома минимальна. Поэтому АО заполняются в порядке последовательного возрастания их энергий, начиная с первого энергетического уровня ($n = 1$). Порядок последующего заполнения электронами АО определяется **правилом Клечковского**, согласно которому *заполнение энергетических уровней происходит в порядке возрастания суммы чисел ($n + l$), а при равных условиях ($n + l$) – в порядке возрастания n* .

Размещение электронов по АО в пределах одного энергетического подуровня определяется **правилом Гунда**, согласно которому *в данном подуровне электроны стремятся занять энергетические состояния таким образом, чтобы суммарный спин их был максимален*. При любом другом размещении электронов атом будет находиться в возбужденном неустойчивом состоянии, т.е. будет характеризоваться более высокой энергией.

Одним из важнейших законов природы является **периодический закон Д.И.Менделеева**, который в современной трактовке имеет следующую формулировку: *свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома или порядкового номера элемента*. Выражением периодического закона служит таблица, получившая название периодической системы элементов Д.И.Менделеева.

Периодическая система элементов отражает закономерное изменение химических свойств элементов. Основные особенности химического поведения элементов определяются строением электронных оболочек атомов, т.е. конфигурацией внешних энергетических уровней атомов.

Периодическая система элементов представляет собой сочетание горизонтальных строк – **периодов**, в которых располагаются элементы с одинаковым главным квантовым числом n электронов внешнего энергетического уровня, и вертикальных столбцов элементов – **групп**, которые отражают определенную последовательность заполнения электронами подуровней АО. Группы делятся на **главную** и **побочную подгруппы**. Элементы одной подгруппы, имеющие сходное окончание электронной формулы, называются **электронными аналогами**.

Энергия, которую необходимо затратить для отрыва и удаления электрона от атома, иона или молекулы, называется **энергией ионизации**. По мере последовательного отрыва электронов от атома положительный заряд образующегося иона возрастает. Поэтому последовательно возрастает и затрата энергии, необходимая для отрыва электронов.

Энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому, молекуле или радикалу, называется **средством к электрону**.

Полусумма энергий ионизации (I) и средства к электрону (E) получила название **электроотрицательности** (X).

$$X = \frac{1}{2} (I + E).$$

Электроотрицательность возрастает в периодической системе в направлении слева направо для элементов каждого периода и уменьшается сверху вниз для элементов одной и той же группы.

Чем выше электроотрицательность элемента, тем сильнее проявляются его окислительные свойства.

2.2 Примеры решения типовых задач

Задача 1

Охарактеризовать четырьмя квантовыми числами следующие состояния электронов: $4s^2$, $2p^3$, $3d^4$, $5f^8$.

Решение

а) $4s^2$. Первая цифра определяет главное квантовое число $n = 4$. Для s -электронов орбитальное число $l = 0$ и магнитное число $m_l = 0$. Цифра 2 в показателе s указывает на то, что в энергетическом подуровне s это второй электрон.

Поскольку первый имеет спиновое число $+\frac{1}{2}$, то второй $-\frac{1}{2}$, т.е. $m_s = -\frac{1}{2}$ $\boxed{\downarrow}$;

б) $2p^3$ Главное квантовое число $n = 2$. Для p -электрона $l = 1$. p -подуровень имеет три энергетические ячейки с магнитными квантовыми числами m_l .

1	0	-1
$\boxed{}$	$\boxed{}$	$\boxed{\uparrow}$

Цифра 3 в показателе p указывает на то, что в подуровне p это третий электрон, занимающий ячейку $m_l = -1$. Поскольку, согласно правилу Гунда, заполнение ячеек АО идет сначала по одному электрону с положительными спинами, то третий электрон будет иметь положительный спин, $m_s = +\frac{1}{2}$.

в) $3d^4$. Главное квантовое число $n = 3$. Для d -электрона $l = 2$, d -подуровень имеет пять энергетических ячеек с магнитными квантовыми числами m_l :

2	1	0	-1	-2
$\boxed{}$	$\boxed{}$	$\boxed{}$	$\boxed{\uparrow}$	$\boxed{}$

Цифра 4 в показателе d указывает на то, что в подуровне d это четвертый электрон, занимающий ячейку $m_l = -1$. Этот электрон – единственный в своей ячейке и будет иметь положительный спин, $m_s = +\frac{1}{2}$.

г) $5f^8$. Главное квантовое число $n = 5$. Для f -электрона $l = 3$, f -подуровень имеет семь энергетических ячеек с магнитными квантовыми числами m_l :

3	2	1	0	-1	-2	-3
↓						

Цифра 8 в показателе f указывает на то, что в подуровне f это восьмой электрон. Согласно правилу Гунда, заполнение энергетических ячеек АО идет сначала электронами с положительными спинами (7 электронов). Восьмой электрон заполняет первую ячейку ($m_l = +1$) и имеет отрицательный спин $m_s = -\frac{1}{2}$.

Таким образом, квантовые числа для данных состояний электронов будут следующими:

Состояние электронов	Квантовые числа			
	n	l	m_l	m_s
$4s^2$	4	0	0	$-\frac{1}{2}$
$2p^3$	2	1	-1	$+\frac{1}{2}$
$3d^4$	3	2	-1	$+\frac{1}{2}$
$5f^8$	5	3	+1	$-\frac{1}{2}$

Задача 2

Записать в виде электронной формулы состояния электронов, имеющих следующий набор квантовых чисел. Распределить электроны по энергетическим ячейкам согласно правилу Гунда. Определить окончание электронной формулы и определить какой это элемент.

1	2	3	4	5	6
$2,0,0, +\frac{1}{2}$	$2,0,0, -\frac{1}{2}$	$2,1,1, +\frac{1}{2}$	$2,1,0, +\frac{1}{2}$	$2,1,-1, +\frac{1}{2}$	$2,1,1, -\frac{1}{2}$

Решение

По наборам квантовых чисел определим состояние каждого из шести электронов.

Первый электрон занимает s подуровень (поскольку $l = 0$) второго энергетического уровня и имеет состояние $2s^1$.

Второй электрон занимает ту же ячейку (поскольку три первые квантовые числа одинаковы), и отличаются от первого только спиновым числом $m_s = -\frac{1}{2}$ $\uparrow\downarrow$

Их общее состояние определится как $2s^2$.

Третий электрон находится на p - подуровне (поскольку $l = 1$) второго уровня, в первой из трех ячеек (поскольку $m_l = +1$) и имеет состояние $2p^1$.

Четвертый электрон занимает вторую ячейку этого же подуровня и имеет состояние $2p^2$.

Пятый занимает третью ячейку и имеет состояние $2p^3$, шестой – снова первую ячейку (поскольку $m_l = 1$, но $m_s = -\frac{1}{2}$) и имеет состояние $2p^4$.

Следует отметить, что показатель p - подуровня в данном случае указывает не количество электронов на этом подуровне, а только порядковый номер электрона на подуровне.

Общее состояние всех электронов p - подуровня выразится следующим образом: $2p^4$.

Следовательно, окончание электронной формулы элемента будет представлено в виде $2s^2 2p^4$. Отсюда определяем, что этот элемент находится во втором периоде, в VI группе. Это кислород O .

Задача 3

Написать электронные формулы атомов P и Fe . К каким семействам относятся эти элементы? Показать на схеме заполнение электронами атомных орбиталей.

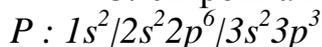
Решение

Находим каждый элемент в таблице Д.И. Менделеева.

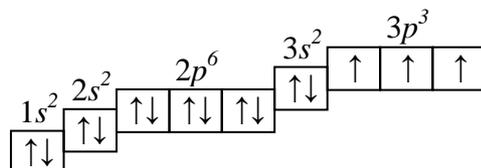
а) Фосфор P – элемент под № 15, находится в 3 периоде в V группе.

Следовательно, у атома фосфора первые два энергетических уровня полностью заполнены, а на внешнем уровне находится 5 электронов: два s – электрона и три p -электрона, которые и являются формирующими.

Электронная формула фосфора будет иметь следующий вид:



Заполнение электронами атомных орбиталей будет проходить по схеме:



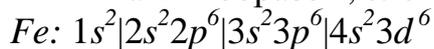
Поскольку формирующими электронами являются p -электроны, фосфор относится к семейству p -элементов.

б) железо Fe элемент № 26, находится в 4 периоде в VIII группе.

Согласно правилу Клечковского заполнение энергетических уровней и подуровней проходит в следующей последовательности: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d$.

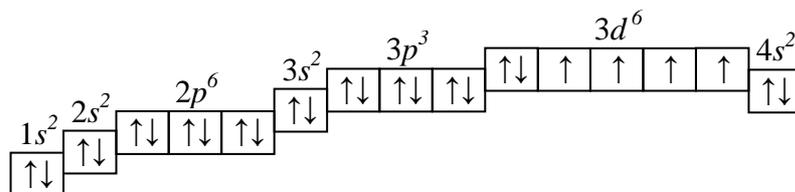
Все подуровни кроме $3d$ будут полностью заполнены электронами, и на подуровне $3d$ будет 6 электронов.

Таким образом, электронная формула атома железа будет иметь вид:



Поскольку в атоме идет заполнение d -подуровня, то d -электроны являются формирующими, железо будет относиться к d -семейству.

Заполнение электронами атомных орбиталей будет осуществляться по следующей схеме:

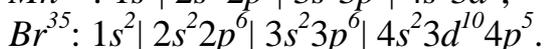
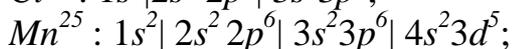
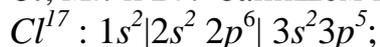


Задача 4

Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 17, 25, 35. Являются ли они аналогами?

Решение

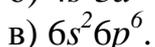
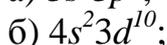
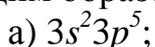
По таблице находим элементы с указанными порядковыми номерами. Это *Cl*, *Mn* и *Br*. Запишем их электронные формулы:



Из рассмотрения электронных формул видно, что *Cl* и *Br* имеют сходные окончания электронных формул, оба элемента относятся к *p*-семейству и на *p*-подуровне у них одинаковое количество электронов p^5 . Они являются электронными аналогами. *Mn* относится к *d*-семейству и аналогом по отношению к *Cl* и *Br* не является.

Задача 5

Определить элементы, если их электронные формы заканчиваются следующим образом:



Решение

а) Цифра 3 свидетельствует о том, что элемент находится в третьем периоде. На внешнем энергетическом уровне находится семь электронов (2 *s*- и 5 *p*- электронов). Причем, заполняется *p*-подуровень. Следовательно, элемент находится в VII группе. Из таблицы находим, что этот элемент хлор *Cl*.

б) Цифра 4 свидетельствует о том, что элемент находится в четвертом периоде. Заполнение *d*-подуровня говорит о том, что этот элемент относится к *d*-семейству. 10-й элемент *d*-семейства четвертого периода – цинк *Zn*.

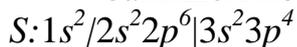
в) Цифра 6 свидетельствует о том, что элемент находится в шестом периоде. Заполнение *p*-подуровня говорит о том, что элемент относится к *p*-семейству. 6-й элемент *p*-семейства шестого периода – № 86 радон *Rn*.

Задача 6

Написать электронные формулы атомов элементов в различных степенях окисления для *S* [+2], *S* [+4], *S* [-2]. Указать схему заполнения электронами атомных орбиталей.

Решение

Запишем полную электронную формулу для атома серы.



Степень окисления [+2] означает, что атом потерял два электрона и превратился в двухзарядный положительный ион. Следовательно, электронная формула $S^{+2} : 1s^2/2s^22p^6|3s^23p^2$.

Аналогично степень окисления [+4] означает, что атом потерял четыре электрона и превратился в четырехзарядный положительный ион. Следовательно, электронная формула $S^{+4} : 1s^2|2s^22p^6|3s^23p^0$.

Степень окисления [-2] означает, что к нейтральному атому S присоединилось два электрона и он превратился в двухзарядный отрицательный ион. Следовательно, электронная формула $S^{-2} : 1s^2/2s^22p^6|3s^23p^6$.

Задача 7

Какой из элементов более электроотрицателен:

1) P, Si, S ; 2) N, P, As ?

Решение

1) Элементы Si, P, S находятся в одном, третьем периоде. Поскольку электроотрицательность (X) возрастает в направлении слева направо для элементов каждого периода, то наибольшей электроотрицательностью будет обладать сера, т.к. она стоит в периоде правее остальных элементов.

2) Элементы N, P, As находятся в одной V группе.

Поскольку электроотрицательность уменьшается в направлении сверху вниз для элементов одной и той же группы, то наибольшей электроотрицательностью будет обладать азот N , поскольку он стоит выше других элементов в группе.

Задача 8

Какой из элементов должен проявлять более металлические свойства:

1) хром или селен; 2) хром или ванадий ? Объяснить.

Решение

Элементы V, Cr и Se все находятся в четвертом периоде.

Известно, что для элементов одного периода с увеличением порядкового номера металлические свойства ослабевают. Следовательно, наибольшие металлические свойства проявляет ванадий, затем хром и в наименьшей степени эти свойства выражены у селена.

2.3 Варианты контрольных заданий

Вариант 1

1. Охарактеризовать четырьмя квантовыми числами состояния электронов: $3p^3, 2s^1, 4d^5, 4f^3$.

2. Написать электронные формулы атомов Si и Ni . К каким семействам относятся эти элементы? Показать на схеме заполнение электронами атомных орбиталей.

3. Определить элементы, если их электронные формулы заканчиваются следующим образом: $3s^23p^1, 4s^23d^2, 5s^25p^5$.

4. Написать электронные формулы атомов в различных степенях окисления: P^{+1}, S^{-2}, Ti^{+3} .

5. Как изменяются радиусы атомов и электроотрицательность элементов внутри периода, в пределах одной группы?

Вариант 2

1. Охарактеризовать четырьмя квантовыми числами состояния электронов: $2p^1$, $3s^2$, $3p^6$, $5f^2$.

2. Написать электронные формулы атомов *Te* и *Cs*. К каким семействам относятся эти элементы? Показать на схеме заполнение электронами атомных орбиталей.

3. Определить элементы, если их электронные формулы заканчиваются следующим образом: $4s^23d^3$, $5s^1$, $5s^25p^2$.

4. Написать электронные формулы атомов в различных степенях окисления: *V*[-1], *Cr*[+4], *Mn*[+2].

5. Как изменяются металлические свойства элементов по периодам в пределах одной группы?

Вариант 3

1. Охарактеризовать четырьмя квантовыми числами состояния электронов: $5p^1$, $4d^2$, $7s^2$, $4f^4$.

2. Написать электронные формулы атомов *Ca* и *Se*. К каким семействам относятся эти элементы? Показать на схеме заполнение электронами атомных орбиталей.

3. Определить элементы, если их электронные формулы заканчиваются следующим образом: $6s^25d^1$, $5s^24d^8$, $3s^23p^4$.

4. Написать электронные формулы атомов в различных степенях окисления: *Mn*[+2], *Mn*[+4], *Mn*[+7].

5. Какое место в периодической системе занимают два элемента, один из которых характеризуется наибольшим значением ионизационного потенциала и электроотрицательности, а другой – наименьшим значением этих величин?

Вариант 4

1. Охарактеризовать четырьмя квантовыми числами состояния электронов: $3s^1$, $5p^6$, $3d^3$, $5f^2$.

2. Написать электронные формулы атомов *Po* и *Ta*. К каким семействам относятся эти элементы? Показать на схеме заполнение электронами атомных орбиталей.

3. Определить элементы, если их электронные формулы заканчиваются следующим образом: $5s^2$, $3s^25p^3$, $4s^23d^8$.

4. Написать электронные формулы атомов в различных степенях окисления: *C*[+2], *C*[-4], *O*[+2].

5. Почему свойства таких элементов, как *C* и *Pb*, *N* и *Bi* резко отличаются друг от друга?

Вариант 5

1. Охарактеризовать четырьмя квантовыми числами состояния электронов: $6p^2$, $5s^1$, $4d^2$, $5f^2$.

2. Написать электронные формулы атомов *In* и *Ti*. К каким семействам относятся эти элементы? Показать на схеме заполнение электронами атомных орбиталей.

3. Определить элементы, если их электронные формулы заканчиваются следующим образом: $5s^25p^6$, $3s^1$, $6s^24f^3$.

4. Написать электронные формулы атомов в различных степенях окисления: $Fe[+2]$, $Fe[+3]$, $Fe[+6]$.

5. Почему свойства таких элементов как *K* и *Br*, *Cl* и *Ar* резко отличаются друг от друга?

Вариант 6

1. Охарактеризовать четырьмя квантовыми числами состояния электронов: $3d^8$, $5p^4$, $6s^1$, $5d^1$.

2. Написать электронные формулы атомов *Br* и *Sr*. К каким семействам относятся эти элементы? Показать на схеме заполнение электронами атомных орбиталей.

3. Определить элементы, если их электронные формулы заканчиваются следующим образом: $5s^25p^4$, $6s^26p^5$, $3s^23p^1$.

4. Написать электронные формулы атомов в различных степенях окисления: $C[-4]$, $N[-3]$, $Mg[+2]$.

5. Почему свойства таких элементов, как *Mg* и *Ne*, *Rb* и *Kr* резко отличаются друг от друга?

Вариант 7

1. Охарактеризовать четырьмя квантовыми числами состояния электронов: $2p^6$, $4d^7$, $6s^1$, $5p^3$.

2. Написать электронные формулы атомов *Cd* и *I*. К каким семействам относятся эти элементы? Показать на схеме заполнение электронами атомных орбиталей.

3. Определить элементы, если их электронные формулы заканчиваются следующим образом: $5s^24d^8$, $3s^23p^1$, $4s^23d^2$.

4. Написать электронные формулы атомов в различных степенях окисления: $Al[+3]$, $O[-2]$, $Na[+1]$.

5. Указать основные различия в свойствах элементов: *K* и *Br*, *K* и *Cu*.

Вариант 8

1. Охарактеризовать четырьмя квантовыми числами состояния электронов: $7s^2$, $5d^8$, $4p^2$, $5f^5$.

2. Написать электронные формулы атомов *Ba* и *Ra*. К каким семействам относятся эти элементы? Показать на схеме заполнение электронами атомных орбиталей.

3. Определить элементы, если их электронные формулы заканчиваются следующим образом: $5s^24d^{10}$, $6s^24f^8$, $3s^23p^5$.

4. Написать электронные формулы атомов в различных степенях окисления: $Si[-4]$, $Ti[+4]$, $S[-2]$.

5. Указать основные различия в свойствах элементов: *Cl* и *Mn*, *Cl* и *Na*.

Вариант 9

1. Охарактеризовать четырьмя квантовыми числами состояния электронов: $4d^2$, $5s^1$, $3p^5$, $6d^2$.

2. Написать электронные формулы атомов *Zn* и *Sb*. К каким семействам относятся эти элементы? Показать на схеме заполнение электронами атомных орбиталей.

3. Определить элементы, если их электронные формулы заканчиваются следующим образом: $4s^24p^3$, $5d^56s^2$, $3d^34s^2$.

4. Написать электронные формулы атомов в различных степенях окисления: *Sc*[+3], *Cl*[-1], *K*[+1].

5. У какого из элементов *Mo* или *Te* сильнее выражены металлические свойства? Почему?

Вариант 10

1. Охарактеризовать четырьмя квантовыми числами состояния электронов: $5s^1$, $4f^2$, $5p^5$, $3d^2$.

2. Написать электронные формулы атомов *Cl* и *Tc*. К каким семействам относятся эти элементы? Показать на схеме заполнение электронами атомных орбиталей.

3. Определить элементы, если их электронные формулы заканчиваются следующим образом: $3s^23p^2$, $5d^86s^2$, $3d^24s^2$.

4. Написать электронные формулы атомов в различных степенях окисления: *F*[-1], *P*[-3], *As*[-3].

5. У какого из элементов *Cr* или *Se* сильнее выражены металлические свойства? Почему?

Вариант 11

1. Охарактеризовать четырьмя квантовыми числами состояния электронов: $3p^5$, $5d^3$, $6s^2$, $5f^8$.

2. Написать электронные формулы атомов *Ga* и *In*. К каким семействам относятся эти элементы? Показать на схеме заполнение электронами атомных орбиталей.

3. Определить элементы, если их электронные формулы заканчиваются следующим образом: $6s^26p^3$, $6s^24f^5$, $7s^26d^4$.

4. Написать электронные формулы атомов в различных степенях окисления: *Rb*[+1], *Ge*[-4], *Br*[-1].

5. У какого из элементов *Ti* или *Ge* сильнее выражены металлические свойства? Почему?

Вариант 12

1. Охарактеризовать четырьмя квантовыми числами состояния электронов: $2p^4$, $4d^2$, $5s^1$, $4f^6$.

2. Написать электронные формулы атомов *Ge* и *Pb*. К каким семействам относятся эти элементы? Показать на схеме заполнение электронами атомных орбиталей.

3. Определить элементы, если их электронные формулы заканчиваются следующим образом: $4s^23d^3$, $5s^25p^5$, $4s^24p^5$.

4. Написать электронные формулы атомов в различных степенях окисления: $Sr[+2]$, $Se[-2]$, $Y[+3]$.

5. У какого из элементов *Sn* или *Te* сильнее выражены металлические свойства? Почему?

Вариант 13

1. Записать в виде электронной формулы состояния электронов, имеющих следующий набор квантовых чисел: 2, 0, 0, $+1/2$; 2, 0, 0, $-1/2$; 2, 1, 1, $+1/2$; 2, 1, 0, $+1/2$. По электронной формуле определить элемент.

2. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 20, 30, 38. Являются ли они электронными аналогами? Ответ пояснить.

3. Написать электронные формулы атомов элементов в различных степенях окисления: $Ba[+2]$, $La[+3]$, $He[+1]$.

4. Какой из элементов более электроотрицателен *Be*, *B*, *C*? Почему?

5. У какого из элементов *Al* или *In* сильнее выражены металлические свойства? Почему?

Вариант 14

1. Записать в виде электронной формулы состояния электронов, имеющих следующий набор квантовых чисел: 4, 0, 0, $+1/2$; 4, 0, 0, $-1/2$; 3, 2, 2, $+1/2$; 3, 2, 1, $+1/2$; 3, 2, 0, $+1/2$. По электронной формуле определить элемент.

2. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 13, 11, 31. Являются ли они электронными аналогами? Ответ пояснить.

3. Написать электронные формулы атомов элементов в различных степенях окисления: $Se[+2]$, $Se[-2]$, $Se[+4]$.

4. Какой из элементов более электроотрицателен *C*, *Si*, *Ge*? Почему?

5. У какого из элементов *Li* или *Cs* сильнее выражены металлические свойства? Почему?

Вариант 15

1. Записать в виде электронной формулы состояния электронов, имеющих следующий набор квантовых чисел: 4, 0, 0, $+1/2$; 4, 0, 0, $-1/2$; 4, 1, 1, $+1/2$; 4, 1, 0, $+1/2$; 4, 1, $-1, +1/2$. По электронной формуле определить элемент.

2. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 39, 49, 57. Являются ли они электронными аналогами? Ответ пояснить.

3. Написать электронные формулы атомов элементов в различных степенях окисления: $Mg[+2]$, $Cl[-1]$, $C[-4]$.

4. Какой из элементов более электроотрицателен *F*, *Cl*, *Br*? Почему?

5. Почему атомы типичных металлов (приведите примеры) обладают малыми значениями энергии ионизации?

Вариант 16

1. Записать в виде электронной формулы состояния электронов, имеющих следующий набор квантовых чисел: 6, 0, 0, $+1/2$; 6, 0, 0, $-1/2$; 5, 2, 2, $+1/2$; 5, 2, 1, $+1/2$; 5, 2, 0, $+1/2$. По электронной формуле определить элемент.

2. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 19, 20, 38. Являются ли они электронными аналогами? Ответ пояснить.

3. Написать электронные формулы атомов элементов в различных степенях окисления: $P[+3]$, $S[-2]$, $Ca[+2]$.

4. Какой из элементов более электроотрицателен N , P , As ? Почему?

5. Почему атомы инертных газов обладают большими значениями энергии ионизации?

Вариант 17

1. Записать в виде электронной формулы состояния электронов, имеющих следующий набор квантовых чисел: 4, 1, 1, $+1/2$; 4, 1, 0, $+1/2$; 4, 1, -1, $+1/2$; 4, 1, 1, $-1/2$; 4, 1, 0, $-1/2$; 4, 1, -1, $-1/2$. По электронной формуле определить элемент.

2. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 2, 10, 18. Являются ли они электронными аналогами? Ответ пояснить.

3. Написать электронные формулы атомов элементов в различных степенях окисления: $S[+4]$, $Cl[+4]$, $Si[+2]$.

4. Какой из элементов более электроотрицателен Li , Na , K ? Почему?

5. Какой из атомов – хлор или йод является окислителем при образовании молекулы ICl из атомов? Почему?

Вариант 18

1. Записать в виде электронной формулы состояния электронов, имеющих следующий набор квантовых чисел: 2, 0, 0, $+1/2$; 2, 0, 0, $-1/2$; 2, 1, 1, $+1/2$; 2, 1, 0, $+1/2$; 2, 1, -1, $+1/2$. По электронной формуле определить элемент.

2. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 26, 27, 44. Являются ли они электронными аналогами? Ответ пояснить.

3. Написать электронные формулы атомов элементов в различных степенях окисления: $Be[+2]$, $He[+1]$, $H[+1]$, $Li[+1]$.

4. Какой из элементов более электроотрицателен Ga , As , Br ? Почему?

5. Как изменяются значения энергии сродства к электрону у атомов элементов VII-A подгруппы от F к At ?

Вариант 19

1. Записать в виде электронной формулы состояния электронов, имеющих следующий набор квантовых чисел: 7, 0, 0, $+1/2$; 7, 0, 0, $-1/2$; 6, 2, 2, $+1/2$; 6, 2, 1, $+1/2$. По электронной формуле определить элемент.

2. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 43, 53, 75. Являются ли они электронными аналогами? Ответ пояснить.

3. Написать электронные формулы атомов элементов в различных степенях окисления: $O[-2]$, $S[-2]$, $Se[+3]$.

4. Какой из элементов более электроотрицателен Al , As , I ? Почему?

5. Может ли и почему азот быть окислителем по отношению к хлору?

Вариант 20

1. Записать в виде электронной формулы состояния электронов, имеющих следующий набор квантовых чисел: 5, 0, 0, +1/2; 5, 0, 0, -1/2; 5, 1, 1, +1/2; 5, 1, 0, +1/2. По электронной формуле определить элемент.

2. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 32, 33, 34. Являются ли они электронными аналогами? Ответ пояснить.

3. Написать электронные формулы атомов элементов в различных степенях окисления: $Cr[+3]$, $Mn[+2]$, $Ag[+1]$.

4. Какой из элементов более электроотрицателен In , As , Cl ? Почему?

5. Как изменяется и почему радиус иона $Se[-2]$ по сравнению с нейтральным атомом селена и ионом $Se[+2]$?

Вариант 21

1. Записать в виде электронной формулы состояния электронов, имеющих следующий набор квантовых чисел: 6, 0, 0, +1/2; 6, 0, 0, -1/2; 4, 3, 3, +1/2; 4, 3, 2, +1/2; 4, 3, 1, +1/2; 4, 3, 0, +1/2. По электронной формуле определить элемент.

2. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 39, 48, 49. Являются ли они электронными аналогами? Ответ пояснить.

3. Написать электронные формулы атомов элементов в различных степенях окисления: $Rb[+1]$, $Br[-1]$, $Fe[+2]$.

4. Какой из элементов более электроотрицателен K , Sc , V ? Почему?

5. Относительная электроотрицательность иода равна 2,5, а его ионизационный потенциал 10,45 В. Определить сродство йода к электрону.

Вариант 22

1. Записать в виде электронной формулы состояния электронов, имеющих следующий набор квантовых чисел: 5, 0, 0, +1/2; 5, 0, 0, -1/2; 4, 2, 2, +1/2; 4, 2, 1, +1/2; 4, 2, 0, +1/2; 4, 2, -1, +1/2; 4, 2, -2, +1/2; 4, 2, 2, -1/2. По электронной формуле определить элемент.

2. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 48, 56, 80. Являются ли они электронными аналогами? Ответ пояснить.

3. Написать электронные формулы атомов элементов в различных степенях окисления: $F[-1]$, $O[-2]$, $N[+3]$.

4. Какой из элементов более электроотрицателен P , S , Cl ? Почему?

5. Исходя из величин потенциалов ионизации, указать, какой из элементов Li , Na , K , Rb , Cs является более сильным восстановителем.

Вариант 23

1. Записать в виде электронной формулы состояния электронов, имеющих следующий набор квантовых чисел: 4, 0, 0, +1/2; 4, 0, 0, -1/2; 4, 1, 1, +1/2; 4, 1, 0, +1/2; 4, 1, -1, +1/2; 4, 1, 1, -1/2; 4, 1, 0, -1/2. По электронной формуле определить элемент.

2. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 7, 15, 33. Являются ли они электронными аналогами? Ответ пояснить.

3. Написать электронные формулы атомов элементов в различных степенях окисления: $N[-3]$, $N[+3]$, $F[-1]$.

4. Какой из элементов более электроотрицателен *Sb*, *As*, *P*? Почему?

5. Исходя из величин электроотрицательности, указать, как в ряду элементов *F*, *Cl*, *Br*, *I* изменяется способность атомов принимать электроны.

Вариант 24

1. Записать в виде электронной формулы состояния электронов, имеющих следующий набор квантовых чисел: 6, 0, 0, +1/2; 6, 0, 0, -1/2; 5, 2, 2, +1/2; 5, 2, 1, +1/2; 5, 2, 0, +1/2; 5, 2, -1, +1/2. По электронной формуле определить элемент.

2. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 23, 41, 73. Являются ли они электронными аналогами? Ответ пояснить.

3. Написать электронные формулы атомов элементов в различных степенях окисления: *N*[-3], *Si*[+4], *Si*[-4].

4. Какой из элементов более электроотрицателен *Ga*, *Ge*, *As*? Почему?

5. Какие из следующих элементов обладают преимущественно металлическими, какие неметаллическими свойствами *Ge*, *V*, *Cr*, *As*, *Zr*. Почему?

Вариант 25

1. Записать в виде электронной формулы состояния электронов, имеющих следующий набор квантовых чисел: 3, 0, 0, +1/2; 3, 0, 0, -1/2; 3, 1, 1, +1/2; 3, 1, 0, +1/2; 3, 1, -1, +1/2; 3, 1, 1, -1/2. По электронной формуле определить элемент.

2. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 12, 20, 30. Являются ли они электронными аналогами? Ответ пояснить.

3. Написать электронные формулы атомов элементов в различных степенях окисления: *Al*[+3], *Fe*[+2], *Fe*[+3].

4. Какой из элементов более электроотрицателен *Be*, *Ca*, *Sr*? Почему?

5. Какие из следующих элементов обладают преимущественно металлическими, какие неметаллическими свойствами *As*, *Zr*, *Nb*, *Sb*, *Te*. Почему?

3 Химическая связь. Строение вещества

3.1 Типы химической связи

Химическая связь – это взаимодействие атомов, обусловленное перекрыванием их электронных облаков и сопровождающееся уменьшением полной энергии системы.

Количество энергии, выделяющейся при образовании химической связи, называется **энергией химической связи**. Чем больше энергия химической связи, тем прочнее, устойчивее молекулы.

Межядерное расстояние взаимодействующих атомов называется **длиной связи**. Она зависит от размеров электронных оболочек и степени их перекрывания. С уменьшением длины связи обычно увеличивается энергия связи и соответственно устойчивость молекул.

Различают три основных вида химической связи: **металлическую, ковалентную и ионную**.

Типичные **металлические** свойства проявляют элементы, обладающие небольшим числом валентных электронов и, напротив, большим количеством незаполненных орбиталей на внешнем квантовом уровне. За счет этого атомы металла упаковываются в кристаллической решетке с максимально возможной плотностью так, чтобы их незаполненные орбитали оказались как можно более полно заселены небольшим числом валентных электронов соседних атомов. В этих условиях валентные электроны свободно перемещаются по доступным орбиталям всех соседних атомов, обеспечивая связь между ними. Такая нелокализованная химическая связь в металлических кристаллах называется **металлической связью**.

Ионная химическая связь представляет собой электростатическое взаимодействие отрицательно и положительно заряженных ионов в химическом соединении. Такая связь возникает лишь в случае большой разности электроотрицательности взаимодействующих атомов, например, между металлами I и II групп (*s* – элементами) и неметаллами VI и VII групп периодической системы (*p* – элементами) - *LiF*, *CsCl*, *K₂O* и др.

Химическая связь, образованная за счет обобществления пары электронов двумя атомами, называется **ковалентной связью**. Особенностью ковалентной связи являются ее направленность и насыщенность. **Направленность** выражается в виде углов между направлениями химической связи в молекулах и твердых телах. **Насыщенность** ковалентной связи заключается в том, что запрещается использование одной и той же орбитали дважды для образования ковалентной связи (принцип Паули).

Если обобществленные электроны равномерно распределены между ядрами взаимодействующих атомов – образованная связь называется **ковалентной неполярной связью**. Если же один из атомов за счет большого значения электроотрицательности сильнее притягивает электроны, то пара электронов смещается в сторону этого атома и возникает полярная ковалентная связь. Мерой полярности связи служит электрический момент диполя $\mu_{\text{св}}$, равный произведению эффективного заряда δ на длину диполя l_{δ} :

$$\mu_{\text{св}} = \delta \cdot l_{\delta}$$

С увеличением разности электроотрицательностей атомов, образующих связь, электрический момент диполя возрастает.

Для описания распределения электронов в молекулах при образовании химической связи используется приближенный **метод валентных связей** (ВС), который основывается на следующих основных положениях:

1) химическая связь между двумя атомами возникает в результате обобщения двух электронов, перекрывания АО с образованием общих связывающих электронных пар;

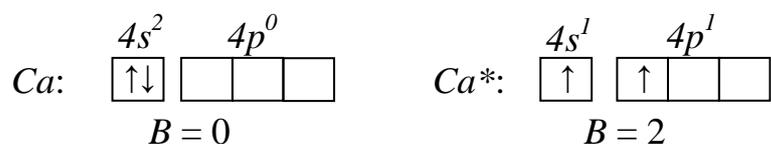
2) химическая связь образуется лишь при взаимодействии электронов с антипараллельными спинами;

3) характеристики химической связи (энергия, длина, полярность и др.) определяются типом перекрывания АО.

Способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов с образованием химических связей называется **валентностью**.

Валентность определяется числом неспаренных электронов у атома в основном или возбужденном состоянии.

Возбужденное состояние атома – это такое состояние, когда происходит переход электрона из спаренного состояния на свободную орбиталь того же энергетического уровня, т.е. **распаривание** пары электронов. Например, заполнение АО и валентность у *Ca* в основном и возбужденном состоянии следующее:



Поскольку АО имеет определенную форму, их максимальное перекрывание и установление наиболее прочных химических связей возможно только при определенной пространственной ориентации. В зависимости от направления перекрывания АО различают **σ -**, **π -** и **δ -связи**.

σ -связь возникает при перекрывании АО вдоль оси, соединяющей ядра взаимодействующих атомов. **π -связь** осуществляется при перекрывании АО по обе стороны оси, соединяющей ядра атомов. **δ -связь** возникает при перекрывании двух *d*-орбиталей, расположенных в параллельных плоскостях. σ -связь является наиболее прочной. π - и δ -связи могут налагаться на σ -связь, вследствие чего образуются двойные и тройные связи.

В образовании нескольких химических связей часто участвуют различные электроны одного и того же атома (*s*- и *p*- электроны). При образовании молекул происходит изменение формы и энергии различных АО. Вместо неравноценных, например, *s*- и *p*-орбиталей образуются равноценные **гибридные орбитали**, имеющие одинаковую энергию и форму, т.е. происходит гибридизация (смещение) АО.

Гибридизация АО определяет пространственную конфигурацию молекул. Так, при *sp* – гибридизации – линейные молекулы, при *sp*²–гибридизации – плоские треугольные молекулы с валентными углами 120°. В случае *sp*³–гибридизации образуются тетраэдрические структуры с валентными углами 109°.

Другим, более общим и универсальным методом, объясняющим конфигурацию молекул при их образовании из отдельных атомов, является метод молекулярных орбиталей (МО). Согласно этому методу, предполагается, что электроны в молекуле находятся на орбиталях, охватывающих все ядра атомов в молекуле, и эти молекулярные орбитали занимают весь объем молекулы. Таким образом, метод МО рассматривает молекулу как "многоатомный атом", в котором электроны располагаются на орбиталях, называемых **молекулярными**. Каждой МО соответствует определенный набор молекулярных квантовых чисел. При этом в молекуле сохраняют свою справедливость принцип Паули и правило Гунда.

Если комбинируются две АО (например, $1s$ – АО двух атомов водорода), то образуются две МО отличные по энергии от исходных АО, - одна из них соответствует более низкой энергии электронов (**связывающая МО**), а вторая – более высокой энергии электронов (**разрыхляющая МО**) по сравнению с их энергией на АО. Химическая связь между атомами реализуется в том случае, когда число электронов на связывающих МО превышает число электронов на разрыхляющих МО.

3.2 Примеры решения типовых задач

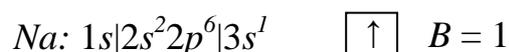
Задача 1

Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях Na_3N , F_2 , BCl ? Показать направление перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

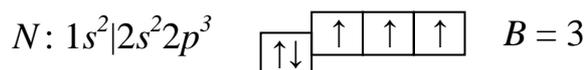
Решение

а) Na_3N . Поскольку Na в соединениях всегда имеет степень окисления +1, то N будет иметь степень окисления – 3.

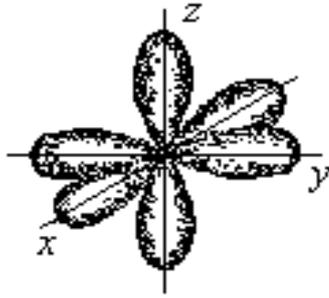
Построим электронные формулы Na и N и схемы заполнения электронами их АО внешнего энергетического уровня:



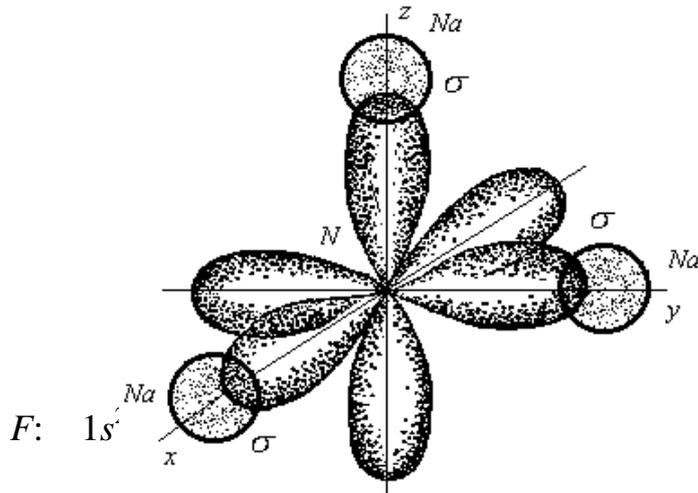
Валентность элемента определяется количеством неспаренных электронов на внешнем энергетическом уровне, поэтому валентность Na равна 1. Поскольку валентный электрон находится в s -состоянии, конфигурация его электронного облака будет сфера.



Атом азота имеет три неспаренных p -электрона на внешнем энергетическом уровне, поэтому его валентность $B = 3$. Поскольку у азота в соединении Na_3N степень окисления (по модулю) и валентность численно совпадают, то гибридизации атома не будет. Три валентных p -электрона будут иметь форму электронного облака в виде гантели и располагаться по взаимно перпендикулярным осям:



В молекуле Na_3N каждый валентный p -электрон азота будет перекрываться с валентным s -электроном каждого из трех атомов натрия. Таким образом, конфигурация молекулы будет следующей:



Поскольку перекрывание s - и p - электронов находится на оси, соединяющей центры атомов, то по всем направлениям будет σ -связь.

б) F_2 – относится к простым веществам. Поэтому степень окисления его будет 0.

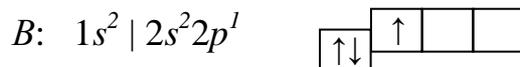
Построим электронную формулу атома фтора и схему заполнения АО:

На внешнем энергетическом уровне атома F находится один неспаренный p -электрон. Поэтому валентность F $B = 1$, и p -электрон имеет конфигурацию электронного облака ∞ . В молекуле F_2 каждый из p -электронов будет перекрываться друг с другом посредством σ -связи.



в) В молекуле BCl_3 хлор обладает степенью окисления -1 , а бор $+3$.

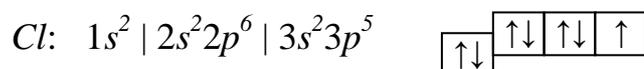
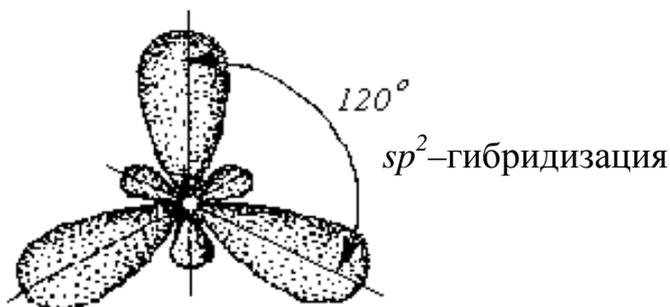
Построим электронные формулы B и Cl и схемы заполнения электронами их АО:



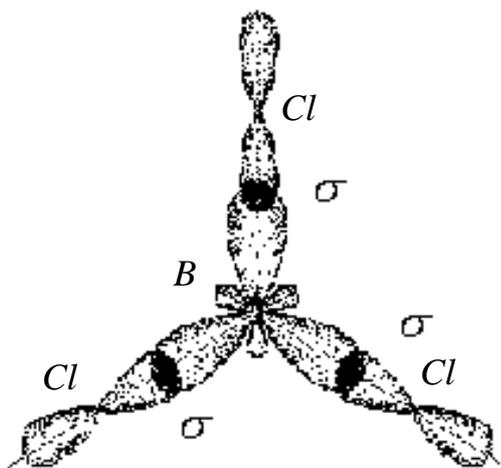
Поскольку атом бора имеет один неспаренный p -электрон на внешнем энергетическом уровне, то в невозбужденном состоянии его валентность будет $B = 1$. Так как степень окисления бора в соединении BCl_3 не совпадает с его валентностью, то будет гибридизация. Один s -электрон перейдет во вторую ячейку p -подуровня, электронная формула атома бора в возбужденном состоянии будет следующей:



Происходит sp^2 -гибридизация, для которой характерна следующее расположение электронных облаков:



На внешнем энергетическом уровне атома хлора имеется один неспаренный p -электрон, поэтому валентность атома Cl $B = 1$. Форма электронного облака p -электрона будет ∞ . Общая конфигурация молекулы BCl_3 будет иметь следующий вид:



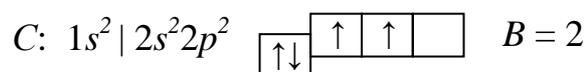
Каждый из трех гибридных электронов бора будет соединяться через валентный p -электрон с каждым атомом хлора посредством σ -связи.

Задача 2

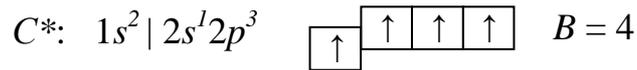
Определить тип химической связи и структуру молекул CH_4 и H_2S .

Решение

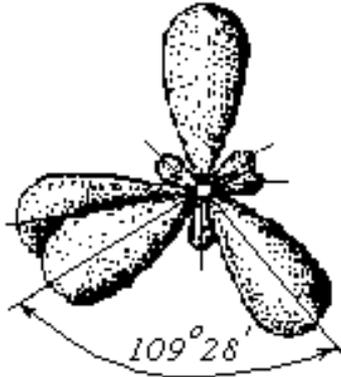
а) В молекуле CH_4 степень окисления углерода -4 , водорода $+1$. Электронная формула атома углерода:



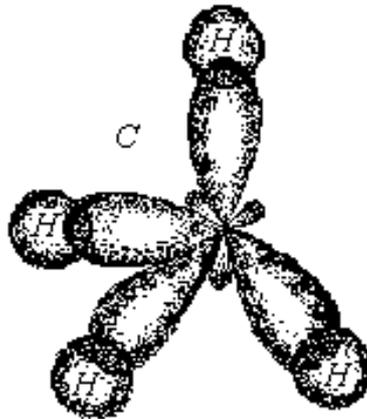
Поскольку у атома C два неспаренных электрона, то его валентность в невозбужденном состоянии $B = 2$. Так как степень окисления C не совпадает с его валентностью, то будет гибридизация. Один s -электрон перейдет в третью ячейку p -подуровня. Электронная формула атома углерода в возбужденном состоянии станет:



Происходит sp^3 -гибридизация, для которой характерна такая конфигурация электронных облаков, когда гибридные орбитали ориентированы от центра тетраэдра к его углам:



Каждый из четырех гибридных электронов будет перекрываться с каж-

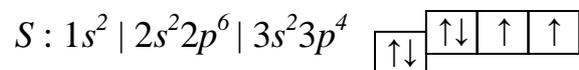


дым s -электроном атома водорода.

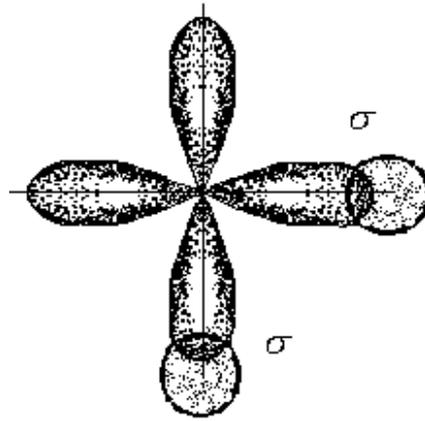
Таким образом, структура молекулы CH_4 будет объемной.

б) В молекуле H_2S степень окисления серы -2 , водорода $+1$.

Электронная формула атома серы:



Поскольку у атома S два неспаренных электрона, то валентность невозбужденного атома S $B = 2$. Так как валентность совпадает со степенью окисления серы (по модулю), то гибридизации не будет. Два валентных p -электрона будут располагаться по взаимно перпендикулярным осям и перекрываться с s -электронами двух атомов H посредством σ -связей. Однако, из-за взаимного отталкивания ядер атомов водорода угол между осями σ -связей будет больше, чем 90° .



Сравним структуры молекул CH_4 и H_2S . Молекула CH_4 – тетраэдрическая и дипольный момент этой молекулы как векторная величина, равная геометрической сумме моментов диполей входящих в нее связей $C-H$, равен нулю. Поэтому молекула CH_4 – неполярная.

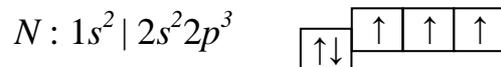
Молекула H_2S – угловая, в одной ее части преобладает положительный, в другой – отрицательный заряд. Поэтому эта молекула полярная.

Задача 3

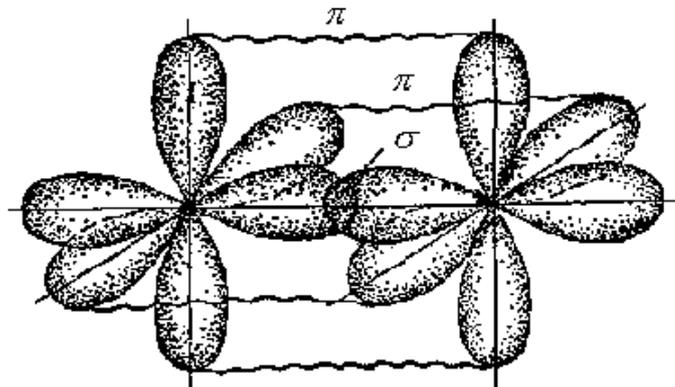
Определить структуру и характер связей молекулы N_2 .

Решение

Электронная формула атома азота:



Атом азота имеет три валентных неспаренных p -электрона, расположенных по трем взаимноперпендикулярным осям. Поэтому связей в молекуле N_2 будет три: одна σ - и две π -связи.



Задача 4

Определить, какая из связей $H-N$, $H-S$, $H-Te$, $H-Li$ наиболее полярна. К какому из атомов смещено электронное облако в каждом из приведенных примеров?

Решение

Для определения характера связи необходимо знать электроотрицательность каждого элемента

Элемент	H	N	S	Te	Li
Электроотрицательность, (X)	2,1	3,0	2,5	2,1	1,0

Определим разность электроотрицательностей для данных соединений:

$$\Delta X(H-N) = 3,0 - 2,1 = 0,9;$$

$$\Delta X(H-S) = 2,5 - 2,1 = 0,4;$$

$$\Delta X(H-Te) = 2,1 - 2,1 = 0;$$

$$\Delta X(H-Li) = 2,1 - 1,0 = 1,1;$$

Чем больше разность электроотрицательностей соединяющихся атомов, тем более полярна связь.

Наиболее полярной является связь $H-Li$.

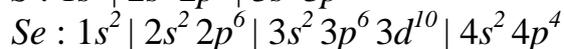
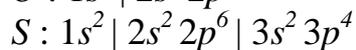
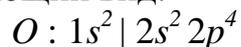
Молекулярное электронное облако смещается в сторону атома, обладающего большей электроотрицательностью, т.е. в сторону азота в соединении $H-N$, серы в соединении $H-S$, водорода в соединении $H-Li$. В соединении $H-Te$ электронное облако находится на равном расстоянии от H и Te . Молекула неполярна.

Задача 5

Какая из молекул H_2O , H_2S и H_2Se имеет наибольший электрический момент диполя?

Решение

Элементы O , S и Se являются электронными аналогами, их электронные формулы имеют следующий вид:



Структура их внешних электронных оболочек одинакова. Электрический момент диполя определяется соотношением $\mu = \delta_{\text{эф}} \cdot l_0$, где $\delta_{\text{эф}}$ - эффективный заряд диполя, l_0 - длина диполя.

Поскольку с ростом порядкового номера элементов размеры атомов, находящихся в одной группе возрастают, то будут возрастать и размеры соответствующих им однопольных молекул. Поэтому будут возрастать и длины диполей. Казалось бы, что должны возрастать и связанные с ними электрические моменты диполей μ . Однако этого не происходит, поскольку, при этом уменьшается эффективный заряд диполя. Поляризация молекул и связанный с ней эффективный заряд диполя определяется разностью электроотрицательностей элементов. Исходя из данных электроотрицательностей элементов (Приложение 2) находим, что наибольшей разностью электроотрицательностей обладает связь $H-O$, затем $H-S$ и $H-Se$. Поэтому наибольший электрический момент диполя будет у молекулы H_2O .

Задача 6

Энергия ионизации (I) атомов фтора и хлора составляет соответственно 17,4 и 13,0 эВ, а энергия сродства к электрону (E) 3,45 и 3,61 эВ. Для какого из этих элементов более характерно образование ионных соединений? Указать знак заряда ионов галогенов в этих соединениях.

Решение

Степень ионности возрастает с увеличением электроотрицательности, которая определяется как полусумма энергии ионизации и энергии сродства

$$X = \frac{1}{2}(I + E).$$

Определим электроотрицательность для F и Cl .

$$X(F) = \frac{1}{2}(17,4 + 3,45) = 10,425 ;$$

$$X(Cl) = \frac{1}{2}(13,0 + 3,61) = 8,305.$$

Поскольку электроотрицательность F выше, чем Cl , для F более характерно образование ионных соединений. Знак заряда ионов у обоих элементов ($-$), т.к. внешней p -орбитали до полного заполнения не хватает одного электрона, и с его добавлением атом превращается в отрицательный ион.

Задача 7

Показать энергетическую диаграмму F_2 методом молекулярных орбиталей (МО), то есть расположить электроны на МО в молекуле F_2 .

Решение

В методе МО молекула рассматривается как единая система содержащая ядра и электроны. При образовании молекулы возникают МО двух видов – связывающие и разрыхляющие. Если при образовании молекулы из атомов переход электрона на МО сопровождается уменьшением энергии, то такая МО будет связывающей, если увеличением энергии, то – разрыхляющей.

Электроны в молекулах располагаются на σ -, π - и δ - МО. σ -Орбиталь может быть скомбинирована из s -атомных орбиталей, причем образуются МО двух типов: связывающие и разрыхляющие:

$$\sigma_{1s}^{св} \text{ и } \sigma_{1s}^{разр} \text{ (или } \sigma_{2s}^{св} \text{ и } \sigma_{2s}^{разр} \text{)}$$

σ - МО могут быть образованы и перекрыванием $2p_x$ – АО.

При перекрывании $2p_y$ и $2p_z$ – АО образуется π_y и π_z МО.

Заполнение МО происходит в порядке возрастания энергии

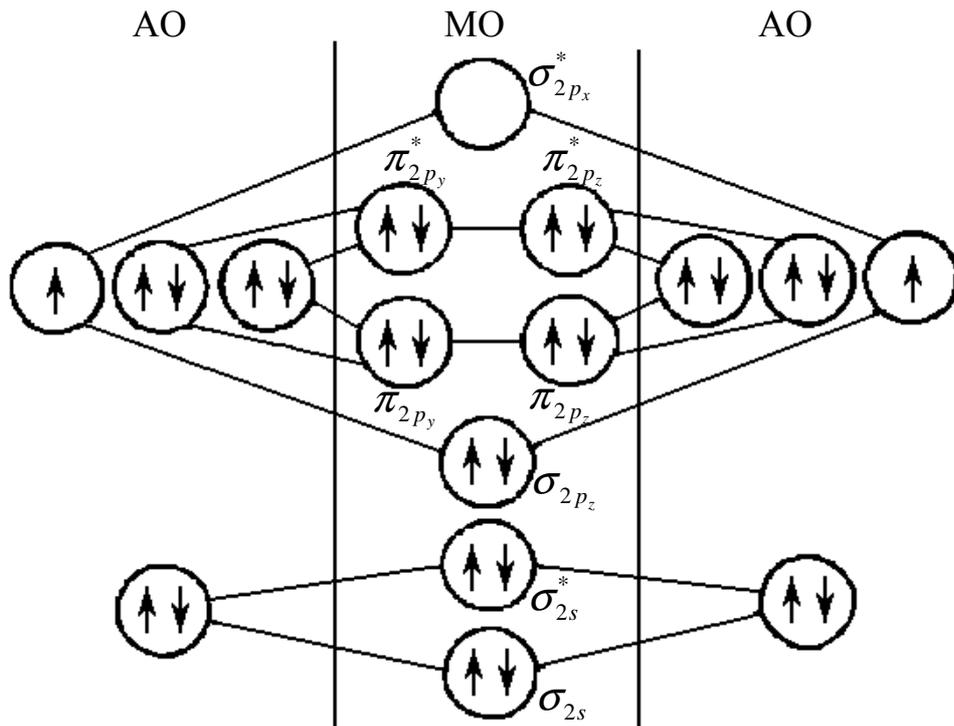
$$\sigma_{1s}^{св} < \sigma_{1s}^{разр} < \sigma_{2s}^{св} < \sigma_{2s}^{разр} < \sigma_{2p_x}^{св} < \pi_{2p_y}^{св} = \pi_{2p_z}^{св} < \pi_{2p_y}^{разр} = \pi_{2p_z}^{разр} < \sigma_{2p_x}^{разр}$$

Порядок размещения электронов по МО тот же, что и в случае АО. Заполнение орбиталей подчиняется принципу Паули (на каждой орбитали может быть не более двух электронов с противоположными спинами) и правилу Гунда.

Молекула F_2 состоит из двух атомов, в ней 18 электронов. Реакцию образования молекулы F_2 из атомов F и распределение электронов, соединяющихся атомов на МО можно записать следующим образом:

$$2F(1s^2 2s^2 2p^5) = F_2 (\sigma_{1s}^{св})^2 (\sigma_{1s}^{разр})^2 (\sigma_{2s}^{св})^2 (\sigma_{2s}^{разр})^2 (\sigma_{2p_x}^{св})^2 (\pi_{2p_y}^{св})^2 (\pi_{2p_z}^{св})^2 (\pi_{2p_y}^{разр})^2 (\pi_{2p_z}^{разр})^2.$$

Таким образом на 10 связывающих электронов, расположенных на σ_s -, π_y - и π_z -орбиталях, приходится 8 электронов расположенных на разрыхляющих орбиталях. Поэтому в молекуле F_2 обеспечивается устойчивая химическая связь. Энергетическая схема АО и МО в системе из двух атомов фтора представляются в виде:

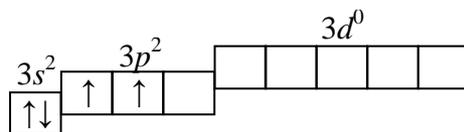


Задача 8

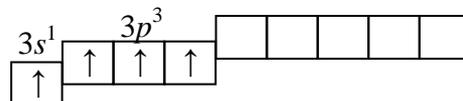
Объяснить механизм образования молекулы SiF_4 и иона SiF_6^{2-} . Может ли существовать ион CF_6^{2-} ?

Решение

Электронная формула атома Si : $1s^2 | 2s^2 2p^6 | 3s^2 3p^3 3d^0$. Заполнение АО в невозбужденном состоянии может быть представлена следующей схемой:



При возбуждении атом Si переходит в состояние: $1s^2 | 2s^2 2p^6 | 3s^1 3p^2 3d^0$, а электронное строение его валентных орбиталей соответствует схеме:



Неспаренные электроны возбужденного атома Si могут участвовать в образовании четырех ковалентных связей по обычному механизму sp^3 гибридизации с атомами F ($1s^2 | 2s^2 2p^5$), имеющими по одному неспаренному электрону с образованием молекулы SiF_4 .

Для образования иона SiF_6^{2-} к молекуле иона SiF_4 должны присоединиться два иона F^- ($1s^2 | 2s^2 2p^6$), все валентные электроны которых спарены. Связь осуществляется по донорно-акцепторному механизму за счет пары электронов каждого из фторид-ионов и двух вакантных $3d$ -орбиталей атома кремния.

Углерод ($1s^2 | 2s^2 2p^2$) может образовать подобно кремнию соединение CF_4 , но при этом валентные возможности углерода будут исчерпаны (нет неспарен-

ных электронов, неподеленных пар электронов и вакантных орбиталей на валентном уровне). Ион CF_6^{2-} образоваться не может.

3.3 Варианты контрольных заданий

Вариант 1

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях H_2S , H_2Te ? Показать направление перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Рассмотреть образование химических связей в молекуле H_2O . Дать характеристику полярности связи $H-O$ и всей молекулы H_2O .

3. Определить, какая из связей $K-Cl$, $Ca-Cl$, $Fe-Cl$, $Ge-Cl$ характеризуется наибольшей степенью ионности.

4. Указать тип химической связи в молекулах H_2 , Cl_2 , HCl . Привести схему перекрывания электронных облаков.

5. В рамках метода МО объяснить, почему существуют (или не существуют) следующие частицы: H_2^+ , H_2^0 .

Вариант 2

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях $AlBr_3$, H_2S ? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Рассмотреть образование химических связей в молекуле CO_2 . Дать характеристику полярности связи $C=O$ и всей молекулы CO_2 .

3. Определить, какая из связей NCl_3 , CS_2 , ICl_5 , NF_3 характеризуется наибольшей степенью ионности. Указать для каждой из них направление смещения общей электронной пары.

4. Как изменяется прочность связи в ряду: HF , HCl , HBr , HI ? Указать причины этих изменений.

5. В рамках метода МО объяснить, почему существуют (или не существуют) следующие частицы: H_2^- , H_2^{2-} .

Вариант 3

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях GeH_4 , AsH_3 ? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Рассмотреть образование химических связей в молекуле CH_4 . Дать характеристику полярности связи $C-H$ и всей молекулы CH_4 .

3. Определить, какая из связей OF_2 , ClF , CO_2 , CS_2 характеризуется наибольшей степенью ионности. Указать для каждой из них направление смещения общей электронной пары.

4. Объяснить, почему существуют молекулы H_2 , F_2 , но не образуются молекулы H_3 , H_4 , H_5 и F_3 , F_4 , F_5 .

5. В рамках метода МО объяснить, почему существуют (или не существуют) следующие частицы: H_2^+ , H_2^{2+} ,

Вариант 4

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях GaI_3 , HCl ? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Исходя из метода ВС определить все возможные валентности Co и Rh .

3. Вычислить разность относительных электроотрицательностей атомов для связей $H-O$ и $O-As$. Какая из связей более полярна?

4. Объяснить, почему химическая связь в молекуле F_2 , менее прочная, чем связь в молекуле Cl_2 .

5. В рамках метода МО объяснить, почему существуют (или не существуют) следующие частицы: H_2^0 , Cl_2^0 ,

Вариант 5

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях $BeBr_2$, $SbBr_3$? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Что такое sp -гибридизация АО? Привести примеры молекул, при образовании которых происходит sp -гибридизация АО. Какова структура этих молекул?

3. Как изменяется прочность связи в ряду: HF , HCl , HBr , HI ? Указать причину этих изменений.

4. Используя понятие о донорно-акцепторном механизме, составить схему образования BF_4^- . Указать валентность BF_3 и BF_4^- .

5. В рамках метода МО объяснить, почему существуют (или не существуют) следующие частицы: Na_2^0 , Mg_2^0 .

Вариант 6

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях SeF_4 , FeF_2 ? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Что такое sp^2 -гибридизация АО? Привести примеры молекул, при образовании которых происходит sp^2 -гибридизация АО. Какова структура этих молекул?

3. Описать с позиций метода ВС электронное строение молекулы BF_3 и иона BF_4^- .

4. Используя справочные данные об электроотрицательности, расположить молекулы в порядке уменьшения устойчивости связи: LiI , $LiCl$, $LiBr$, $LiAt$.

5. В рамках метода МО объяснить, почему существуют (или не существуют) следующие частицы: B_2^0 , Ne_2^0

Вариант 7

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях LiH , $SiCl_2$? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Что такое sp^3 -гибридизация АО? Привести примеры молекул, при образовании которых происходит sp^3 -гибридизация АО. Какова структура этих молекул?
3. Описать электронное строение молекул CO и CN с позиций метода ВС.
4. Используя справочные данные об электроотрицательности, расположить молекулы в порядке уменьшения устойчивости связи: HBr , HF , HI , HCl . Как изменяется длина связи в молекулах?
5. В рамках метода МО объяснить, почему существуют (или не существуют) следующие частицы: O_2^0 , Ca_2^0

Вариант 8

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях $GaBr_3$, SiF_2 ? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.
2. Что называется электрическим моментом диполя молекулы? Какая из молекул H_2O , H_2S , H_2Se имеет наибольший электрический момент диполя? Почему?
3. Рассмотреть с позиций метода МО возможность образования молекул B_2 , F_2 , BF . Какая из этих молекул наиболее устойчива?
4. Используя справочные данные об электроотрицательности, расположить молекулы в порядке уменьшения устойчивости связи: BeO , CaO , MgO , SrO . Как изменяется длина связи в молекулах?
5. В рамках метода МО объяснить, почему существуют (или не существуют) следующие частицы: F_2^0 , F_2^{2-} .

Вариант 9

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях $PbCl_4$, $PbCl_2$? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.
2. Определить тип химической связи в молекулах CH_4 и H_2S . Какова структура этих молекул? В какой из них возможна гибридизация АО?
3. Объяснить, почему не могут существовать устойчивые молекулы Be_2 и Ne_2 ?
4. Используя справочные данные об электроотрицательности, расположить молекулы в порядке уменьшения устойчивости связи: KF , CsF , NaF , RbF . Как изменяется длина связи в молекулах?
5. В рамках метода МО объяснить, почему существуют (или не существуют) следующие частицы: N_2^0 , Ne_2^0

Вариант 10

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях $SiCl_4$, $FeCl_2$? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.
2. Какова структура молекул SiH_2 , SiH_4 , BeH_2 ?

3. Какая из частиц – NO^+ , NO или NO^- характеризуется наименьшей длиной связи?

4. Используя справочные данные об электроотрицательности расположить молекулы в порядке уменьшения устойчивости связи: $HgBr$, $HgCl$, HgI , HgF .

5. По методу МО сопоставьте прочность химической связи в следующих частицах: H_2^+ , H_2 , H_2^- , H_2^{2-} .

Вариант 11

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях Br_2 , SnH_4 ? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Сравнить структуру молекул PCl_3 , BCl_3 и объяснить причину различий.

3. Объяснить с позиций метода ВС изменение энергии диссоциации (кДж/моль) молекул в ряду F_2 (155), O_2 (493), N_2 (945).

4. Используя справочные данные об электроотрицательности, расположить молекулы в порядке уменьшения устойчивости связи: $GeTe$, GeO , $GeSe$, GeS . Как изменяется длина связи в молекулах?

5. По методу МО сопоставьте прочность химической связи в следующих частицах: O_2^+ , O_2^0 , O_2^- , O_2^{2-} .

Вариант 12

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях BeH_2 , MgF_2 ? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Изобразить структуру молекул Cl_2 , PH_3 , BH_3 . В какой из данных молекул происходит гибридизация АО?

3. Исходя из представлений о природе ионной связи, объяснить, почему при обычных условиях ионные соединения существуют в виде ионных кристаллов, а не в виде отдельных молекул.

4. Объяснить, почему молекула BeF_2 линейная, а молекула BF_3 плоская.

5. По методу МО сопоставьте прочность химической связи в следующих частицах: B_2 , C_2 , N_2 , O_2 .

Вариант 13

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях CaF_2 , CF_4 ? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Определить, как изменяется электрический момент диполя молекул HF , HCl , HBr , HI . Почему?

3. Температура плавления $CaCl_2$ $780^\circ C$, $CdCl_2$ $560^\circ C$, радиус иона Ca^{2+} равен $0,104$ нм, иона Cd^{2+} $0,099$ нм. Объяснить различие температур плавления.

4. Определить тип гибридизации орбиталей центрального атома и геометрическую форму следующих частиц: SF_6 , NH_3 , CO_2 .

5. По методу МО сопоставьте прочность химической связи в следующих частицах: Li_2^- , Li_2^0 , Li_2^+ .

Вариант 14

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях H_2Te , SiF_4 ? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Определить тип химической связи и структуру молекул H_2O и $BeCl_2$. В какой из этих молекул электрический момент диполя равен нулю? Почему?

3. При переходе от CsF к CsI температура плавления кристаллов уменьшается. Объяснить наблюдаемый ход изменения температур плавления.

4. Определить тип гибридизации орбиталей центрального атома и геометрическую форму следующих частиц: $SiCl_4$, OF_2 , NO_2 .

5. Расположите электроны на молекулярных орбиталях в молекуле O_2 . Изобразите схему образования МО в этой молекуле.

Вариант 15

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях BI_3 , H_2O ? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Одинаков ли тип химической связи в молекулах HCl , Cl_2 , $RbCl$? Ответ пояснить.

3. K_2CO_3 плавится при $890^\circ C$ без разложения, Ag_2CO_3 разлагается уже при $220^\circ C$. Объяснить указанное различие.

4. Определить тип гибридизации орбиталей центрального атома и геометрическую форму следующих частиц: SF_4 , SO_2 , NO_2^- . Как изменяется длина связи в молекулах?

5. Расположите электроны на молекулярных орбиталях в молекуле N_2 . Изобразите схему образования МО в этой молекуле.

Вариант 16

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях HBr , SiF_4 ? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Какой тип гибридизации возможен при образовании молекулы $AlCl_3$?

3. Почему максимальная валентность P может быть равной пяти, а у N такое валентное состояние отсутствует?

4. Определить тип гибридизации орбиталей центрального атома и геометрическую форму следующих частиц: CH_4 , NH_2^+ , H_2O . Как изменяется длина связи в молекулах?

5. Расположите электроны на молекулярных орбиталях в молекуле H_2 . Изобразите схему образования МО в этой молекуле.

Вариант 17

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях HF , AsF_3 ? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Как образуются химические связи в молекулах NH_3 , BCl_3 и какова структура этих молекул?

3. Может ли длина связи быть равной сумме радиусов двух атомов, которые ее образуют? Почему?

4. Определить тип гибридизации орбиталей центрального атома и геометрическую форму следующих частиц: SiF_6^{2-} , NO_2^+ , NF_3 . Как изменяется длина связи в молекулах?

5. Расположите электроны на молекулярных орбиталях в молекуле CO . Изобразите схему образования МО в этой молекуле.

Вариант 18

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях GeCl_2 , AlF_3 ? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Какова структура молекулы HgCl_2 ? Полярная ли это молекула? Почему?

3. Как влияет размер атомов на длину и энергию образующейся между ними связи?

4. Определить тип гибридизации орбиталей центрального атома и геометрическую форму следующих частиц: SO_3 , IF_5 , CO_2 . Как изменяется длина связи в молекулах?

5. Расположите электроны на молекулярных орбиталях в молекуле CO_2 . Изобразите схему образования МО в этой молекуле.

Вариант 19

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях SbCl_3 , SnH_2 ? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Молекула PbCl_2 угловая, а HgCl_2 линейная. Почему?

3. Какая из связей Ca-H , C-S , O-Cl является наиболее полярной? К какому из атомов смещено молекулярное электронное облако?

4. Определить тип гибридизации орбиталей центрального атома и геометрическую форму следующих частиц: SO_4^{2-} , BCl_3 , BF_4^- . Как изменяется длина связи в молекулах?

5. Какие электроны (p_x , p_y , p_z) участвуют в образовании σ – и π – связей в молекуле N_2 ?

Вариант 20

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях BBr_3 , PCl_2 . Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Как образуются химические связи в молекуле SiH_4 . Какова структура этой молекулы?

3. Какой тип связей формируется в галогенидах щелочных металлов?

4. Определить тип гибридизации орбиталей центрального атома и геометрическую форму следующих частиц: $GaBr_4^-$, BeF_2^+ , SbI_3 . Как изменяется длина связи в молекулах?

5. Изображая перекрывание электронных облаков, показать образование σ -связей в молекулах H_2 , Cl_2 , HCl .

Вариант 21

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях $SnCl_4$, $NiCl_2$? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Какие АО участвуют в образовании химической связи в молекулах H_2S и CH_4 ? Полярны ли эти молекулы?

3. Почему молекула Cl_2 неполярна, а ICl полярна?

4. Определить тип гибридизации орбиталей центрального атома и геометрическую форму следующих частиц: PCl_4^+ , $SnCl_2$, SbF_6^- . Как изменяется длина связи в молекулах?

5. Объяснить, почему уменьшается угол между связями в ряду соединений: PF_3 , PCl_3 , PI_3 .

Вариант 22

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях CCl_4 , H_2O ? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Как с помощью метода ВС объяснить симметричную форму молекулы BF_3 ?

3. Объяснить донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи на примере иона фосфония PH_4^+ .

4. Определить тип гибридизации орбиталей центрального атома и геометрическую форму следующих частиц: $AsBr_3$, $SeCl_4$, XeF_2 . Как изменяется длина связи в молекулах?

5. Объяснить, в чем разница в структурах BCl_3 и $AlBr_3$.

Вариант 23

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях PCl_3 , SeF_4 ? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Какая химическая связь называется ионной? Каков механизм ее образования? Каковы ее особенности? Ответ объяснить на примерах ионных соединений.

3. Молекула BCl_3 имеет плоскую структуру, а NCl_3 – пирамидальную. Чем объяснить такое различие?

4. Сравнить дипольные моменты частиц каждого набора: а) $BrCl$, ICl ; б) ClO_2 , Cl_2O ; в) N_2O , NO_2 .

5. Объяснить, в чем разница в структурах PCl_3 и $AlCl_3$.

Вариант 24

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях $AsBr_3$, SBr_2 ? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Какая химическая связь называется ковалентной? Как с помощью метода ВС объяснить строение молекулы воды?

3. Какие гибридные облака атома углерода участвуют в образовании химической связи в молекулах CCl_4 , CO_2 –?

4. Сравнить дипольные моменты частиц каждого набора: а) PF_5 , CF_4 ; б) $SnCl_4$, $TeCl_4$; в) SO_3 , SO_2 .

5. Как изменится значение угла между связями в ряду соединений: NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 ?

Вариант 25

1. Какую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях CO_2 , GeI_4 ? Показать направления перекрывания электронных облаков, конфигурацию молекул и типы связей по направлениям.

2. Что называется электроотрицательностью? Как с помощью этой величины можно объяснить последовательность в изменении электрических моментов диполя молекул HF , HCl , HBr , HI ?

3. При каких условиях образуются π – и δ – связи?

4. Сравнить дипольные моменты частиц каждого набора: а) NH_3 , NF_3 ; б) SiF_4 , SiF_2 ; в) OF_2 , H_2O .

5. В чем причина различной пространственной структуры молекул BCl_3 , NH_3 ?

4 Химическая термодинамика

4.1 Термодинамические принципы описания систем и процессов

Энтальпия

Согласно первому закону термодинамики количество теплоты, переданное системе (Q), расходуется на изменение внутренней энергии системы (ΔU) и на совершение работы (A).

$$Q = \Delta U + A$$

Во время химических процессов часто единственным видом работы является работа против сил внешнего давления (работа по расширению газа при постоянном давлении) $A = p\Delta V$. Таким образом, для изобарного процесса ($p = const$):

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

Для изохорного процесса ($V = const$), если отсутствуют все виды работы ($A = 0$):

$$Q_v = \Delta U$$

Для характеристики изобарного процесса используют термодинамическую функцию, называемую энтальпией $H = U + pV$. Количество тепла, переданное системе или отнятое от нее при постоянном давлении, численно равно изменению энтальпии $Q_p = \Delta H$.

Для **экзотермической** реакции (выделение тепла системой) $\Delta H < 0$, для **эндотермической** (поглощение тепла) $\Delta H > 0$.

Условия при которых все участвующие в реакции вещества находятся в стандартных состояниях ($p = 101,325 \text{ кПа}$), называются **стандартными условиями** протекания реакции. Стандартная энтальпия реакции образования 1 моля данного вещества из простых веществ называется **стандартной энтальпией образования** этого вещества (ΔH^0 , кДж/моль), энтальпия образования простых веществ принимается равной нулю.

Химические уравнения, в которых указаны изменения энтальпии (тепловые эффекты реакций), называются **термохимическими**.

Основным законом термохимии является **закон Гесса**: *тепловой эффект химической реакции (т.е. изменение энтальпии системы) зависит только от начального и конечного состояния (энтальпии) участвующих в реакции веществ и не зависит от промежуточных стадий (пути протекания) процесса.*

Из закона Гесса вытекают два важных следствия:

Следствие 1. Тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов (число молей участвующих в реакции веществ).

Пример 1

Определить тепловой эффект $\Delta_r H^0$ реакции: $2Mg(к) + CO_2(г) = 2MgO(к) + C$ (графит), если известно, что стандартные энтальпии образования CO_2 и MgO равны соответственно $-393,5$ и $-601,8$ кДж/моль, теплота образования Mg и C (графит) равны 0 (простые вещества).

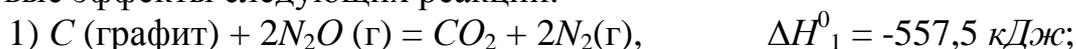
Решение

$$\Delta_r H^0 = 2\Delta_f H^0_{MgO} - \Delta_f H^0_{CO_2} = 2(-601,8) + 393,5 = -810 \text{ кДж}$$

Следствие 2. Если известны тепловые эффекты ряда реакций, то можно определить тепловой эффект другой реакции, в которую входят вещества и соединения, входящие в уравнения, для которых тепловой эффект известен. При этом с термохимическими уравнениями можно производить самые различные арифметические действия (сложение, вычитание, умножение, деление), как с алгебраическими уравнениями.

Пример 2

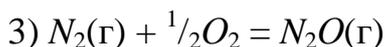
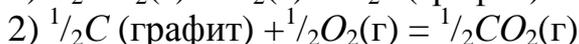
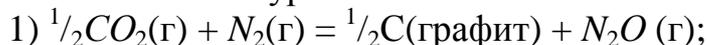
Вычислить тепловой эффект реакции образования $N_2O(g)$, если известны тепловые эффекты следующих реакций:

**Решение**

Запишем термохимическое уравнение образования N_2O из простых веществ:



Уравнение (3) можно получить из уравнений (1) и (2), если обе части уравнения (1) умножить на $(-1/2)$, а обе части уравнения (2) умножить на $(1/2)$, а затем сложить левые и правые части уравнений и сократить одинаковые элементы в обеих частях уравнения:



Для определения ΔH^0_3 аналогичные действия проведем с тепловыми эффектами обоих уравнений:

$$\Delta H^0_3 = -\frac{1}{2}\Delta H^0_1 + \frac{1}{2}\Delta H^0_2 = \frac{1}{2} \cdot 557,5 - \frac{1}{2} \cdot 393,5 = 82,0 \text{ кДж/моль}$$

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры (при постоянном давлении или объеме) определяется уравнением Кирхгофа:

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \text{ где}$$

ΔH^0_T - тепловой эффект при данной температуре,

ΔH^0_{298} - тепловой эффект при $T = 298 \text{ K}$.

ΔC_p для условного уравнения реакции: $aA + bB = cC + dD$ определяется так:

$$\Delta C_p = [cC_{p(C)} + dC_{p(D)}] - [aC_{p(A)} + bC_{p(B)}], \text{ где}$$

$C_{p(A)}$, $C_{p(B)}$, $C_{p(C)}$, $C_{p(D)}$ - значения мольных теплоемкостей для веществ

A , B , C , D ; a , b , c , d - стехиометрические коэффициенты для этих веществ.

Теплоемкость

Количество теплоты, необходимое для нагрева единицы количества вещества на единицу температуры, называется **теплоемкостью**. Различают удельную, мольную, истинную, среднюю теплоемкость.

Удельная теплоемкость определяется количеством теплоты, необходимым для нагрева 1 г вещества на 1 К.

Мольная теплоемкость определяется количеством теплоты, необходимым для нагрева 1 моля вещества на 1 К.

Средняя теплоемкость – количество теплоты, необходимое для нагрева единицы количества вещества от T_1 до T_2 .

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

Истинная теплоемкость определяется выражением: $C_{ист} = \frac{dQ}{dT}$,

где dQ , dT соответственно бесконечно малые приращения теплоты и температуры.

Связь между средней и истинной теплоемкостью определяется выражением:

$$\bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_{ист} dT$$

Различают теплоемкости при постоянном давлении C_p и при постоянном объеме C_v .

Поскольку при $p = const$ $Q_p = \Delta H$, а при $V = const$ $Q_v = \Delta U$

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \quad C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v$$

Связь между C_p и C_v определяется выражением:

$$C_p - C_v = R, \text{ где}$$

$R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ (универсальная газовая постоянная).

Энтропия

Любая система стремится к достижению наиболее вероятного состояния, т.е. (максимального числа микросостояний частиц системы).

Мерой вероятности состояния системы называют **энтропию** S :

$$S = R \ln W,$$

где R – универсальная газовая постоянная;

W – термодинамическая вероятность, определяемая как число микросостояний, входящих в систему (число параметров положения и скорости каждой частицы системы), характеризующих данное макросостояние (температуру, объем, давление).

Энтропия является мерой хаотичности (разупорядоченности) системы и возрастает при переходе вещества из кристаллического в жидкое, а из жидкого в газообразное состояние, при растворении кристаллов, при расширении газов, при химических взаимодействиях, приводящих к увеличению числа частиц, и прежде всего в газообразном состоянии ($\Delta S > 0$).

Напротив, все процессы, в результате которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, сжатие, уменьшение числа частиц), сопровождаются уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$).

Пример 3

Не производя вычислений, определить знак изменения энтропии в следующих реакциях:

- 1) $NH_4NO_3(к) = N_2O(г) + 2H_2O(г)$;
- 2) $2H_2(г) + O_2(г) = 2H_2O(г)$;
- 3) $2H_2(г) + O_2(г) = 2H_2O(ж)$.

Решение

В реакции (1) 1 моль вещества в кристаллическом состоянии образует 3 моля газов, следовательно, $\Delta S > 0$. В реакциях (2) и (3) уменьшается как общее число молей, так и число молей газообразных веществ, так что $\Delta S_2 < 0$ и $\Delta S_3 < 0$. При этом ΔS_3 имеет более отрицательное значение, чем ΔS_2 , так как $S_{H_2O(ж)} < S_{H_2O(г)}$.

Изменение энтропии при фазовых переходах определяется:

при плавлении $\Delta S = \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}}$, при испарении $\Delta S = \frac{\Delta H_{исп}}{T_{исп}}$, где

$\Delta H_{пл}$ и $\Delta H_{исп}$ соответственно удельные теплоты плавления и испарения.

При нагревании изменение энтропии определяется через удельную теплоемкость по формуле:

$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$ (для 1 моля вещества).

При увеличении объема газа при постоянной температуре энтропия возрастает $\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$, где $V_2 > V_1$, а при увеличении давления уменьшается $\Delta S = R \ln \frac{p_1}{p_2}$.

Если происходит одновременное повышение температуры и возрастание объема, рост энтропии для 1 моля вещества определяется по формуле:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT + R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

При смешении двух газов, находящихся при одинаковых давлении и температуре:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2},$$

где n_1 и n_2 – число молей;

V_1 и V_2 – объемы соответственно первого и второго газов.

Стандартные значения энтропий различных веществ и соединений S_{298}^0 даются в справочных таблицах. Размерность энтропии Дж/моль·К.

Для энтропии справедливо утверждение, аналогичное рассмотренному выше первому следствию закона Гесса для ΔH : изменение энтропии системы в результате химической реакции (ΔS) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ, с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов.

Второй закон термодинамики

В изолированных системах ($Q = 0$, $A = 0$, $U = \text{const}$) все самопроизвольные процессы сопровождаются ростом энтропии системы, т.е. $\Delta S > 0$. Самопроизвольный процесс заканчивается при достижении максимальной при данных условиях энтропии, т.е. при $\Delta S = 0$.

Энергия Гиббса

Движущей силой процесса, протекающего при постоянных давлении и температуре может быть либо стремление системы перейти в состояние с наименьшей энергией, т.е. выделить теплоту в окружающую среду ($\Delta H < 0$), либо стремление системы перейти в состояние с наибольшей термодинамической вероятностью, т.е. увеличить энтропию ($\Delta S > 0$).

Функцией состояния, одновременно отражающей влияние обоих упомянутых факторов ($\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$) на направление протекания химических процессов, служит **энергия Гиббса**, связанная с энтальпией и энтропией соотношением:

$$G = H - TS.$$

Для изобарно-изотермических процессов изменение энергии Гиббса равно $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Энергию Гиббса образования вещества относят к 1 молю вещества и обычно выражают в *кДж/моль*; при этом ΔG^0 образования наиболее устойчивой модификации простого вещества принимают равной нулю.

Критерием самопроизвольности протекания процесса при любых условиях является уменьшение энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). Самопроизвольный процесс протекает до тех пор, пока система не достигнет минимального значения энергии Гиббса (G_{\min}). После этого система находится в состоянии термодинамического равновесия ($\Delta G = 0$).

В состоянии равновесия состав реакционной смеси, например, в системе $A \rightleftharpoons B$ определяется концентрациями газообразных или растворенных веществ A и B . Концентрации этих веществ в условиях, когда система находится в равновесии, называются **равновесными концентрациями**. Соотношение концентраций C_B/C_A выражается константой равновесия:

$$K_C = \frac{C_B}{C_A}.$$

Если реагенты A и B газообразные, то константу равновесия можно выразить через соотношение равновесных парциальных давлений газов:

$$K_P = \frac{P_B}{P_A}$$

p_A и p_B – парциальные давления газообразных веществ A и B .

Парциальное давление – давление компонента газовой смеси, которое он имел бы при предоставлении ему объема, занимаемого всей смесью газов.

Связь между K_C и K_P устанавливается с помощью уравнения $p = CRT$.

Константа равновесия реакции дает представление о выходе продуктов реакции при заданной температуре. Так, например, если константа равновесия K_C процесса $A \rightleftharpoons B$ при температуре T равна единице ($K_C = C_B/C_A = 1$), то равновесный состав реакционной смеси характеризуется равенством концентраций

C_A и C_B т.е. процесс $A \rightarrow B$ при температуре T идет самопроизвольно до тех пор, пока концентрация вещества B не станет равной концентрации вещества A в смеси этих веществ.

Константа равновесия K_p связана со стандартной энергией Гиббса реакции простым соотношением:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p.$$

4.2 Примеры решения типовых задач

Задача 1

Рассчитать теплоту образования $CuCl_2$ по реакции: $Cu_{(T)} + Cl_{2(T)} = CuCl_{2(T)}$ при $500^\circ C$, если $\Delta H_{298}(CuCl_{2(T)}) = -205,9$ кДж/моль, а значения молярных теплоемкостей следующие:

$$C_p(Cu_{(T)}) = 22,6 + 6,28 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж/(моль} \cdot K);$$

$$C_p(Cl_2) = 36,7 + 1,05 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж/(моль} \cdot K);$$

$$C_p(CuCl_{2(T)}) = 64,5 + 50,2 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж/(моль} \cdot K);$$

Решение

Используем уравнение Кирхгофа $\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$, где

$$\Delta C_p = C_p(CuCl_2) - (C_p(Cu_{(T)}) + C_p(Cl_{2(T)})).$$

Найдем ΔC_p :

$$\Delta C_p = 64,5 + 50,2 \cdot 10^{-3} \cdot T - 22,6 - 6,28 \cdot 10^{-3} \cdot T - 36,7 + 1,05 \cdot 10^{-3} \cdot T;$$

$$\Delta C_p = 5,2 + 42,9 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

Представим ΔC_p в виде $\Delta C_p = a + bT$,

где $a = 5,2$;

$$b = 42,9 \cdot 10^{-3}.$$

Определим теплоту образования $CuCl_2$ при температуре $500^\circ C$ или $773 K$.

$$\Delta H = \Delta H_{298} + \int_{298}^T (a + bT) dT = \Delta H_{298} + a(T - 298) + \frac{b}{2} (T^2 - 298^2).$$

Подставляя числовые значения $a, b, T, \Delta H_{298}$, получим:

$$\Delta H_{773} = -205,9 \cdot 10^3 + 5,2 \cdot (773 - 298) + \frac{42,9 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (773^2 - 298^2) =$$

$$= -205,9 \cdot 10^3 + 14,1 \cdot 10^3 = -191,8 \cdot 10^3;$$

$$\Delta H_{773} = -191,8 \text{ (кДж/моль)}.$$

Задача 2

Найти значение средней молярной теплоемкости меди в интервале температур от 0° до $100^\circ C$, если выражение для величины ее истинной теплоемкости имеет вид:

$$C_p = 32,64 + 6,28 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж/моль} \cdot K.$$

Решение

Воспользуемся выражением, связывающим истинную и среднюю тепло-

емкости:

$$\bar{C}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_{p_{ист}} dT.$$

Истинную теплоемкость представим в упрощенном виде: $C_p = a + bT$, где $a = 32,64$; $b = 6,28 \cdot 10^{-3}$.

Тогда:

$$\bar{C}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} (a + bT) dT.$$

После интегрирования получаем:

$$\bar{C}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) \right] = a + \frac{b}{2}(T_2 + T_1).$$

Подставляем в полученное выражение значения a , b , T_1 , T_2 (температура в Кельвинах):

$$\bar{C}_p = 32,64 + \frac{6,28 \cdot 10^{-3}}{2} (273 + 373) = 32,64 + 2,028 = 34,67 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Ответ: 34,67 Дж/моль·К.

Задача 3

Сколько тепла необходимо для нагрева 200 г углекислого газа от температуры 27°C до температуры 227°C при:

- постоянном давлении,
- постоянном объеме.

Известно, что $C_p = 7,0 + 0,0071 \cdot T$ (кал/моль·К). Определить средние значения теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме.

Решение

Найдем среднюю теплоемкость газа в интервале температур $T_2 - T_1$

$$\bar{C}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_{p_{\text{ист}}} dT.$$

Представим истинную теплоемкость $C_{p_{\text{ист}}}$ в упрощенном виде $C_p = a + bT$, где $a = 7,0$; $b = 0,0071$.

Тогда

$$\bar{C}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} (a + bT) dT.$$

После интегрирования и упрощения получим: $\bar{C}_p = a + \frac{b}{2}(T_2 + T_1)$.

Подставляем значения a , b , T_1 , T_2 (температура в Кельвинах):

$$\bar{C}_p = 7,0 + \frac{0,0071}{2} (300 + 500) = 9,84 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}.$$

Найдем значение средней теплоемкости при постоянном объеме:

$$\begin{aligned} \bar{C}_v &= \bar{C}_p - R, \quad R = 1,987 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}; \\ \bar{C}_v &= 9,84 - 1,987 = 7,853 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}. \end{aligned}$$

Молярная масса углекислого газа $M(\text{CO}_2) = 12 + 2 \cdot 16 = 44 \text{ г/моль}$.

Найдем количество теплоты, необходимое для нагрева газа при постоянном давлении:

$$Q_p = \frac{m}{M} \bar{C}_p (T_2 - T_1);$$

$$Q_p = \frac{200}{44} \cdot 9,84 \cdot (500 - 300) = 8,9 \text{ ккал.}$$

Найдем количество теплоты, необходимое для нагрева газа при постоянном объеме:

$$Q_v = \frac{m}{M} \bar{C}_v (T_2 - T_1);$$

$$Q_v = \frac{200}{44} \cdot 7,853 \cdot (500 - 300) = 7,1 \text{ ккал.}$$

Задача 4

Тепловой эффект реакции $Fe_2O_{3(к)} + 3CO_{(г)} = 2Fe_{(к)} + 3CO_{2(г)}$ равен $\Delta_r H = -26,8 \text{ кДж}$, вычислить теплоту образования Fe_2O_3 , если

$$\Delta H_{298}^0 (CO) = -110,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0 (CO_2) = -393,5 \text{ кДж/моль.}$$

Решение

Согласно первому следствию из закона Гесса

$$\Delta_r H = [2\Delta_f H(Fe) + 3\Delta_f H(CO_2)] - [\Delta_f H(Fe_2O_3) + 3\Delta_f H(CO)].$$

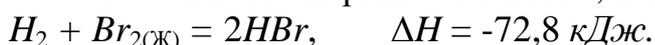
Поскольку Fe – простое вещество, теплота его образования равна нулю $\Delta_f H(Fe) = 0$. Определим $\Delta_f H(Fe_2O_3)$:

$$\Delta_r H(Fe_2O_3) = 3\Delta_f H(CO_2) - 3\Delta_f H(CO) - \Delta_r H;$$

$$\Delta H(Fe_2O_3) = 3(-393,5) - 3(-110,5) - (-26,8) = -822,2 \text{ кДж/моль.}$$

Задача 5

Рассчитать энергию связи HBr , исходя из следующих данных:



Энтальпия испарения $Br_{2(ж)}$ составляет $15,4 \text{ кДж/моль}$, энтальпия диссоциации водорода и газообразного брома соответственно равны: $432,2$ и $192,4 \text{ кДж/моль}$.

Решение

Представим исходные данные в виде системы термохимических уравнений.

$$1) H_2 + Br_{2(ж)} = 2HBr \quad \Delta_r H_1 = -72,8 \text{ кДж};$$

$$2) Br_{2(ж)} \rightarrow Br_{2(г)} \quad \Delta_r H_2 = 15,4 \text{ кДж/моль};$$

$$3) H_2 \rightarrow 2H \quad \Delta_r H_3 = 432,2 \text{ кДж/моль};$$

$$4) Br_{2(г)} \rightarrow 2Br \quad \Delta_r H_4 = 192,4 \text{ кДж/моль.}$$

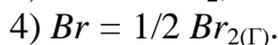
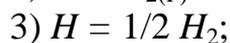
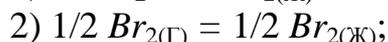
Согласно второму следствию из закона Гесса с данными уравнениями можно производить самые различные арифметические действия. Подберем коэффициенты к уравнениям таким образом, чтобы после умножения уравнений на коэффициенты, а затем сложения левых и правых частей, мы смогли получить уравнение:



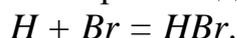
Энергия связи HBr будет определяться тепловым эффектом этого уравнения ΔH_5 .

Итак, подбираем для данных уравнений соответствующие коэффициенты:

$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. После умножения на эти коэффициенты каждого из уравнений получим:



Сложив левые и правые части и сократив одинаковые элементы, получим:



Для получения энергии связи HBr сложим тепловые эффекты всех уравнений с учетом выбранных коэффициентов:

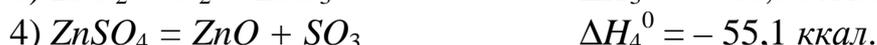
$$\Delta H_5 = \frac{1}{2} \Delta H_1 - \frac{1}{2} \Delta H_2 - \frac{1}{2} \Delta H_3 - \frac{1}{2} \Delta H_4;$$

$$\Delta H_5 = -36,4 - 7,7 - 216,1 - 96,2 = -356,4 \text{ кДж/моль};$$

Ответ: энергия связи HBr равна $-356,4 \text{ кДж/моль}$.

Задача 6

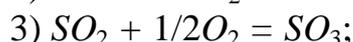
Найти теплоту образования $ZnSO_4$ из простых веществ, т.е. $Zn + S + 2O_2 = ZnSO_4$, $\Delta H^0 - ?$, если известны тепловые эффекты следующих уравнений:



Решение

Воспользуемся вторым следствием из закона Гесса. Заданные термохимические уравнения следует преобразовать так, чтобы при сложении их левых и правых частей и последующего сокращения одинаковых элементов и соединений, находящихся в левых и правых частях, можно было получить искомое уравнение.

Умножив обе части уравнения (1) на -1 , уравнения (2), (3) на $1/2$, уравнение (4) на -1 , получим:



Сложим левые и правые части уравнений. После сокращения получим искомое уравнение: $Zn + S + 2O_2 = ZnSO_4$.

Таким образом, подобранные коэффициенты $(-1, 1/2, 1/2, -1)$ для всех уравнений оказались верными.

Для определения теплового эффекта искомого уравнения сложим тепловые эффекты данных уравнений с учетом подобранных коэффициентов

$$\Delta H^0 = -\Delta H_1^0 + 1/2 \Delta H_2^0 + 1/2 \Delta H_3^0 - \Delta H_4^0.$$

Подставим значения тепловых эффектов для всех уравнений:

$$\Delta_r H^0 = -44 + 1/2(-221,8) + 1/2(-46,98) - 55,1 = -233,9 \text{ (ккал/моль)}.$$

Задача 7

Найти изменение энтропии при нагревании 2 молей толуола ($C_6H_5CH_3$) от 0 до $150^\circ C$, если удельная теплота испарения толуола $347,3 \text{ Дж/г}$, температура кипения $110^\circ C$, молярные теплоемкости жидкого и газообразного толуола соответственно равны:

$$C_{p(ж)} = 166,0 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}, \quad \text{а паров толуола}$$

$$C_{p(г)} = 33,88 + 0,557 \cdot T - 0,3424 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Решение

Весь процесс изменения энтропии при нагревании толуола от 0 до $150^\circ C$ можно разделить на этапы:

1) рост энтропии при нагреве жидкого толуола от T_1 до T_2 (до температуры кипения) $\Delta S_1 = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p(ж)}}{T} dT$;

$$2) \text{ рост энтропии при кипении толуола } \Delta S_2 = m \frac{\Delta H_{исп}}{T_{исп}}; \quad \Delta S_2 = \frac{n \cdot M \cdot \Delta H_{исп}}{\Delta \tilde{H}_{исп}},$$

где n – число молей, а M – молярная масса толуола

3) рост энтропии при нагреве газообразного толуола от температуры кипения до $150^\circ C$;

$$\Delta S_3 = n \int_{T_2}^{T_3} \frac{C_{p(г)}}{T} dT.$$

Определим каждую из составляющих изменения энтропии:

$$\Delta S_1 = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p(ж)}}{T} dT = n C_{p(ж)} \ln \frac{T_2}{T_1};$$

$$\Delta S_1 = 2 \cdot 166 \cdot \ln \frac{383}{273} = 112,4 \text{ (Дж/моль}\cdot\text{К)}.$$

Удельную теплоту испарения толуола переводим в молярную теплоту испарения, умножив на молярную массу толуола $M(C_6H_5CH_3) = 92 \text{ г/моль}$.

$$\Delta S_2 = n \frac{\Delta H_{исп} \cdot M}{T_{исп}} = 2 \cdot \frac{347,3 \cdot 92}{383} = 166,8 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$\Delta S_3 = n \int_{T_2}^{T_3} \frac{C_{p(г)}}{T} dT.$$

Упростим выражение $C_{p(г)}$ ($C_{p(г)} = a + bT - cT^2$) и подставим в формулу для расчета ΔS_3 :

$$\Delta S_3 = n \int_{T_2}^{T_3} \frac{a + bT - cT^2}{T} dT = n \int_{T_2}^{T_3} \left(\frac{a}{T} + b - cT \right) dT.$$

После интегрирования получим:

$$\Delta S_3 = n \left[a \ln \frac{T_3}{T_2} + b(T_3 - T_2) - \frac{c}{2}(T_3^2 - T_2^2) \right].$$

Подставим значения a, b, c, T_2 и T_3, n :

$$\Delta S_3 = 2 \left[33,88 \ln \frac{423}{383} + 0,557(423 - 383) - \frac{0,3424 \cdot 10^{-3}}{2} (423^2 - 383^2) \right] =$$

$$= 2 \cdot (3,36 + 22,28 - 5,52) = 40,25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Суммарное повышение энтропии при нагреве толуола от 0 до 150°C составит:

$$\Delta_r S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 112,4 + 166,8 + 40,25 = 319,45 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Задача 8

Найти изменение энтропии при смешении 100 мл кислорода и 400 мл азота при 17°C и давлении 1 атм.

Решение

Определим число молей кислорода и азота при заданных условиях

$$p \cdot V = nRT.$$

Давление 1 атм соответствует $101 \cdot 10^3 \text{ Па}$, $1 \text{ мл} = 10^{-6} \text{ м}^3$.

$$n_1(O_2) = \frac{pV_1}{RT} = \frac{101 \cdot 10^3 \cdot 100 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 290} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_2(N_2) = \frac{pV_2}{RT} = \frac{101 \cdot 10^3 \cdot 400 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 290} = 16,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

При смешении двух газов общее изменение энтропии составит:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2},$$

где V_1 – объем кислорода;

V_2 – объем азота.

$$\Delta S = 4,2 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \ln \frac{500}{100} + 16,7 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \ln \frac{500}{400} = 56 \cdot 10^{-3} + 31 \cdot 10^{-3} =$$

$$= 87 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Задача 9

Не производя вычислений, установить знак ΔS следующих процессов:

- 1) $2NH_{3(\Gamma)} \leftrightarrow N_{2(\Gamma)} + 3H_{2(\Gamma)}$;
- 2) $2NO_{(\Gamma)} + O_2 \leftrightarrow 2NO_{2(\Gamma)}$;
- 3) $2H_2S_{(\Gamma)} + 3O_{2(\Gamma)} \leftrightarrow 2H_2O_{(ж)} + 2SO_{2(\Gamma)}$.

Решение

Поскольку энтропия зависит от количества вещества, то большему числу молей газообразных веществ будет соответствовать и большая энтропия. Следовательно, в уравнении (1) энтропия будет возрастать $\Delta S > 0$. В уравнении (2) наоборот, число молей уменьшается и энтропия при протекании реакции в прямом направлении будет уменьшаться, $\Delta S < 0$. Аналогично в уравнении (3). Кроме того, поскольку энтропия жидкости всегда меньше энтропии газообразного вещества, появление в качестве продукта реакции жидкой воды заметно снизит энтропию. Таким образом, в уравнении (3) $\Delta S < 0$.

Задача 10

Вычислить стандартное изменение энергии Гиббса ΔG° при 25°C для химической реакции $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{T}) + 9/2\text{O}_2(\text{Г}) = \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{Г}) + 3\text{SO}_2(\text{Г})$ по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютных энтропий химических веществ:

$$\begin{array}{ll} \text{Sb}_2\text{S}_3: & \Delta_f H_1^0 = -160,0 \text{ кДж/моль}, \quad S_1^0 = 166 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}; \\ \text{O}_2: & \Delta_f H_2^0 = 0, \quad S_2^0 = 206,3 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}; \\ \text{Sb}_2\text{O}_3: & \Delta_f H_3^0 = -700,0 \text{ кДж/моль}, \quad S_3^0 = 123,0 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}; \\ \text{SO}_2: & \Delta_f H_4^0 = -296,9 \text{ кДж/моль}, \quad S_4^0 = 248,1 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}. \end{array}$$

Возможна ли реакция при данных условиях? Какова роль энтальпийного и энтропийного факторов? Изменится ли направление процесса, если изменить температуру?

Решение

Определим изменение энтальпии (тепловой эффект) и изменение энтропии для данной реакции. Согласно первому следствию закона Гесса:

$$\Delta_r H = \Delta H(\text{Sb}_2\text{O}_3) + 3\Delta H(\text{SO}_2) - \Delta H(\text{Sb}_2\text{S}_3) - 9/2\Delta H(\text{O}_2);$$

$$\Delta_r H = -700 + 3(-296,9) - (-160) = -1430,7 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_r S = (S_3 + 3S_4) - (S_1 + 9/2S_2);$$

$$\Delta_r S = 123 + 3 \cdot 248,1 - 166 - 9/2 \cdot 206,3 = -227,05 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Найдем изменение энергии Гиббса для данной реакции: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

$$\Delta_r G = -1430,7 - 298 \cdot (-227,05 \cdot 10^{-3}) = -1430,7 + 67,8 = -1362,2 \text{ кДж/моль}.$$

Поскольку $\Delta G < 0$, то самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении при данных условиях возможно.

Поскольку энтальпийный фактор (ΔH) значительно превосходит энтропийный ($T\Delta S$), то роль его в том, что реакция протекает самопроизвольно, решающая.

При увеличении температуры значение энтропийного фактора будет возрастать. При температуре $T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{1430}{227,05 \cdot 10^{-3}} \approx 6300 \text{ (К)}$ при равенстве энтальпийного и энтропийного факторов $\Delta G = 0$, реакция остановится, а при дальнейшем увеличении температуры реакция пойдет в обратном направлении.

Задача 11

Определить константу равновесия реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{Г}) = 2\text{NO}_2(\text{Г})$ при 400 К .

Решение

При расчете стандартного изменения энергии Гиббса ΔG_{400}^0 пренебрежем зависимостью ΔH^0 и ΔS^0 от температуры. Используя табличные данные стандартных теплот образования и энтропий обоих веществ и применяя первое следствие закона Гесса, получим:

$$\Delta_r H^0 = 2\Delta H_{238}^0(\text{NO}_2) - \Delta H_{238}^0(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 33,5 - 9,66 = 57,34 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^0 = 2S_{298}^0(\text{NO}_2) - S_{298}^0(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 240,45 - 304,3 = 176,6 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

Найдем изменение энергии Гиббса системы:

$$\Delta G^0 = \Delta H_{238}^0 - T\Delta S_{238}^0 = 57340 - 400 \cdot 176,6 = -13300 \text{ Дж}$$

Поскольку $\Delta G < 0$, то процесс в данных условиях протекает самопроизвольно.

Для определения константы равновесия K_p воспользуемся уравнением:

$$\Delta G = -RT \ln K_p \text{ или } K_p = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = e^{\frac{-13300}{8,314 \cdot 400}} = 54,7 .$$

4.3 Варианты контрольных заданий

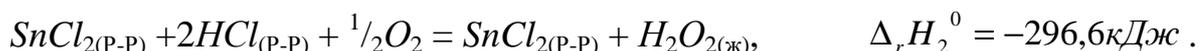
Вариант 1

1. Зависимость истинной мольной теплоемкости от температуры для сульфита серебра в интервале температур $298 \div 452$ К можно выразить уравнением:

$$C_p = 42,38 + 110,46 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}$$

Рассчитать количество тепла, необходимого для нагревания 2 молей вещества от 25 до 170°C через истинную и среднюю теплоемкости. Сравните результаты.

2. Определите энтальпию разложения H_2O_2 на воду и кислород, используя следующие данные:



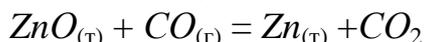
3. Сколько потребуется сжечь углерода, чтобы нагреть 1 л воды от 20 до 100°C , если ΔH^0 образования CO_2 равна минус $393,7$ кДж/моль, теплоемкость воды $C_p = 75,31$ (Дж/моль·К).

4. Найти изменение энтропии при нагревании 2 молей ацетона от 25 до 100°C , если удельная теплота испарения ацетона CH_3COCH_3 равна $514,6$ Дж/г, температура кипения равна 56°C , мольные теплоемкости жидкого ацетона

$$C_{p(\text{ж})} = 125 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}, \text{ а паров ацетона}$$

$$C_{p(\text{пар})} = 22,47 + 201,8 \cdot 10^{-3} \cdot T - 63,5 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}$$

5. Вычислить изменения энергии Гиббса при 25°C по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютных энтропий. Реакция проводится между чистыми веществами:



$$\Delta_f H_1^0(\text{ZnO}) = -348 \text{ кДж / моль}, \quad S_1^0 = 43,6 \text{ (Дж / моль} \cdot \text{К)}$$

$$\Delta_f H_2^0(\text{CO}) = -111,0 \text{ кДж / моль}, \quad S_2^0 = 197,5 \text{ (Дж / моль} \cdot \text{К)}$$

$$\Delta_f H_3^0(\text{Zn}) = 0, \quad S_3^0 = 41,7 \text{ (Дж / моль} \cdot \text{К)}$$

$$\Delta_f H_4^0(\text{CO}_2) = -394 \text{ кДж / моль}, \quad S_4^0 = 214,0 \text{ (Дж / моль} \cdot \text{К)}$$

Возможен ли самопроизвольный процесс? Изменится ли направление процесса при повышении температуры до 500°C ?

Вариант 2

1. Зависимость истинной мольной теплоемкости для алюминия выражается уравнением:

$$C_{p(\text{T})} = 20,67 + 12,39 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}$$

Рассчитать количество тепла, необходимого для нагревания 270 г алюминия от 25 до 600°C при постоянном давлении.

2. Рассчитать энтальпию образования жидкого сероуглерода CS_2 по следующим данным:



3. Сколько нужно затратить теплоты, чтобы разложить 200 г Na_2CO_3 до оксида натрия и диоксида углерода, если тепловые эффекты реакций равны:

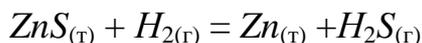


4. Определить изменение энтропии при нагревании 2 молей этанола от 25 до 100°C, если удельная теплота испарения этанола C_2H_5OH равна 863,6 Дж/г, температура кипения равна 78,3°C, мольные теплоемкости жидкого этанола

$C_{P(\text{ж})} = 111,4$ (Дж/моль·К), а паров этанола

$$C_{P(\text{пар})} = 19,07 + 212,7 \cdot 10^{-3} \cdot T - 108,6 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ (Дж/моль·К)}.$$

5. Вычислить изменения энергии Гиббса химической реакции



при 25°C по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютных энтропий. Реакция проводится между чистыми веществами:

$$\Delta_f H_1^0(ZnS) = -206 \text{ кДж/моль}, \quad S_1^0 = 57,8 \text{ (Дж/моль·К)}$$

$$\Delta_f H_2^0(H_2) = 0, \quad S_2^0 = 130,1 \text{ (Дж/моль·К)}$$

$$\Delta_f H_3^0(Zn) = 0, \quad S_3^0 = 41,7 \text{ (Дж/моль·К)}$$

$$\Delta_f H_4^0(H_2S) = -20,15 \text{ кДж/моль}, \quad S_4^0 = 205,64 \text{ (Дж/моль·К)}.$$

Возможна ли реакция в данных условиях?

Вариант 3

1. Мольная теплоемкость свинца равна:

$$C_P(Pb) = 5,77 + 2,02 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (кал/моль·К)},$$

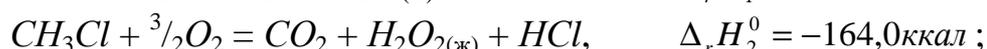
температура плавления свинца 327°C, $\Delta H(\text{плав.}) = 1,19$ ккал/моль.

К 1 кг свинца при 17°C подведено 10,6 ккал тепла. Сколько металла расплавилось? Сколько осталось в твердом состоянии?

2. Найти тепловой эффект реакции:



если тепловые эффекты следующих реакций равны:



3. Реакция образования хлористого водорода выражается уравнением:



Сколько тепла выделится при соединении 1 л хлора с водородом при нормальных условиях?

4. Рассчитать изменение энтропии при превращении 0,1 кг воды, взятой при 0°C в пар при 120°C. Удельная теплота испарения при 100°C 2,255 кДж/г;

удельная теплоемкость жидкой воды 4,184 (Дж/г·К), удельная теплоемкость пара при постоянном давлении 19,958 (Дж/г·К), теплота плавления льда равна 6018,22 Дж/моль.

5. Вычислить изменения энергии Гиббса химической реакции



при 25°C по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютным значениям энтропий. Реакция проводится между чистыми веществами:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(CO_2) &= -394 \text{ кДж / моль}, & S_1^0(CO_2) &= 214 (\text{Дж / моль} \cdot \text{К}); \\ \Delta_f H^0(H_2) &= 0, & S_2^0(H_2) &= 130,1 (\text{Дж / моль} \cdot \text{К}); \\ \Delta_f H^0(CH_4) &= -74,85 \text{ кДж / моль}, & S_3^0(CH_4) &= 186,19 (\text{Дж / моль} \cdot \text{К}); \\ \Delta_f H^0(H_2O)_{(ж)} &= -286,0 \text{ кДж / моль}, & S_4^0(H_2O)_{(ж)} &= 70,2 (\text{Дж / моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

На основании вычисленной энергии Гиббса сделайте вывод о возможности реакции. Изменится ли направление процесса реакции, если температуру увеличить до 120°C.

Вариант 4

1. Истинная атомная теплоемкость ромбической серы выражается уравнением:

$$C_p = 14,98 + 26,11 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{Дж/моль} \cdot \text{К}).$$

Определить значение средней атомной теплоемкости серы в пределах от 0 до 95,6°C при постоянных давлении и объеме.

2. Истинная удельная теплоемкость жидкого цинка выражается уравнением:

$$C_{(ж)} = 0,362 + 26,78 \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (\text{Дж/г} \cdot \text{°C}),$$

а твердого цинка

$$C_{(т)} = 0,3795 + 18,58 \cdot 10^{-6} \cdot T \quad (\text{Дж/г} \cdot \text{°C}).$$

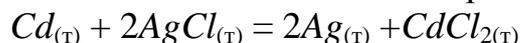
Какое количество теплоты выделится при охлаждении 300 г этого металла от 500 до 0°C, если температура плавления цинка 419°C и удельная теплота плавления 117,2 Дж/г. Рассчитать теплоемкость 1 моль твердого и расплавленного цинка при температуре плавления.

3. Найти изменение энтропии в процессе смешения 5 кг воды, взятой при 80°C, с 10 кг воды при 20°C, $C_{p(ж)} = 4,184 \text{ Дж/г} \cdot \text{К}$.

4. Вычислить изменение энтропии при нагревании 2 молей твердого брома от температуры плавления минус 7,32 до 100°C, если удельная теплота плавления равна 67,78 Дж/г, скрытая удельная теплота испарения равна 188,5 Дж/г, температура кипения равна 59°C, $C_{p(ж)} = 75,71 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, молярная теплоемкость паров брома

$$C_{p(пар)} = 37,20 + 0,71 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{Дж/моль} \cdot \text{К})$$

5. Вычислить изменение энергии Гиббса химической реакции



при 25°C по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютных энтропий. Реакция проводится между чистыми веществами:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_1^0(Cd_{т}) &= 0, & S_1^0 &= 57,76 (\text{Дж / моль} \cdot \text{К}); \\ \Delta_f H_2^0(AgCl_{т}) &= -126,8 \text{ кДж / моль}, & S_2^0 &= 96,07 (\text{Дж / моль} \cdot \text{К}); \\ \Delta_f H_3^0(Ag_{т}) &= 0, & S_3^0 &= 42,9 (\text{Дж / моль} \cdot \text{К}); \end{aligned}$$

$$\Delta_f H_4^0(CdCl_{2(T)}) = -389,0 \text{ кДж/моль}, \quad S_4^0 = 115,2 (\text{Дж/моль} \cdot \text{К}).$$

На основании вычисленной энергии Гиббса сделать вывод о возможности реакции. Возможен ли обратный процесс этой реакции? Какова роль энтальпийного и энтропийного факторов?

Вариант 5

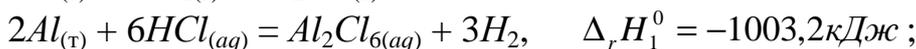
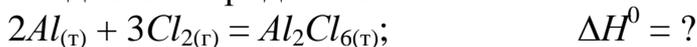
1. Какое количество теплоты поглощается при нагревании 2000 г меди от 25 до 1000°C, если истинная теплоемкость меди выражается уравнением:

$$C_p = 22,64 + 6,28 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)},$$

Рассчитать количество теплоты, которое поглотится через среднюю теплоемкость $\overline{C_p}$.

2. Определить, сколько потребуется тепла для нагревания и плавления 100 г льда от 0 до 80°C, если удельная теплота плавления льда равна 334,4 Дж/г и удельная теплоемкость воды равна 4,18 Дж/г.

3. На основании приведенных ниже данных рассчитать теплоту образования безводного хлорида алюминия:

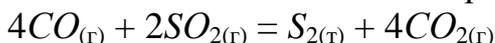


4. Рассчитать изменение энтропии при нагревании двух молей метанола от 25 до 100°C, если удельная теплота испарения CH_3OH 1100,04 Дж/г, температура кипения 64,7°C, молярные теплоемкости жидкого метанола

$$C_{p(ж)} = 81,5 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}, \quad \text{а паров метанола:}$$

$$C_{p(пар)} = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3} \cdot T - 31,04 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)},$$

5. Вычислить изменения энергии Гиббса для химической реакции



при 25°C по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютным значениям энтропий. Реакция проводится между чистыми веществами:

$$\Delta_f H_1^0(CO) = -110,5 \text{ кДж/моль}, \quad S_1^0 = 197,4 (\text{Дж/моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta_f H_2^0(SO_2) = -296,9 \text{ кДж/моль}, \quad S_2^0 = 248,1 (\text{Дж/моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta_f H_3^0(S_{2(T)}) = 0, \quad S_3^0 = 227,7 (\text{Дж/моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta_f H_4^0(CO_2) = -393,51 \text{ кДж/моль}, \quad S_4^0 = 213,6 (\text{Дж/моль} \cdot \text{К});$$

На основании вычисленной энергии Гиббса сделайте вывод о возможности реакции.

Вариант 6

1. Зависимость истинной молярной теплоемкости от температуры для сульфида серебра в интервале температур 298÷452 К можно выразить уравнением:

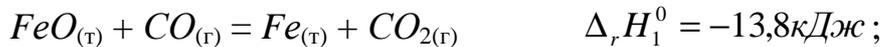
$$C_p = 42,38 + 110,46 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)},$$

Рассчитать среднюю теплоемкость в указанном интервале температур. Вычислить, сколько потребуется тепла на нагревание 24,25 г Ag_2S от 298 до 400 К.

2. Вычислить тепловой эффект реакции восстановления оксида железа (II) водородом:



пользуясь следующими данными:



3. Найти изменение энтропии при нагревании 585 г $NaCl$ от 0 до 1700°C. Температура плавления 800°C, температура кипения 1465°C, теплота плавления 30,96 кДж/моль, а теплота испарения 170,29 кДж/моль, теплоемкости твердой, жидкой и газообразной $NaCl$ соответственно равны:

$$C_{p(т)} = 45,94 + 16,32 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}$$

$$C_{p(ж)} = 66,53 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)},$$

$$C_{p(пар)} = 37,58 - 1,72 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}.$$

4. Теплота плавления льда при 0°C равна 335 Дж/г. Удельная теплоемкость воды равна 4,184 (Дж/г·К). Удельная теплоемкость льда равна 2,01 (Дж/г·К). Найти ΔG , ΔH и ΔS для процесса превращения 1 моль переохлажденной воды при минус 5°C в лед.

5. Вычислить изменение энергии Гиббса ΔG при 25°C для реакции между чистыми веществами:

$MgCO_{3(т)} = MgO_{(т)} + CO_{2(г)}$ по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютных значений энтропий химических веществ:

$$\Delta_f H_1^0 (MgCO_3) = -1096,21 \text{ кДж/моль}, \quad S_1^0 = 65,69 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}$$

$$\Delta_f H_2^0 (MgO) = -601,24 \text{ кДж/моль}, \quad S_2^0 = 26,94 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}$$

$$\Delta_f H_3^0 (CO_2) = -393,51 \text{ кДж/моль}, \quad S_3^0 = 213,69 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}$$

Можно ли назвать этот процесс самопроизвольным? Изменится ли направление процесса при повышении температуры до 500°C? Какова роль энтальпийного и энтропийного факторов?

Вариант 7

1. Истинная мольная теплоемкость водяного пара может быть выражена уравнением:

$$C_p = 28,83 + 13,14 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,435 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)},$$

Какое количество теплоты выделится при охлаждении 90 г пара от 307 до 100°C при постоянном давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (1 атм).

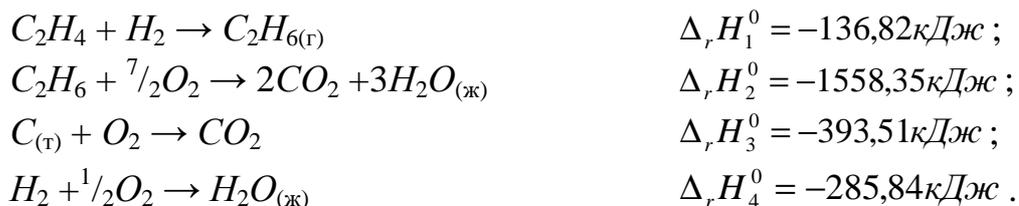
2. Найти:



$$\Delta_r H_1^0 = ?;$$



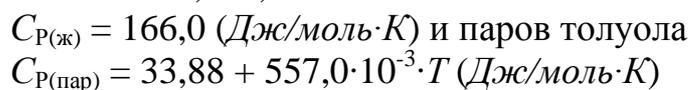
на основании следующих данных:



3. Будет ли растворяться сульфид меди в разбавленной серной кислоте, если энергия Гиббса реагирующих веществ равна:

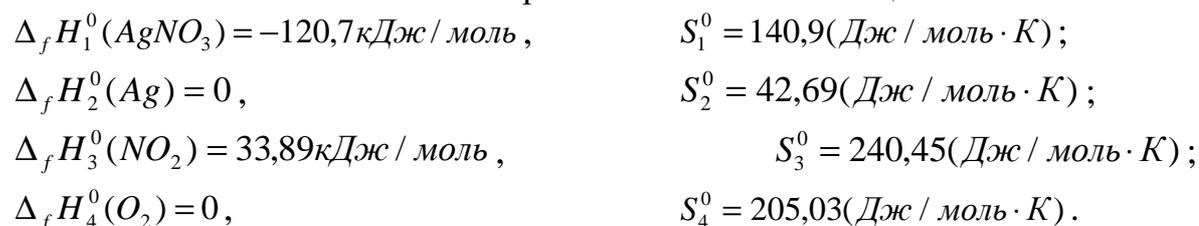


4. Найти изменение энтропии при нагревании 4 молей толуола $C_6H_5CH_3$ от 25 до 200°C, если удельная теплота испарения толуола 347,3 Дж/г, температура кипения 110,6°C, молярные теплоемкости жидкого толуола:



5. Вычислить изменение энергии Гиббса для ΔG при 25°C для реакции между чистыми веществами:

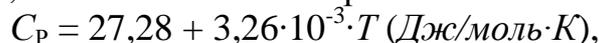
$2AgNO_{3(г)} = 2Ag_{(г)} + 2NO_2 + O_2$ по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютным значениям энтропий химических веществ:



Можно ли назвать этот процесс самопроизвольным? Изменится ли направление процесса при повышении температуры до 500°C? Какова роль энтальпийного и энтропийного факторов?

Вариант 8

1. Определить количество теплоты, которое нужно затратить для нагревания 10 г водорода при постоянном давлении и при постоянном объеме от 20 до 500°C, если истинная молярная теплоемкость равна:



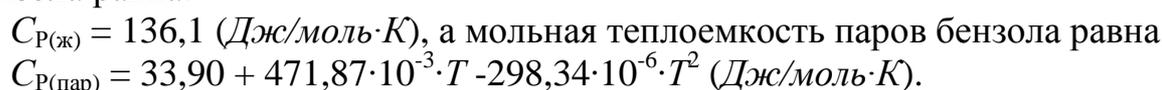
2. Вычислить тепловой эффект реакции: $C_2H_{4(г)} + H_2O = C_2H_5OH_{(г)}$.

Теплоты образования этилена, водяного пара и газообразного этанола (ΔH^0) соответственно равны 52,28, минус 241,8 и минус 235,0 кДж/моль.

3. Вычислить теплоту образования озона из молекулярного кислорода $3/2 O_2 \rightarrow O_3$, исходя из теплот реакций окисления As_2O_3 кислородом и озоном:



4. Рассчитать изменение энтропии 1 моль бензола при переходе из жидкого состояния при 25°C в пар при 100°C, если теплота испарения бензола 393,3 Дж/г, температура кипения бензола 80,2°C, молярная теплоемкость жидкого бензола равна:



5. Вычислить изменения энергии Гиббса (ΔG^0) при 25°C для реакции между чистыми веществами:



$$\Delta_f H_1^0(CO) = -110,5 \text{ кДж/моль}, \quad S_1^0 = 197,4 (\text{Дж/моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta_f H_2^0(SO_2) = -296,9 \text{ кДж/моль}, \quad S_2^0 = 248,1 (\text{Дж/моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta_f H_3^0(S_2) = 129,1 \text{ кДж/моль}, \quad S_3^0 = 227,7 (\text{Дж/моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta_f H_4^0(CO_2) = -393,51 \text{ кДж/моль}, \quad S_4^0 = 213,6 (\text{Дж/моль} \cdot \text{К}).$$

Возможен ли процесс? Можно ли изменить направление процесса, изменяя температуру? Доказать расчетом.

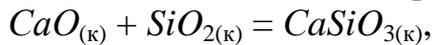
Вариант 9

1. Истинная молярная теплоемкость кислорода при постоянном давлении выражается уравнением:

$$C_p = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}.$$

Рассчитать количество тепла, необходимое для нагревания 200 г газа от температуры 27 до 227°C. Расчеты количества теплоты произвести через средние теплоемкости $\overline{C_p}$ и $\overline{C_v}$.

2. Рассчитать тепловой эффект реакции:



если стандартные энтальпии образования ($\Delta H_{обр}^0$) участвующих в реакции кристаллических веществ CaO , SiO_2 , $CaSiO_3$ соответственно равны минус 636, минус 908 и минус 1582 кДж/моль.

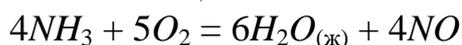
3. Как изменится энтропия при нагревании 1 моль моноклинной серы от 27 до 200°C, если удельная теплота плавления моноклинной серы 45,19 Дж/г, температура плавления 119°C, молярные теплоемкости жидкой и твердой серы соответственно равны:

$$C_{p(ж)} = 35,78 + 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)},$$

$$C_{p(т)} = 23,64 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}.$$

4. Теплота растворения NH_4NO_3 равна 26,32 кДж/моль. Сколько нитрата аммония надо растворить в 0,2 л воды, чтобы понизить температуру на 5 градусов? Удельная теплоемкость полученного раствора равна 3,77 Дж/моль.

5. Вычислить изменение энергии Гиббса (ΔG^0) при 25°C для реакции между чистыми веществами:



по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютным значениям энтропий химических веществ:

$$\Delta_f H_1^0(NH_3) = -46,19 \text{ кДж/моль}, \quad S_1^0(NH_3) = 192,50 (\text{Дж/моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta_f H_2^0(O_2) = 0, \quad S_2^0(O_2) = 205,03 (\text{Дж/моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta_f H_3^0(H_2O_{ж}) = -241,84 \text{ кДж/моль}, \quad S_3^0(H_2O) = 188,74 (\text{Дж/моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta_f H_4^0(NO) = 90,37 \text{ кДж/моль}, \quad S_4^0(NO) = 210,62 (\text{Дж/моль} \cdot \text{К}).$$

В каком направлении (прямом или обратном) наиболее вероятен процесс? Можно ли изменить его направление при повышении температуры до 500°C? Покажите расчетом. Какова роль энтропийного и энтальпийного факторов?

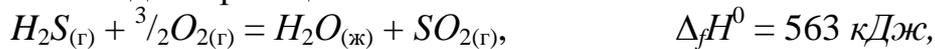
Вариант 10

1. Молярная теплоемкость кварца $SiO_{2(г)}$ выражается уравнением:

$$C_p = 46,94 + 34,31 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)},$$

Рассчитать теплоту, расходуемую на нагревание 1 кг кварца от 25 до 1100°C.

2. Исходя из реакции:



и теплот образования $\Delta_f H^0 (H_2O) = -286 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f H^0 (SO_2) = -297 \text{ кДж/моль}$, вычислить теплоту образования сероводорода.

3. Вычислить теплоту образования пропана C_3H_8 , если известно, что при сгорании 11 г его выделяется 552 кДж и

$$\Delta_f H^0 (CO_2) = -393,0 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta_f H^0 (H_2O_{(ж)}) = -285 \text{ кДж/моль}.$$

4. Вычислить возрастание энтропии 320 г Br_2 , взятого при температуре плавления минус 7,32°C, при переходе его из твердого состояния в пар при температуре кипения 61,55°C. Удельная теплоемкость жидкого брома $C_{p(ж)} = 0,4477 \text{ (Дж/г} \cdot \text{K)}$, теплота плавления 62,72 Дж/г, теплота испарения 182,8 Дж/г.

5. Вычислить стандартное изменение энергии Гиббса (ΔG^0_{298K}) для реакции между чистыми веществами: $2NaHCO_{3(г)} = Na_2CO_{3(г)} + H_2O_{(г)} + CO_{2(г)}$ по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютных энтропий химических веществ:

$$NaHCO_3 \quad \Delta_f H_1^0 = -947,4 \text{ кДж / моль}, \quad S_1^0 = 102,1 \text{ (Дж / моль} \cdot \text{K)};$$

$$Na_2CO_3 \quad \Delta_f H_2^0 = -1129,0 \text{ кДж / моль}, \quad S_2^0 = 136,0 \text{ (Дж / моль} \cdot \text{K)};$$

$$H_2O_{(г)} \quad \Delta_f H_3^0 = -241,84 \text{ кДж / моль}, \quad S_3^0 = 188,74 \text{ (Дж / моль} \cdot \text{K)};$$

$$CO_2 \quad \Delta_f H_4^0 = -394,0 \text{ кДж / моль}, \quad S_4^0 = 214,0 \text{ (Дж / моль} \cdot \text{K)}.$$

В каком направлении (прямом или обратном) наиболее вероятен процесс? Можно ли изменить его направление при повышении температуры до 200°C? Какова роль энтропийного и энтальпийного факторов?

Вариант 11

1. Истинная удельная теплоемкость твердой меди может быть рассчитана по уравнению: $C_p = 0,3563 + 9,88 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}$.

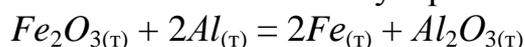
Медь плавится при 1065°C, теплота плавления равна 179,9 Дж/г. К 1 кг меди, взятому при 15°C, подвели 541,2 кДж тепла. Какое количество меди расплавилось?

2. Вычислить тепловой эффект реакции: $3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$, исходя из тепловых эффектов следующих реакций:

$$4MnO_2 = 2Mn_2O_3 + O_2, \quad \Delta_r H_1^0 = -212,55 \text{ кДж};$$

$$6Mn_2O_3 = 4Mn_3O_4 + O_2, \quad \Delta_r H_2^0 = -156,94 \text{ кДж}.$$

3. Восстановление полутораоксида железа алюминием идет по уравнению:

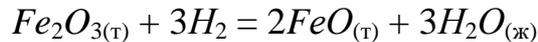


При восстановлении 48 г Fe_2O_3 выделяется 249,2 кДж тепла. Вычислить теплоту реакции и теплоту образования Fe_2O_3 , если $\Delta_f H^0 (Al_2O_3) = -1646 \text{ кДж/моль}$.

4. Рассчитать изменение энтропии при превращении 200 г воды в пар и нагревании ее от 0°C до 150°C. Удельная теплота плавления льда при 0°C 334,72 Дж/г, удельная теплота испарения воды при 100°C равна 2,255 кДж/г, удельная теплоемкость жидкой воды 4,184 (Дж/г·K), удельная теплоемкость водяного пара выражается:

$$C_{p(\text{пар})} = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,33 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}.$$

5. Вычислить стандартное изменение свободной энергии Гиббса для реакции:



по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютным значениям энтропий химических веществ:

$$\Delta_f H_1^0(Fe_2O_3) = -821,32 \text{ (кДж/моль)}, \quad S_1^0 = 89,9 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)};$$

$$\Delta_f H_2^0(Fe) = 0, \quad S_2^0 = 27,15 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)};$$

$$\Delta_f H_3^0(H_2) = 0, \quad S_3^0 = 130,6 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)};$$

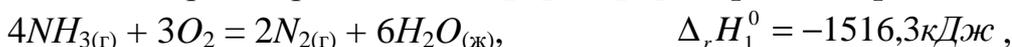
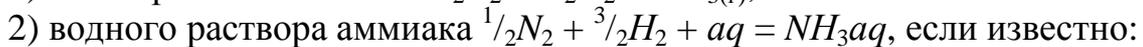
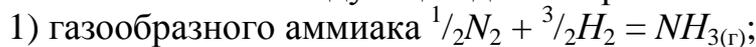
$$\Delta_f H_4^0(H_2O_{(\text{ж})}) = -285,84 \text{ (кДж/моль)}, \quad S_4^0 = 69,86 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}$$

Протекает ли эта реакция самопроизвольно при 25°C?

Вариант 12

1. Смешано 4,03 г водорода и 32 г кислорода. Их удельные теплоемкости $C_p(H_2) = 14,3$ (Дж/г·K), $C_p(O_2) = 0,913$ (Дж/г·K). Определите потерю тепла при охлаждении смеси на 20°C при постоянном объеме. Для обоих газов $\gamma = 1,4$.

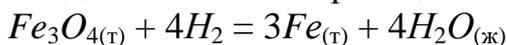
2. На основании следующих данных рассчитать теплоты образования:



3. Как изменится энтропия при нагревании 1 моль NaCl от 25°C до 800°C, если температура его плавления 800°C, удельная теплота плавления 516,7 Дж/г, мольная теплоемкость $C_p = 45,96 + 16,32 \cdot 10^{-3} \cdot T$ (Дж/моль·K)?

4. Рассчитайте теплоту гидратации безводного сульфата магния, если теплота растворения моля $MgSO_4$ в 400 молях воды равна 84,94 кДж/моль, а при растворении 38,1 г $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ в 7208 г H_2O поглощается 70 Дж теплоты.

5. Вычислить стандартное изменение свободной энергии Гиббса (ΔG^0) при 25°C для химической реакции:



по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютных энтропий химических веществ:

$$\Delta_f H_1^0(Fe_3O_4) = -1117,71 \text{ кДж/моль}, \quad S_1^0 = 151,46 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta_f H_2^0(Fe) = 0, \quad S_2^0 = 27,15 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta_f H_3^0(H_2) = 0, \quad S_3^0 = 130,6 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta_f H_4^0(H_2O_{(\text{ж})}) = -286,0 \text{ кДж/моль}, \quad S_4^0 = 69,96 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}.$$

В каком направлении (прямом или обратном) наиболее вероятен процесс? Можно ли изменить направление процесса при повышении температуры до 700°C. Какова роль энтропийного и энтальпийного факторов?

Вариант 13

1. Определить удельную теплоемкость хрома, молибдена и вольфрама, если атомная теплоемкость равна $6,3(\text{кал/моль}\cdot\text{K})$. Имеет ли место закономерность (сформулируйте)?

2. Какое количество теплоты поглощается при нагревании 2 кг меди от 25 до температуры плавления 1065°C, если мольная теплоемкость выражается уравнением: $C_p(T) = 22,64 + 6,28 \cdot 10^{-3} \cdot T$ (Дж/моль·K), а теплота плавления 179,9 Дж/г.

3. Вычислить теплоту образования оксида цинка при 327°C, если $\Delta_f H_{298}^0(\text{ZnO}) = -349,0$ кДж/моль. Мольные теплоемкости $\text{ZnO}_{(т)}$, $\text{Zn}_{(т)}$ и O_2 выражаются уравнениями:

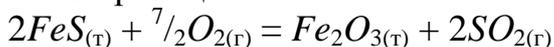
$$C_p(\text{ZnO}) = 48,99 + 5,10 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль}\cdot\text{K)},$$

$$C_p(\text{Zn}) = 22,38 + 10,04 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль}\cdot\text{K)},$$

$$C_p(\text{O}_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль}\cdot\text{K)},$$

4. Определить изменение энтропии при нагревании 117 г хлорида натрия от 20 до 900°C, если известно, что мольная теплоемкость твердого хлорида натрия составляет: $C_{p(т)} = 45,94 + 16,32 \cdot 10^{-3} \cdot T$ (Дж/моль·K) и для жидкого соединения: $C_{p(ж)} = 66,53$ (Дж/моль·K), теплота плавления 31,0 кДж/моль, температура плавления 800°C.

5. Вычислить стандартное изменение энергии Гиббса ΔG^0 при 25°C для химической реакции



по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютным значениям энтропий химических веществ.

$$\Delta_f H_1^0(\text{FeS}) = -95,4 \text{ кДж / моль}, \quad S_1^0 = 67,36 \text{ (Дж / моль}\cdot\text{K)},$$

$$\Delta_f H_2^0(\text{O}_2) = 0, \quad S_2^0 = 205,03 \text{ (Дж / моль}\cdot\text{K)},$$

$$\Delta_f H_3^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -821,32 \text{ кДж / моль}, \quad S_3^0 = 89,96 \text{ (Дж / моль}\cdot\text{K)},$$

$$\Delta_f H_4^0(\text{SO}_2) = -296,9 \text{ кДж / моль}, \quad S_4^0 = 284,1 \text{ (Дж / моль}\cdot\text{K)}.$$

Определите направление процесса. Какова роль энтропийного и энтальпийного факторов? Изменится ли направление процесса при повышении температуры до 200°C? Докажите расчетом.

Вариант 14

1. Средняя мольная теплоемкость твердого едкого натра в интервале температур 298 ÷ 595 К составляет 80,32 (Дж/моль·K), а жидкого едкого натра в интервале температур 595 ÷ 900 К составляет 85,35 (Дж/моль·K). Определить количество теплоты, поглощенное при изобарном нагревании 1 кг едкого натра от 298 до 700 К, если теплота плавления равна 8363 Дж/моль и температура плавления 595 К.

2. Будет ли растворяться BaSO_4 в разбавленной HCl , если величины энергии Гиббса реагирующих веществ равны:

$$\Delta_f G^0(\text{BaSO}_4, \text{T}) = -1353,1 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta_f G^0(\text{HCl}, \text{aq}) = -131,3 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f G^0(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{aq}) = -742,5 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta_f G^0(\text{BaCl}_2, \text{aq}) = -906,2 \text{ кДж/моль}.$$

3. Как изменится энтропия при нагревании 1 моля хлорида натрия NaCl , от 25°C до 1073 K , если температура плавления NaCl 800°C , удельная теплота плавления $516,7 \text{ Дж/г}$, молярная теплоемкость

$$C_p(\text{T}) = 45,96 + 16,32 \cdot 10^{-2} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}.$$

4. Вычислить стандартное изменение энергии Гиббса ΔG^0 при 25°C для химической реакции $2\text{PbS}_{(\text{T})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{PbO}_{(\text{T})} + 2\text{SO}_2$ по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютных энтропий химических веществ.

$$\Delta_f H_1^0(\text{PbS}) = -94,28 \text{ кДж/моль}, \quad S_1^0 = 91,20 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta_f H_2^0(\text{H}_2) = 0, \quad S_2^0 = 205,83 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta_f H_3^0(\text{PbO}) = -85,86 \text{ кДж/моль}, \quad S_3^0 = 64,9 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta_f H_4^0(\text{SO}_2) = -296,9 \text{ кДж/моль}, \quad S_4^0 = 248,1 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}.$$

Определите направление процесса. Какова роль энтропийного и энтальпийного факторов? Изменится ли направление процесса при повышении температуры до 350°C ? Докажите расчетом.

5. В чем больше запас химической энергии: в 1000 атомах водорода или 500 молекулах его? Объясните причины различия в запасе энергии, или они равны?

Вариант 15

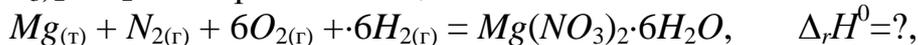
1. Определить количество теплоты, поглощаемое при нагревании 1 кг $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /корунд/ от 298 до 1000 K , если его молярная теплоемкость в интервале температур $298 \div 1000 \text{ K}$ выражается уравнением:

$$C_p = 115,0 + 128,9 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}.$$

2. Какое количество теплоты выделится при превращении 1 кг красного фосфора в черный, если при сгорании красного и черного фосфора образуется P_2O_5 и выделится, соответственно, тепло:

$$\Delta H^0(P_{\text{красн.}}) = -18,41 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta H^0(P_{\text{черн.}}) = -43,2 \text{ кДж/моль}.$$

3. Определить теплоту образования гексагидрата нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из простых веществ



если известны следующие данные:

$$1) \text{Mg}_{(\text{T})} + 2\text{H}^+ \text{aq} + \text{aq} = \text{Mg}^{2+} \text{aq} + \text{H}_{2(\text{r})}, \quad \Delta_r H_1^0 = -465,8 \text{ кДж},$$

$$2) \text{H}_{2(\text{r})} + \text{N}_{2(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} + \text{aq} = 2\text{H}^+ \text{aq} + 2\text{NO}_3^- \text{aq}, \quad \Delta_r H_2^0 = -409,4 \text{ кДж},$$

$$3) \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{T})} + \text{aq} = \text{Mg}^{2+} \text{aq} + 2\text{NO}_3^- \text{aq} + 6\text{H}_2\text{O}, \quad \Delta_r H_3^0 = -21,3 \text{ кДж},$$

$$4) \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}, \quad \Delta_r H_4^0 = -285,8 \text{ кДж}.$$

4. Определить изменение энтропии при нагревании 117 г хлорида натрия от 20 до 900°C , если известно, что молярная теплоемкость твердого хлорида натрия составляет: $C_{p(\text{T})} = 45,94 + 16,32 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}$, а для жидкого соединения $C_{p(\text{ж})} = 66,53 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}$, теплота плавления $31,0 \text{ кДж/моль}$, температура плавления 800°C .

5. Вычислить стандартное изменение свободной энергии Гиббса (ΔG^0) при 25°C для химической реакции: $GeCl_4 + 4NH_3 = Ge_3N_4 + 12HCl$ по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютным значениям энтропий химических веществ:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_1^0(Ge_3N_4) &= -15,6 \text{ ккал / моль}, & S_1^0 &= 40,0 \text{ (кал / моль} \cdot K), \\ \Delta_f H_2^0(HCl) &= -22,0 \text{ ккал / моль}, & S_2^0 &= 44,62 \text{ (кал / моль} \cdot K), \\ \Delta_f H_3^0(NH_3) &= -11,04 \text{ ккал / моль}, & S_3^0 &= 46,01 \text{ (кал / моль} \cdot K), \\ \Delta_f H_4^0(GeCl_4) &= -136,0 \text{ ккал / моль}, & S_4^0 &= 60,0 \text{ (кал / моль} \cdot K). \end{aligned}$$

Какова роль энтропийного и энтальпийного факторов?

Вариант 16

1. Определить количество теплоты, необходимое для нагревания 56 г азота в пределах температур от 400 до 500°C, если:

$$C_p = 27,87 + 4,2 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж / моль} \cdot K).$$

2. Рассчитать теплоту образования безводной соли $CuCl_{2(т)}$ из простых веществ: $Cu_{(т)} + Cl_2 = CuCl_{2(т)}$, пользуясь следующими данными:

$$\begin{aligned} CuO_{(т)} + 2HCl_{aq} &= CuCl_{2aq} + H_2O_{(ж)}, & \Delta_r H_1^0 &= -46,36 \text{ кДж}, \\ Cu_{(т)} + \frac{1}{2}O_2 &= CuO_{(т)}; & \Delta_r H_2^0 &= -155,2 \text{ кДж}, \\ H_{2(г)} + Cl_{2(г)} &= 2HCl_{aq}, & \Delta_r H_3^0 &= -328,9 \text{ кДж}, \\ H_{2(г)} + \frac{1}{2}O_2 &= H_2O_{(ж)}, & \Delta_r H_4^0 &= -285,8 \text{ кДж}, \\ CuCl_{2aq} &= CuCl_{2(т)} + aq, & \Delta_r H_5^0 &= 28,86 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

3. Найти изменение энтропии при превращении 10 г льда H_2O в пар при изменении температуры от 0 до 150°C и давлении 1 атм, если скрытая удельная теплота плавления 334,72 Дж/г; скрытая удельная теплота парообразования воды $2,255 \cdot 10^3$ (Дж/г); мольная теплоемкость пара:

$$C_{p(пар)} = 30,13 + 11,30 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж / моль} \cdot K) \text{ и } C_{p(ж)} = 75,3 \text{ (Дж / моль} \cdot K).$$

4. Теплота растворения $NaOH$ в воде равна 41,6 кДж/моль. Какое количество теплоты выделится при растворении в воде 225 г $NaOH$?

5. Вычислить стандартное изменение свободной энергии Гиббса (ΔG^0) при 25°C для химической реакции: $Mn_3O_{4(т)} + 4H_2 = 3Mn_{(т)} + 4H_2O_{(ж)}$ по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютным значениям энтропий химических веществ:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_1^0(Mn_3O_4) &= -1386,58 \text{ кДж / моль}, & S_1^0 &= 148,53 \text{ (Дж / моль} \cdot K), \\ \Delta_f H_2^0(CO_2) &= -393,51 \text{ кДж / моль}, & S_2^0 &= 130,6 \text{ (Дж / моль} \cdot K), \\ \Delta_f H_3^0(Mn) &= 0, & S_3^0 &= 31,76 \text{ (Дж / моль} \cdot K), \\ \Delta_f H_4^0(H_2O_{(ж)}) &= -285,84 \text{ кДж / моль}, & S_4^0 &= 89,96 \text{ (Дж / моль} \cdot K). \end{aligned}$$

Возможна ли данная реакция? Какова роль энтропийного и энтальпийного факторов? Изменится ли направление процесса, если повысить температуру до 400 или 500°C? Подтвердите расчетом.

Вариант 17

1. Истинная молярная теплоемкость оксида кальция выражается уравнением: $C_p(\text{CaO}) = 48,83 + 4,519 \cdot 10^{-3} \cdot T$ (Дж/моль·К). Определить количество теплоты, необходимое для нагревания 10 кг CaO от 0 до 900°C через значения истинной теплоемкости.

2. Рассчитать теплоту образования AgCl из простых веществ: $\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{AgCl}$, пользуясь следующими данными:



3. Теплота образования HF составляет $\Delta_f H^0(\text{HF}) = -268$ кДж/моль. Вычислить энергию связи H – F, если известно, что энергия связи молекул H₂ и F₂ составляет соответственно минус 436 и минус 150 кДж/моль.

4. Найти изменение энтропии при нагревании 2 моль кадмия от 25 до 727°C, если температура плавления кадмия 321°C, скрытая теплота плавления 6109 Дж/моль) и

$$C_{p(\text{ж})} = 29,83 \text{ (Дж/моль·К)}, \quad C_{p(\text{т})} = 22,22 + 12,30 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль·К)}$$

5. Вычислить стандартное изменение свободной энергии Гиббса ($\Delta_r G^0$) при 25°C для химической реакции: $3\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{т}) + 8\text{Al}(\text{т}) = 4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т}) + 9\text{Mn}(\text{т})$ по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютным значениям энтропий химических веществ:

$$\Delta_f H_1^0(\text{Mn}_3\text{O}_4) = -1386,0 \text{ кДж/моль}, \quad S_1^0 = 148,53 \text{ (Дж / моль · К)};$$

$$\Delta_f H_2^0(\text{Al}) = 0, \quad S_2^0 = 28,31 \text{ (Дж / моль · К)};$$

$$\Delta_f H_3^0(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1675,0 \text{ кДж/моль}, \quad S_3^0 = 50,94 \text{ (Дж / моль · К)};$$

$$\Delta_f H_4^0(\text{Mn}) = 0, \quad S_4^0 = 34,76 \text{ (Дж / моль · К)}.$$

Возможна ли данная реакция? Какова роль энтропийного и энтальпийного факторов? Изменится ли направление процесса, если повысить температуру? Подтвердите расчетом.

Вариант 18

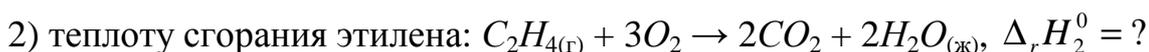
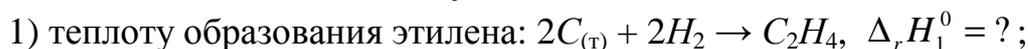
1. Истинная молярная теплоемкость железа выражается уравнением:

$$C_p = 19,25 + 21,0 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль·К)}.$$

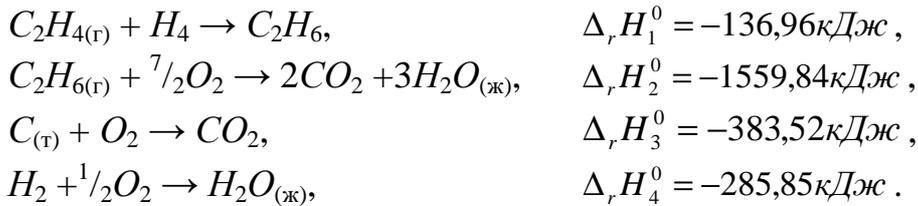
Определить количество теплоты, необходимое для нагревания 100 г железа от 25 до 300°C через значения истинной и средней теплоемкости. Сравните результаты и объясните их.

2. Теплота образования HBr составляет $\Delta_f H^0(\text{HBr}) = -35,98$ кДж/моль. Вычислите энергию связи H – Br, если известно, что энергия связи молекул H₂ и Br₂ составляет соответственно минус 436 и минус 192,9 кДж/моль.

3. Найти на основании следующих данных:

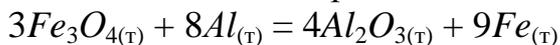


если известны тепловые эффекты следующих реакций:



4. Рассчитать изменение энтропии 1 моль твердого бензола C_6H_6 , взятого при температуре плавления $5,5^\circ\text{C}$ при нагреве и переводе его в пар при 100°C , если температура кипения бензола $80,2^\circ\text{C}$, теплота плавления бензола $\Delta H^0 = 125,52$ (Дж/г·К), мольная теплоемкость жидкого бензола равна $C_{P(ж)} = 136,1$ (Дж/моль·К), теплота парообразования $\Delta H_{\text{испар}} = 392,94$ Дж/г, а мольная теплоемкость паров бензола: $C_{P(\text{пар})} = 33,90 + 471,87 \cdot 10^{-3} \cdot T$ (Дж/моль·К)

5. Вычислить стандартное изменение свободной энергии Гиббса ($\Delta_r G^0$) при 25°C для химической реакции:



по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютным значениям энтропий химических веществ:

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H_1^0(Fe_3O_4) &= -1117,71 \text{ кДж / моль}, & S_1^0 &= 151,46 \text{ (Дж / моль} \cdot \text{К)}, \\
 \Delta_f H_2^0(Al) &= 0, & S_2^0 &= 28,31 \text{ (Дж / моль} \cdot \text{К)}, \\
 \Delta_f H_3^0(Al_2O_3) &= -1675,0 \text{ кДж / моль}, & S_3^0 &= 50,94 \text{ (Дж / моль} \cdot \text{К)}, \\
 \Delta_f H_4^0(Fe) &= 0, & S_4^0 &= 27,15 \text{ (Дж / моль} \cdot \text{К)}.
 \end{aligned}$$

Возможна ли данная реакция?

Вариант 19

1. Какое количество теплоты поглощается при нагревании 2 кг меди от 25 до температуры плавления 1065°C , если мольная теплоемкость выражается уравнением:

$$C_p(T) = 22,64 + 6,28 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}, \text{ а теплота плавления } 179,9 \text{ Дж/г.}$$

2. Теплота образования HCl составляет $\Delta_f H^0(HCl) = -92,3$ кДж/моль. Вычислить энергию связи $H - Cl$, если известно, что энергия связи молекул H_2 и Cl_2 составляет соответственно минус 436 и минус 242,3 кДж/моль.

3. Теплоты растворения $MgSO_4$, $MgSO_4 \cdot H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ соответственно равны минус 84,85, минус 55,64 и 15,9 кДж/моль. Какова теплота гидратации при переходе:

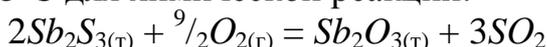
- 1) $MgSO_4$ в $MgSO_4 \cdot H_2O$?
- 2) $MgSO_4 \cdot H_2O$ в $MgSO_4 \cdot 7H_2O$?

4. Рассчитать изменение энтропии этанола при переходе из жидкого состояния при 25°C и давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ в пар при температуре кипения 78°C и давлении $0,0607 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$. Мольная теплота испарения этанола $40,79$ кДж/моль, удельная теплоемкость этанола:

$$C_{P(ж)} = 2,257 + 7,104 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}.$$

В каком процессе изменения энтропии максимально?

5. Вычислить стандартное изменение свободной энергии Гиббса ($\Delta_r G^0$) при 25°C для химической реакции:



по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютным значениям энтропий химических веществ.

$$\begin{aligned} \Delta_f H_1^0(Sb_2O_3) &= -160,0 \text{ кДж / моль}, & S_1^0 &= 166,6 (\text{Дж / моль} \cdot \text{K}), \\ \Delta_f H_2^0(O_2) &= 0, & S_2^0 &= 206,03 (\text{Дж / моль} \cdot \text{K}), \\ \Delta_f H_3^0(Sb_2O_3) &= -700,0 \text{ кДж / моль}, & S_3^0 &= 123,0 (\text{Дж / моль} \cdot \text{K}), \\ \Delta_f H_4^0(SO_2) &= -296,9 \text{ кДж / моль}, & S_4^0 &= 248,1 (\text{Дж / моль} \cdot \text{K}). \end{aligned}$$

Какова роль энтропийного и энтальпийного факторов? Изменится ли направление процесса, если повысить температуру? Подтвердите расчетом.

Вариант 20

1. Истинная удельная теплоемкость твердой меди может быть рассчитана по уравнению: $C_p = 0,3563 + 9,88 \cdot 10^{-5} \cdot T$ (Дж/моль·К). Медь плавится при 1065°C, теплота плавления равна 179,9 Дж/г. К 1 кг меди, взятому при 15°C подвели 541,2 кДж тепла. Какое количество меди расплавилось?

2. Исходя из теплот диссоциации H_2 и O_2 , равных соответственно 436 и 498 кДж/моль, и теплоты образования $\Delta H^0(H_2O_{(ж)}) = -286,2$ кДж/моль вычислить атомарную теплоту образования воды и среднюю энергию связи $H - O$.

3. Проверить правило Дюлонга-Пти для меди, цинка и кадмия при 17°C. Даны истинные теплоемкости при постоянном давлении:

$$C_p(Cu) = 0,3849 + 8,891 \cdot 10^{-5} \cdot T \text{ (Дж/г} \cdot \text{град)},$$

$$C_p(Zn) = 0,3795 + 18,58 \cdot 10^{-6} \cdot T \text{ (Дж/г} \cdot \text{град)},$$

$$C_p(Cd) = 0,2285 + 9,904 \cdot 10^{-5} \cdot T \text{ (Дж/г} \cdot \text{град)}.$$

4. Смешаны 0,002 м³ гелия и 0,002 м³ аргона при 27°C и одинаковом давлении 1,013·10⁵ Н/м². После изотермного смешения полученная газовая смесь нагрета до 327°C при постоянном объеме. Вычислить общее возрастание энтропии, учитывая, что мольная теплоемкость обоих газов одинакова и равна: $C_{v(\text{газ})} = 12,55$ (Дж/моль·К).

5. Вычислить стандартное изменения энергии Гиббса для ($\Delta_r G^0$) при 25°C для химической реакции:



по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютных энтропий химических веществ:

$$\Delta_f H_1^0(Ba(NO_3)_2) = -991,6 \text{ кДж / моль}, \quad S_1^0 = 213,7 (\text{Дж / моль} \cdot \text{K}),$$

$$\Delta_f H_2^0(BaO) = -556,6 \text{ кДж / моль}, \quad S_2^0 = 70,3 (\text{Дж / моль} \cdot \text{K}),$$

$$\Delta_f H_3^0(NO_2) = 33,89 \text{ кДж / моль}, \quad S_3^0 = 240,45 (\text{Дж / моль} \cdot \text{K}),$$

$$\Delta_f H_4^0(O_2) = 0, \quad S_4^0 = 205,03 (\text{Дж / моль} \cdot \text{K}).$$

Возможна ли данная реакция? Какова роль энтропийного и энтальпийного факторов? Изменится ли направление процесса, если увеличить температуру? Подтвердите расчетом.

Вариант 21

1. Истинная удельная теплоемкость свинца выражается уравнением:

$$C_{p(T)} = 22,93 + 8,7 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)},$$

Температура плавления свинца 326°C . Какое количество теплоты необходимо подвести, чтобы расплавить 1 кг металла, взятого при 17°C , если теплота плавления равна $4,78\text{ кДж/моль}$.

2. Вычислить теплоту образования пропана C_3H_8 , если известно, что при сгорании 11 г его выделяется 552 кДж и

$$\Delta_f H^0(\text{CO}_2) = -393,0\text{ кДж/моль}, \quad \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285,8\text{ кДж/моль}.$$

3. Вычислить теплоту образования SiO_2 при 550°C , если

$$\Delta_f H^0_{298}(\text{SiO}_2) = -859,3\text{ кДж/моль}.$$

Мольные теплоемкости веществ выражаются уравнением:

$$C_p(\text{Si}) = 24,02 + 2,58 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)},$$

$$C_p(\text{O}_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)},$$

$$C_p(\text{SiO}_2) = 46,94 + 34,31 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}.$$

4. Среднее значение мольной теплоемкости CO_2 при постоянном давлении выражается уравнением:

$$\overline{C_p} = 43,26 + 5,732 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}.$$

Найти значение истинной мольной теплоемкости при постоянном давлении и при 0°C .

5. Вычислить стандартное изменение энергии Гиббса ($\Delta_r G^0$) при 25°C для химической реакции: $\text{CS}_{2(\text{г})} + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$

по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютным значениям энтропий химических веществ:

$$\Delta_f H^0_1(\text{CS}_2) = 115,3\text{ кДж/моль}, \quad S^0_1 = 237,8 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta_f H^0_2(\text{O}_2) = 0, \quad S^0_2 = 205,03 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta_f H^0_3(\text{CO}_2) = -393,56\text{ кДж/моль}, \quad S^0_3 = 273,6 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta_f H^0_4(\text{SO}_2) = -296,9\text{ кДж/моль}, \quad S^0_4 = 248,1 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}.$$

Возможна ли данная реакция? Какова роль энтропийного и энтальпийного факторов? Можно ли изменить направление процесса?

Вариант 22

1. Для определения теплоты образования оксида цинка $3,25\text{ г}$ цинка было сожжено в калориметрической бомбе, причем выделилось $17,45\text{ кДж}$ тепла. Рассчитать энтальпию образования оксида цинка.

2. Истинная теплоемкость глинозема Al_2O_3 в интервале температур $298 \div 1700\text{ K}$ выражается уравнением: $C_p = 24,60 + 6,00 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7,0 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}$.

Вычислить среднюю теплоемкость в этом интервале температур.

3. Теплота растворения BaCl_2 равна минус $8,66\text{ кДж/моль}$, а теплота гидратации этой соли при переходе в $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ равна минус $29,16\text{ кДж/моль}$. Какова теплота растворения $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

4. Найти изменение энтропии при нагревании 585 г NaCl от 0 до 1700°C . Температура плавления 800°C , температура кипения 1465°C , теплота плавления $30,96\text{ кДж/моль}$, а теплота испарения при температуре кипения $170,29\text{ кДж/моль}$. Теплоемкости твердого, жидкого и газообразного NaCl соответственно равны:

$$C_{p(\text{г})} = 45,94 + 16,32 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)},$$

$$C_{p(\text{ж})} = 66,53(\text{Дж/моль}\cdot\text{К}),$$

$$C_{p(\text{газ})} = 37,58 - 1,72\cdot 10^5\cdot T^2(\text{Дж/моль}\cdot\text{К}).$$

5. Вычислить стандартное изменение энергии Гиббса (ΔG^0) при 25°C для химической реакции: $ZnO + CO = Zn + CO_2$ на основании следующих данных:

$$\Delta_f H_1^0 \langle ZnO \rangle = -347,98 \text{ кДж / моль}, \quad S_1^0 = 43,932 (\text{Дж / моль}\cdot\text{К}),$$

$$\Delta_f H_2^0 (CO) = -110,525 \text{ кДж / моль}, \quad S_2^0 = 197,907 (\text{Дж / моль}\cdot\text{К}),$$

$$\Delta_f H_3^0 (CO_2) = -393,52 \text{ кДж / моль}, \quad S_3^0 = 213,64 (\text{Дж / моль}\cdot\text{К}),$$

$$\Delta_f H_4^0 (Zn) = 0, \quad S_4^0 = 41,63 (\text{Дж / моль}\cdot\text{К}).$$

Возможна ли данная реакция? Какова роль энтропийного и энтальпийного факторов? Можно ли изменить направление процесса?

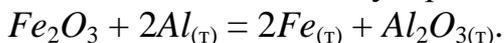
Вариант 23

1. Найти значение средней мольной теплоемкости C_p в интервале температур от 0 до 100°C, если выражение для величины ее истинной теплоемкости имеет вид: $C_p = 22,64 + 6,28\cdot 10^{-3}\cdot T$ (Дж/моль·К).

2. Определить на основании следующих уравнений теплоту образования карбида вольфрама WC при 25°C на основании следующих данных:



3. Восстановление полтораоксида железа алюминием идет по уравнению:



При восстановлении 48 г Fe_2O_3 выделяется 249,2 кДж тепла. Вычислить теплоту реакции и теплоту образования Fe_2O_3 , если $\Delta_f H^0(Al_2O_3) = -1646,7$ кДж/моль.

4. Рассчитать изменение энтропии 1 моль твердого бензола C_6H_6 , взятого при температуре плавления 5,5°C, при нагревании и превращении в пар при 100°C, если температура кипения бензола 80,2°C, теплота плавления бензола $\Delta H^0 = 125,52$ Дж/г·К, теплота парообразования $\Delta H_{испар} = 392,94$ Дж/г, а мольная теплоемкость паров бензола: $C_{p(\text{пар})} = 33,90 + 471,87\cdot 10^{-3}\cdot T$ (Дж/моль·К).

5. Вычислить стандартное изменения энергии Гиббса ($\Delta_r G^0$) при 25°C для химической реакции: $Bi_2O_{3(т)} + 3H_{2(г)} = 2Bi_{(т)} + 3H_2O_{(г)}$ по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютным значениям энтропий химических веществ:

$$\Delta_f H_1^0 \langle Bi_2O_3 \rangle = -578,0 \text{ кДж / моль}, \quad S_1^0 = 151,2 (\text{Дж / моль}\cdot\text{К}),$$

$$\Delta_f H_2^0 (H_2) = 0, \quad S_2^0 = 130,6 (\text{Дж / моль}\cdot\text{К}),$$

$$\Delta_f H_3^0 (Bi) = 0, \quad S_3^0 = 56,9 (\text{Дж / моль}\cdot\text{К}),$$

$$\Delta_f H_4^0 (H_2O) = -285,84 \text{ кДж / моль}, \quad S_4^0 = 69,96 (\text{Дж / моль}\cdot\text{К}).$$

Возможна ли данная реакция? Какова роль энтропийного и энтальпийного факторов? Можно ли изменить направление процесса?

Вариант 24

1. Истинная мольная теплоемкость железа выражается уравнением:

$$C_p = 19,25 + 21,0 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}.$$

Определить количество теплоты, необходимое для нагревания 100 г железа от 25 до 300°C через значение истинной теплоемкости. Сравните результаты и объясните.

2. Вычислить тепловой эффект реакции: $CO_2 + H_2O = CH_3OH_{(ж)}$

при 500 и 1000 К, если при 300К тепловой эффект этой реакции равен 90,72 кДж, а значения мольных теплоемкостей следующие:

$$C_p(CO) = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)},$$

$$C_p(H_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)},$$

$$C_p(CH_3OH) = 81,6 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}.$$

3. Вычислить теплоту образования пятихлористого фосфора на основании следующих данных:

$$P_{(т)} + \frac{3}{2}Cl_2 = PCl_{3(т)}, \quad \Delta_r H_1^0 = -317,8 \text{ кДж / моль},$$

$$PCl_{3(т)} + Cl_2 = PCl_{5(т)}, \quad \Delta_r H_2^0 = -137,4 \text{ кДж / моль}.$$

4. Вычислить возрастание энтропии 320 г Br_2 , взятого при температуре плавления минус 7,32°C, при переходе его из твердого состояния в пар при температуре кипения 61,55°C. Удельная теплоемкость жидкого брома $C_{p(ж)} = 0,4477 \text{ (Дж/г} \cdot \text{К)}$, теплота плавления 67,72 Дж/г, теплота испарения 182,8 Дж/г.

5. Вычислить стандартное изменение изобарного потенциала $\Delta_r G$ при 25°C для химической реакции: $2B_2O_{3(т)} + 2NaOH_{(т)} = Na_2B_4O_7_{(т)} + H_2O_{(ж)}$ по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютным значениям энтропий химических веществ:

$$\Delta_f H_1^0(B_2O_3) = -1264,9 \text{ кДж / моль}, \quad S_1^0 = 53,85 \text{ (Дж / моль} \cdot \text{К)},$$

$$\Delta_f H_2^0(NaOH) = -426,6 \text{ кДж / моль}, \quad S_2^0 = 64,18 \text{ (Дж / моль} \cdot \text{К)},$$

$$\Delta_f H_3^0(Na_2B_4O_7) = -3290,0 \text{ кДж / моль}, \quad S_3^0 = 189,5 \text{ (Дж / моль} \cdot \text{К)},$$

$$\Delta_f H_4^0(H_2O_{(ж)}) = -285,84 \text{ кДж / моль}, \quad S_4^0 = 89,96 \text{ (Дж / моль} \cdot \text{К)}.$$

Вариант 25

1. Мольная теплоемкость свинца равна:

$$C_p(Pb) = 5,77 + 2,02 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (ккал/моль} \cdot \text{К)}, \text{ температура плавления } 327,3^\circ\text{C},$$

$\Delta H_{(плав.)} = 1,19 \text{ ккал/моль}$. К 1 кг свинца при 17°C подведено 10,6 ккал тепла. Сколько металла расплавилось? Сколько осталось в твердом состоянии?

2. Определить стандартную энтальпию образования твердого хлорида железа (II) $FeCl_2$ на основании следующих данных:

$$Fe + 2HCl_{aq} = FeCl_{2aq} + H_2, \quad \Delta_r H_1^0 = -21 \text{ ккал},$$

$$FeCl_{2(т)} + aq = FeCl_2(aq), \quad \Delta_r H_2^0 = -19,5 \text{ ккал},$$

$$HCl + aq = HCl_{aq}, \quad \Delta_r H_3^0 = -17,5 \text{ ккал},$$

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl_{(г)}, \quad \Delta_r H_4^0 = -44,0 \text{ ккал}.$$

3. Вычислить тепловой эффект реакции гидрирования этилена



при 1000 K, если при стандартных условиях он равен 128 кДж, а значения мольных теплоемкостей следующие:

$$C_p(C_2H_6) = 4,50 + 182,0 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)},$$

$$C_p(H_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)},$$

$$C_p(C_2H_4) = 4,20 + 154,59 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}.$$

4. Рассчитать изменение энтропии при нагревании 1 моля циркония Zr, взятого при 25°C, до температуры плавления 1860°C. Учесть, что при 852°C α -модификация циркония переходит в β -модификацию, мольная теплота перехода 0,92 ккал/моль, теплота плавления 4,8 ккал/моль, теплоемкости равны:

$$C_p(\alpha - Zr) = 6,83 + 1,12 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (кал/моль} \cdot \text{K)},$$

$$C_p(\beta - Zr) = 7,27 \text{ (кал/моль} \cdot \text{K)}.$$

5. Вычислить стандартное изменение энергии Гиббса при 25°C для химической реакции: $BaCO_{3(т)} = BaO_{(т)} + CO_{2(г)}$

по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютным значениям энтропий химических веществ:

$$\Delta_f H_1^0 \langle BaCO_3 \rangle = -1202,0 \text{ кДж / моль}, \quad S_1^0 = 112,1 \text{ (Дж / моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta_f H_2^0 \langle BaO \rangle = -556,6 \text{ кДж / моль}, \quad S_2^0 = 70,3 \text{ (Дж / моль} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta_f H_3^0 \langle CO_2 \rangle = -393,51 \text{ кДж / моль}, \quad S_3^0 = 213,6 \text{ (Дж / моль} \cdot \text{K)}.$$

Возможна ли данная реакция? Как изменится ее направление при повышении температуры до 800°C?

5 Химическая кинетика. Химическое равновесие

5.1 Химическая кинетика

Химическая кинетика изучает механизм химических реакций и факторы, влияющие на скорость их протекания.

Реакции могут быть *гомогенными* и *гетерогенными*. Гомогенные реакции протекают в однородной среде (например, в газовой фазе или жидком растворе). Гетерогенные реакции протекают в неоднородной среде – между веществами, которые находятся в разных фазах (твердой и жидкой, газовой и жидкой, двумя твердыми и т.д.). Таким образом, гомогенные реакции происходят равномерно во всем объеме, заполненном реагентами, гетерогенные – только на некоторых граничных поверхностях, на границе раздела фаз.

Скоростью химической реакции называется число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени в единице объема (в случае гомогенной реакции). Скорость реакции обычно характеризуют изменением концентрации какого-либо из исходных данных или конечных продуктов реакции в единицу времени. Обычно скорость реакции выражают в *моль/л·с*.

В ходе химических процессов концентрации веществ меняются непрерывно. Поэтому важно знать величину скорости реакции в данный момент времени, т.е. мгновенную скорость реакции. Она выражается производной концентрации по времени:

$$v = \pm \frac{dC}{d\tau}.$$

Если скорость реакции оценивается увеличением концентрации одного из продуктов реакции, то производная берется со знаком плюс.

В гетерогенных реакциях мгновенная или истинная скорость определяется выражением $v = \pm \frac{dC_s}{d\tau}$, где dC_s – изменение поверхностной концентрации одного из веществ (газа или жидкости), измеряемой количеством молей этих веществ, приходящихся на единицу реакционной поверхности (*моль/см²*).

Скорость химических реакций зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации и внешних условий, определяемых температурой, агрегатным состоянием или степенью измельченности (для гетерогенных систем), наличием катализаторов, воздействия электрической, механической энергии, различных излучений.

Зависимость скорости реакций от концентраций реагирующих веществ определяется **законом действия масс**.

При постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Например, для реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ математическое выражение закона действующих масс имеет вид:

$$v = K C_A^a \cdot C_B^b,$$

где v – скорость реакции;

C_A и C_B – концентрация реагентов A и B ;

a, b – стехиметрические коэффициенты в уравнении реакции;

K – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции, зависящий от природы реагирующих веществ, температуры, наличия катализатора, но не зависящий от концентрации участвующих в реакции веществ.

Закон действующих масс справедлив только для наиболее простых по своему механизму взаимодействий, протекающих в газах или в разбавленных растворах и не учитывает наличие веществ в твердой фазе. Например, скорость реакции $Si_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow SiO_{2(г)}$ рассчитывается по уравнению:

$$v = K \cdot C_{O_2},$$

где v – скорость реакции;

K – константа скорости;

C_{O_2} – концентрация O_2 в газообразной фазе над реакционной поверхностью.

Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется эмпирическим **правилом Вант-Гоффа: скорость большинства реакций при повышении температуры на каждые 10 градусов увеличивается в 2÷4 раза.** Математическое выражение этого правила имеет вид:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где v_{T_1} и v_{T_2} скорости реакции при первоначальной температуре T_1 и конечной температуре T_2 ;

γ – температурный коэффициент скорости, значение которого в зависимости от реагирующих веществ имеет значение от 2 до 4.

Функциональная зависимость константы скорости химической реакции от температуры определяется **уравнением Аррениуса:**

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}},$$

где A – предэкспоненциальный множитель;

E_A – энергия активации реакции;

T – температура;

R – универсальная газовая постоянная.

Энергия активации реакции определяется как энергетический барьер между взаимодействующими молекулами, который в свою очередь зависит от природы реагирующих веществ.

Чем больше энергия активации, тем меньше (при прочих равных условиях) скорость реакции. Таким образом энергия активации – это та дополнительная энергия, которой должны обладать частицы для ослабления химических связей в исходных веществах и для преодоления сил отталкивания между электронными оболочками при сближении молекул и атомов взаимодействующих веществ.

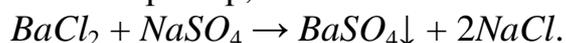
Предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса можно рассматривать как константу скорости химической реакции при $E_A \rightarrow 0$, т.е. в случае, когда все молекулы в системе реакционноспособны и все соударения молекул – эффективны.

При повышении температуры возрастает средняя кинетическая энергия молекул, увеличивается число молекул с энергией, большей энергии активации и, следовательно, увеличивается число химически взаимодействующих молекул.

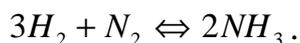
Снизить энергию активации и повысить скорость химической реакции возможно также при использовании катализаторов. При введении катализатора химический процесс усложняется, разбивается на несколько стадий, каждая из которых имеет более низкую энергию активации, чем стадии процесса в отсутствии катализатора.

5.2 Химическое равновесие

Если при химическом взаимодействии хотя бы одно из исходных веществ расходуется полностью, реакцию считают **необратимой**, протекающей до конца. К необратимым реакциям принято относить взаимодействия между веществами, в результате которых образуются осадки, газы или малодиссоциирующие вещества. Например,



Многие химические реакции протекают **обратимо**. Их особенность состоит в том, что они идут не до конца, в системе всегда остается (в большем или меньшем количестве) каждое из исходных веществ. Например:



Реакцию, протекающую в правую сторону (\rightarrow) называют прямой; а в левую (\leftarrow) – обратной. Если в системе скорость прямой реакции \vec{v} равна скорости обратной реакции \bar{v} , состояние системы называют **химическим равновесием**. Таким образом, кинетическим условием химического равновесия является равенство: $\vec{v} = \bar{v}$. Этому соответствует термодинамическое условие равновесия системы $\Delta G = 0$.

Согласно закону действующих масс скорости прямой и обратной реакций для системы, находящейся в равновесии $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, будут равны:

$$\vec{v} = K_1 C_A^a \cdot C_B^b, \quad \bar{v} = K_2 C_C^c \cdot C_D^d,$$

где K_1, K_2 – константы скорости для прямой и обратной реакций;

C_A, C_B, C_C, C_D – равновесные концентрации соответственно веществ A, B, C, D .

В состоянии химического равновесия $K_1 C_A^a \cdot C_B^b = K_2 C_C^c \cdot C_D^d$ величина, равная отношению констант прямой и обратной скоростей $K_C = \frac{K_1}{K_2}$ называется константой равновесия. Она может быть представлена через равновесные концентрации $K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$.

Это выражение является математической записью закона действующих масс для обратимой реакции.

Химическое равновесие, отвечающее равенству скоростей прямой и обратной реакций ($\vec{v} = \bar{v}$), является наиболее устойчивым состоянием системы

при заданных условиях и остается неизменным до тех пор, пока сохраняются постоянными параметры, при которых равновесие установилось. При изменении условий равновесие нарушается и смещается в правую или левую сторону. Через некоторое время система вновь становится равновесной, т.е. она переходит из одного равновесного состояния в другое. Если при изменении внешних условий химическое равновесие нарушается так, что скорость прямой реакции становится больше скорости обратной реакции ($\vec{v} > \bar{v}$), то равновесие смещается вправо. Если же равновесие нарушается так, что скорость прямой реакции становится меньше, чем скорость обратной реакции ($\vec{v} < \bar{v}$), то равновесие смещается влево. Направление смещения равновесия в общем случае определяется **принципом Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии оказать внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия.**

Смещение равновесия может быть вызвано изменением температуры, концентрации одного из реагентов, давления.

При повышении температуры увеличивается константа равновесия эндотермического процесса ($\Delta H > 0$). Это значит, что при этом равновесие смещается вправо тогда, когда прямая реакция идет с поглощением теплоты. Именно в этом проявляется противодействие системы оказанному извне воздействию (повышению температуры). Наоборот, константа равновесия экзотермического процесса ($\Delta H < 0$) при повышении температуры уменьшается. Это значит, что при повышении температуры равновесие экзотермической реакции смещается влево, т.е. в сторону поглощения теплоты и уменьшения температуры.

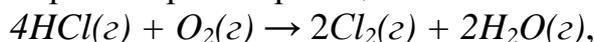
Смещение равновесия может быть вызвано изменением концентрации одного из компонентов; добавлением вещества в равновесную систему или выводом его из системы. По принципу Ле Шателье при изменении концентрации одного из компонентов системы равновесие смещается в сторону, компенсирующую изменение, т.е. при увеличении концентрации одного из исходных веществ – в правую сторону, а при увеличении концентрации одного из продуктов реакции – в левую.

В соответствии с принципом Ле Шателье при повышении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего количества молей газообразных веществ в газовой смеси и, соответственно, в сторону уменьшения давления в системе. Например, при повышении давления в системе $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ равновесие будет смещаться вправо, в сторону меньшего числа молей газообразующих веществ. Наоборот, при внешнем воздействии, вызывающем понижение давления, равновесие смещается влево в сторону образования большего количества молей газа, что противодействует внешнему воздействию и вызывает увеличение давления в системе.

5.3 Примеры решения типовых задач

Задача 1

Как изменится скорость прямой реакции



если увеличить в три раза: а) концентрацию кислорода; б) концентрацию хлорида водорода; г) давление?

Решение

Если обозначить концентрации исходных веществ соответственно через $[HCl]$ и $[O_2]$ то выражение для скорости прямой реакции примет вид:

$$\bar{v}_0 = K_1 [HCl]^4 [O_2].$$

а) при увеличении концентрации кислорода выражение для скорости станет $\bar{v}_1 = K_1 [HCl]^4 [3O_2]$ или $\bar{v}_1 = 3K_1 [HCl]^4 [O_2] = 3\bar{v}_0$, т.е. скорость возрастает в три раза;

б) при увеличении концентрации хлористого водорода в три раза выражение для скорости реакции станет:

$$\bar{v}_2 = K_1 [3HCl]^4 [O_2] = 81K_1 [HCl]^4 [O_2] = 81\bar{v}_0,$$

т.е. скорость возрастает в 81 раз;

в) увеличение давления в три раза во столько же раз увеличит концентрацию всех газообразных реагирующих веществ. Поэтому

$$\bar{v}_3 = K_1 [3HCl]^4 [3O_2] = 243K_1 [HCl]^4 [O_2] = 243\bar{v}_0,$$

т.е. скорость прямой реакции возрастет в 243 раза.

Скорость обратной реакции до повышения давления определяется выражением:

$$\bar{v}_0 = K_2 [Cl_2] \cdot [H_2O]^2.$$

После повышения давления в 3 раза концентрации $[Cl_2]$ и $[H_2O]$ возрастут тоже в 3 раза. Выражение для скорости обратной реакции станет

$$\bar{v}_3 = K_2 [3Cl_2] [3H_2O]^2 = 27K_2 [Cl_2] [H_2O]^2 = 27\bar{v}_0,$$

т.е. скорость обратной реакции возрастет в 27 раз. Однако, поскольку скорость прямой реакции при повышении давления возрастает в большее число раз, чем скорость обратной реакции, то равновесие будет смещаться вправо, в направлении прямой реакции.

Задача 2

Начальная концентрация исходных веществ в системе $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$ была равна: $[CO] = 0,3$ моль/л, $[Cl_2] = 0,2$ моль/л. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если концентрацию CO повысить до 0,6 моль/л, а концентрацию Cl_2 до 1,2 моль/л?

Решение

По закону действующих масс запишем выражение для первоначальной скорости реакции $\bar{v}_1 = K_1 [CO][Cl_2] = K_1 0,3 \cdot 0,2 = 0,06 K_1$.

После изменения концентрации реагирующих веществ, скорость станет:

$$\bar{v}_2 = K_1 \cdot 0,6 \cdot 1,2 = 0,72K_1,$$

$$\frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1} = \frac{0,72K_1}{0,06K_1} = 12.$$

Скорость реакции возрастет в 12 раз.

Задача 3

Реакция идет по уравнению $A + 2B \rightarrow C$. Константа ее скорости при данной температуре равна $0,4 \text{ (л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с)}$, а начальные концентрации составляли: $0,3 \text{ моль/л}$ вещества A и $0,5 \text{ моль/л}$ вещества B . Вычислить скорость этой реакции при той же температуре в начальный момент и после того, как прореагирует $0,1 \text{ моль/л}$ вещества A .

Решение

По закону действующих масс первоначальная скорость реакции будет

$$\bar{v}_1 = K_1 [A] \cdot [B]^2 = 0,4 \cdot 0,3 \cdot 0,5^2 = 0,03.$$

Определим концентрацию веществ A и B после того, как прореагировало $0,1 \text{ моль/л}$ вещества A ($\Delta[A]$): $[A]' = [A] - \Delta[A] = 0,3 - 0,1 = 0,2$.

В процессе реакции вещество B тоже реагирует, его концентрация уменьшается. Поскольку изменения концентраций веществ относятся между собой как их стехиометрические коэффициенты, то $\Delta[A] : \Delta[B] : \Delta[C] = 1 : 2 : 1$. Тогда $\Delta[B] = 2 \cdot \Delta[A] = 2 \cdot 0,1 = 0,2$;

$$[B]' = [B] - \Delta[B] = 0,5 - 0,2 = 0,3 \text{ (моль/л} \cdot \text{с)}.$$

Найдем скорость реакции после изменения концентраций A и B :

$$\bar{v}_2 = K_1 \cdot [A]' \cdot [B]'^2 = 0,4 \cdot 0,2 \cdot 0,3^2 = 0,0072 \text{ (моль/л} \cdot \text{с)}.$$

Задача 4

Начальные концентрации HCl , O_2 , участвующих в реакции $4HCl_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2Cl_{2(г)} + 2H_2O_{(г)}$, были соответственно равны $4,2$ и $1,8 \text{ моль/л}$. Определить концентрации всех реагирующих веществ после того, как концентрация O_2 уменьшится до 1 моль/л .

Решение

Используем метод составления таблицы: в первый столбик записываем все вещества системы – исходные вещества и продукты реакции; во второй – исходные концентрации всех веществ; в третий – изменение концентраций в ходе реакции; в четвертой – конечные (равновесные) концентрации.

	$C_{исх}$	ΔC	$C_{кон}$
HCl	4,2	-3,2	1
O_2	1,8	-0,8	1
Cl_2	0	+1,6	1,6
H_2O	0	+1,6	1,6

В таблицу заносим данные, известные из условия задачи. Поскольку исходная концентрация кислорода была $1,8 \text{ моль/л}$, а стала 1 моль/л , то изменение

концентрации кислорода $\Delta C_{(O_2)} = C_{исх(O_2)} - C_{кон(O_2)} = 1,8 - 1 = 0,8$ моль/л, таким образом $\Delta[O_2] = 0,8$.

Воспользуемся правилом: изменения концентраций всех веществ в системе относятся между собой, как их стехиометрические коэффициенты. Таким образом $\Delta[HCl] : \Delta[O_2] : \Delta[Cl_2] : \Delta[H_2O] = 4 : 1 : 2 : 2$. Отсюда находим:

$$\Delta[HCl] = 4\Delta[O_2] = 4 \cdot 0,8 = 3,2 \text{ моль/л};$$

$$\Delta[Cl_2] = 2\Delta[O_2] = 2 \cdot 0,8 = 1,6 \text{ моль/л};$$

$$\Delta[H_2O] = 2\Delta[O_2] = 2 \cdot 0,8 = 1,6 \text{ моль/л}.$$

Заполняем третий столбик таблицы. Исходные вещества HCl , O_2 в ходе реакции расходуются, их концентрации уменьшаются. Поэтому изменение концентрации ΔC берется со знаком «минус». Концентрация продуктов реакции наоборот возрастает. Изменение их концентрации ΔC берется со знаком «плюс».

Наконец, определяем конечные концентрации всех веществ:

$$[HCl]_{кон} = [HCl]_{исх} - \Delta[HCl] = 4,2 - 3,2 = 1 \text{ моль/л};$$

$$[Cl_2]_{кон} = [Cl_2]_{исх} + \Delta[Cl_2] = 0 + 1,6 = 1,6 \text{ моль/л};$$

$$[H_2O]_{кон} = [H_2O]_{исх} + \Delta[H_2O] = 0 + 1,6 = 1,6 \text{ моль/л}.$$

Эти данные вносим в четвертый столбец таблицы.

Задача 5

При повышении температуры на $20^\circ C$ скорость реакции возросла в 9 раз. Чему равен температурный коэффициент этой реакции и во сколько раз увеличится ее скорость при повышении температуры на $30^\circ C$ и на $100^\circ C$?

Решение

Воспользуемся правилом Вант-Гоффа:
$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где v_{T_1}, v_{T_2} – скорость реакций при температуре T_1 и T_2 соответственно;
 γ – температурный коэффициент скорости.

Подставим данные условия задачи: $9 = \gamma^{\frac{20}{10}}; \quad \gamma^2 = 9 \quad \gamma = 3.$

При увеличении температуры на $30^\circ C$:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = 3^{\frac{30}{10}} = 27 \text{ (раз)}.$$

При увеличении температуры на $100^\circ C$:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = 3^{\frac{100}{10}} = 3^{10} = 59049 \text{ (раз)}.$$

Задача 6

Константа равновесия системы $CO_{2(г)} + H_{2(г)} \rightleftharpoons CO_{(г)} + H_2O_{(г)}$ равна 1. В начальный момент концентрации CO_2 и H_2 были соответственно равны 0,2 и 0,8 моль/л. Найти равновесные концентрации всех реагирующих веществ.

Решение

Составляем таблицу и вносим в нее данные из условия:

	$C_{\text{исх}}$	ΔC	$C_{\text{равн}}$
CO_2	0,2	-x	0,2-x
H_2	0,8	-x	0,8-x
CO	0	x	x
H_2O	0	x	x

Поскольку в начальный момент реакции продуктов еще нет, то принимаем исходные концентрации CO и H_2O , равными 0.

Принимаем изменение концентрации CO , равным x , т.е. $\Delta[CO] = x$.

Поскольку стехиометрические коэффициенты всех веществ в системе равны 1, то изменения всех концентраций будут равны, т.е. тоже будут x (исходные вещества со знаком «-», продукты – со знаком «+»).

Равновесные концентрации определяются по выражению:

$$C_{\text{равн}} = C_{\text{исх}} - \Delta C \quad (\text{для исходных веществ});$$

$$C_{\text{равн}} = C_{\text{исх}} + \Delta C \quad (\text{для продуктов реакции}).$$

Полученные выражения равновесных концентраций подставляем в формулу для константы равновесия:

$$K_c = \frac{[CO]_p \cdot [H_2O]_p}{[CO_2]_p \cdot [H_2]_p};$$

$$1 = \frac{x^2}{(0,2 - x) \cdot (0,8 - x)}.$$

Отсюда $x = 0,16$. Подставляя значение x в выражение $C_{\text{равн}}$, получим: $[CO_2]_{\text{равн}} = 0,04$; $[H_2]_{\text{равн}} = 0,64$; $[CO]_{\text{равн}} = 0,16$; $[H_2O]_{\text{равн}} = 0,16$ (моль/л).

Задача 7

Химическое равновесие реакции $A + B \rightleftharpoons C + D$ установилось при следующих концентрациях: $[A] = 6$ моль/л, $[B] = 2$ моль/л, $[C] = 4$ моль/л, $[D] = 3$ моль/л. В равновесную систему добавили вещество B в количестве 4 моль/л. Определить новые равновесные концентрации веществ. Температура поддерживается постоянной.

Решение

Определим константу равновесия для исходного равновесного состояния:

$$K_c = \frac{[C]_p \cdot [D]_p}{[A]_p \cdot [B]_p};$$

$$K_c = \frac{4 \cdot 3}{6 \cdot 2}; \quad K_c = 1.$$

Составим таблицу применительно к новому исходному состоянию, когда в систему добавили вещество B в количестве 4 моль/л.

	$C_{\text{исх}}$	ΔC	$C_{\text{равн}}$
A	6	-x	6-x
B	2+4	-x	6-x
C	4	+x	4+x
D	3	+x	3+x

Примем изменение концентрации вещества A за x . Поскольку стехиометрические коэффициенты для всех веществ системы одинаковы, то изменения концентраций для всех веществ то же будут одинаковы:

$$\text{т.е. } \Delta[A] = \Delta[B] = \Delta[C] = \Delta[D] = x.$$

Знаки перед x для исходных веществ будут «-», для продуктов реакции «+». Определим $C_{\text{равн}}$ и заполним четвертый столбик таблицы.

Подставим полученные значения равновесных концентраций в выражение для константы скорости:

$$K_c = \frac{(4+x)(3+x)}{(6-x)(6-x)}.$$

Подставляем $K_c = 1$ и решаем уравнение. Получаем $x = 1,26$.

Подставляя значение x в выражение $C_{\text{равн}}$, получим:

$$[A]_{\text{равн}} = 4,74; \quad [B]_{\text{равн}} = 4,74; \quad [C]_{\text{равн}} = 5,26; \quad [D]_{\text{равн}} = 4,26 \text{ (моль/л)}.$$

Задача 8

Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 120 кДж/моль , а с катализатором 80 кДж/моль .

Во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 25°C и концентрации реагентов постоянны.

Решение

Используя уравнение Аррениуса, запишем выражение константы скорости для первого и второго случая:

$$K_1 = A \cdot e^{\frac{-E_{a1}}{RT}}, \quad K_2 = A \cdot e^{\frac{-E_{a2}}{RT}}$$

$$\text{Возьмем отношение констант скоростей } \frac{K_2}{K_1} = \frac{A \cdot e^{\frac{-E_{a2}}{RT}}}{A \cdot e^{\frac{-E_{a1}}{RT}}} = e^{\frac{E_{a1} - E_{a2}}{RT}}.$$

Поскольку реакции протекают при постоянной температуре и постоянных концентрациях, то отношение констант скоростей будет равно отношению скоростей:

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{v_2}{v_1}.$$

После логарифмирования, подстановки численных значений получим:

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{E_{a1} - E_{a2}}{RT} = \frac{(120 - 80) \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298} \approx 16,2.$$

Переходя к десятичному логарифму, получим:

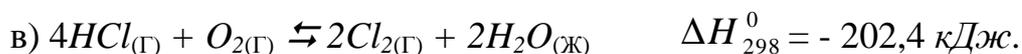
$$\ln \frac{v_2}{v_1} = 2,3 \lg \frac{v_2}{v_1}; \quad \text{отсюда:} \quad \lg \frac{v_2}{v_1} \approx 7, \quad \frac{v_2}{v_1} \approx 10^7$$

Скорость возрастет \approx в 10^7 раз.

Задача 9

В какую сторону будет смещаться равновесие:

1) при повышении температуры; 2) при повышении давления в системах:

**Решение**

1) Согласно принципу Ле Шателье при повышении температуры равновесие системы будет смещаться в том направлении, которому соответствует эндотермический процесс, т.е. понижение температуры.

В уравнении а) реакция протекает в прямом направлении (вправо) с выделением тепла (экзотермический процесс). Следовательно, с ростом температуры для уменьшения этого внешнего воздействия равновесие будет смещаться **влево**, в сторону эндотермического процесса.

Аналогичные рассуждения справедливы в отношении уравнения (в).

В уравнении (б) реакция протекает в прямом направлении (вправо) с поглощением тепла (эндотермический процесс). Следовательно, с ростом температуры для уменьшения этого внешнего воздействия равновесие будет смещаться **вправо**, в сторону эндотермического процесса.

2) Согласно принципу Ле Шателье при повышении давления равновесие сместится в сторону меньшего числа молей газообразных веществ. В уравнении (а) – вправо, в уравнении (б) – влево, в уравнении (в) – вправо.

Задача 10

Как изменятся скорости прямой и обратной реакции в системе $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$, если уменьшить объем реактора в 2 раза? Повлияет ли это на равновесие в системе?

Решение

Согласно закону действия масс скорости прямой и обратной реакций в исходном состоянии будут выражаться следующим образом:

$$\bar{v}_1 = K_1 [SO_2]^2 \cdot [O_2], \quad \bar{v}_2 = K_2 [SO_3]^2.$$

Уменьшение объема реактора в 2 раза равносильно увеличению давления всех газов в 2 раза и, соответственно, увеличению концентрации каждого газа в системе. Соответственно увеличится скорость прямой и обратной реакций:

$$\bar{v}_2 = K_1 [2SO_2]^2 \cdot [2O_2] = 8K_1 [SO_2]^2 \cdot [O_2] = 8\bar{v}_1;$$

$$\bar{v}_2 = K_2 [2SO_3]^2 = 4K_2 [SO_3]^2 = 4\bar{v}_1.$$

Таким образом, скорость прямой реакции возрастет в 8 раз, скорость обратной реакции – в 4 раза. Равновесие сместится право.

Задача 11

Для реакции $2CO_2 = 2CO + O_2$ при 2000°C состав равновесной смеси газов выражается объемными долями: 85,2% CO_2 , 9,9% CO и 4,9% O_2 , а общее давление в системе составляет $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Чему равна константа равновесия

этой реакции при данной температуре, выраженная через: а) парциальное давление реагирующих веществ K_p ; б) их молярные концентрации K_c .

Решение

Парциальное давление газа равно общему давлению, умноженному на объемную долю газа в смеси, поэтому:

$$p(\text{CO}_2) = 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,852 = 0,863 \cdot 10^5 \text{ Па},$$

$$p(\text{CO}) = 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,099 = 0,1 \cdot 10^5 \text{ Па},$$

$$p(\text{O}_2) = 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,049 = 0,05 \cdot 10^5 \text{ Па},$$

$$K_p = \frac{[p(\text{CO})]^2 \cdot p(\text{O}_2)}{[p(\text{CO}_2)]^2} = \frac{(0,1 \cdot 10^5)^2 \cdot 0,05 \cdot 10^5}{(0,863 \cdot 10^5)^2} = 67,1 \text{ Па}.$$

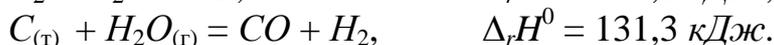
Взаимосвязь между K_p и K_c устанавливается на основе уравнения Менделеева-Клапейрона для идеальных газов и выражается равенством $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$, где Δn – разность между числом молей газообразных продуктов реакции и газообразных исходных веществ. Для данной реакции $\Delta n = 3 - 2 = 1$.

$$\text{Тогда } K_c = \frac{K_p}{RT} = \frac{67,1}{8,31 \cdot 2273} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^3.$$

5.4 Варианты контрольных заданий

Вариант 1

1. Написать уравнение закона действия масс для следующих реакций:



Как изменится скорость вышеприведенных реакций, если давление в системе увеличить в два раза? В каком направлении сместится равновесие? Будет ли влиять изменение температуры на смещение равновесия?

2. Во сколько раз возрастет скорость химической реакции при повышении температуры с 25 до 45°C, если известно, что с повышением температуры на каждые 10°C скорость возрастает в 2,5 раза?

3. Реакция протекает по уравнению $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$. Вычислить константу равновесия и исходные концентрации сернистого газа и кислорода, если концентрации всех веществ в момент равновесия были равны:

$$[\text{SO}_2] = 5 \text{ моль/л}, [\text{O}_2] = 1,3 \text{ моль/л}, [\text{SO}_3] = 4 \text{ моль/л}.$$

4. Реакция образования HI протекает по уравнению $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$. Исходная концентрация водорода равна 1 моль/л, а йода – 0,6 моль/л. Рассчитать концентрации всех трех веществ в момент равновесия, если при 400°C в реакцию вступило 50% водорода. Чему равны константы равновесия (K_p и K_c)?

5. Каково значение энергии активации реакции, скорость которой при 300 K в 10 раз больше, чем при 280 K?

Вариант 2

1. Константа скорости реакции $A + 2B = 3C$ равна $0,6 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Начальные концентрации $[A] = 2,0 \text{ моль/л}$ и $[B] = 2,5 \text{ моль/л}$. В результате реакции кон-

центрация вещества B оказалась равной $0,5$ моль/л. Вычислите, какова концентрация вещества A и скорость реакции?

2. Как повлияет изменение давления и температуры на равновесие обратимых реакций:



Ответы объясните. Для реакции (2) – как изменится скорость реакции при разбавлении реагирующей смеси в три раза?

3. На сколько градусов надо повысить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 100 раз? Температурный коэффициент скорости равен 2.

4. Вычислить константу равновесия реакции восстановления оксида железа (II) оксидом углерода (II) при 1000 К и давлении 202,65 кПа, если установлено, что равновесная смесь газов содержала 40% CO_2 .

5. Чему равна энергия активации реакции, если при повышении температуры от 290 до 300 К скорость ее увеличивается в 2 раза?

Вариант 3

1. Напишите выражения закона действия масс для следующих реакций:



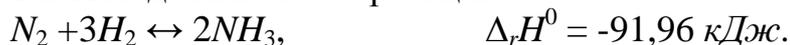
Будет ли смещаться равновесие реакции при изменении давления? Для реакции (2) – как изменится скорость прямой и обратной реакций, если увеличить давление в два раза?

2. Вычислить, при какой температуре реакция закончится за 45 мин, если при 293 К на это требуется 3 ч. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3,2.

3. Реакция протекает по уравнению $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$. Вычислить константу равновесия (K_C) и исходные концентрации сернистого газа и кислорода, если концентрации всех веществ в момент равновесия были равны $[SO_2] = 5,0$ моль/л; $[O_2] = 1,3$ моль/л и $[SO_3] = 4$ моль/л. Вычислить K_p , если реакция происходила при 500°C.

4. Энергия активации реакции разложения $N_2O_5 \rightleftharpoons N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$ равна 103,5 кДж/моль. Константа скорости этой реакции при 298 К равна $2,03 \cdot 10^{-3} \cdot c^{-1}$. Вычислить константу скорости этой реакции при 298 К.

5. Как надо изменить давление и температуру, чтобы получить максимальный выход аммиака по реакции:



Вариант 4

1. Написать уравнение закона действующих масс для следующих процессов:



Как изменится скорость прямого и обратного процессов при увеличении давления в два раза? Будет ли наблюдаться смещение равновесия, в каком направлении?

2. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции 2,3. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции, если повысить температуру на двадцать пять градусов?

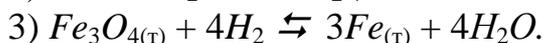
3. Реакция $CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$ протекает в замкнутом сосуде при постоянной температуре: исходные вещества взяты в эквивалентных количествах. К моменту наступления равновесия остается 50% начального количества CO . Определить давление равновесной газовой смеси, если первоначальное давление равнялось 100 кПа (750 мм.рт.ст.).

4. Каталитическое окисление аммиака выражается общим уравнением $4NH_3 + 5O_2 \rightleftharpoons 4NO + 6H_2O$. Через некоторое время после начальной реакции концентрации стали: $[NH_3] = 0,01$ моль/л; $[O_2] = 0,02$ моль/л и $[NO] = 0,03$ моль/л. Вычислите исходные концентрации аммиака и кислорода, константы равновесия K_C и K_P , если реакция протекала при $750^\circ C$.

5. Во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей при 298 К, если энергию активации ее увеличить на 4 кДж/моль?

Вариант 5

1. Какие из приведенных ниже систем являются гомогенными и какие гетерогенными:



Написать уравнение закона действующих масс для прямой и обратной реакций. Как изменятся скорости реакций, если увеличить давление в три раза? Будет ли наблюдаться смещение равновесия, в каком направлении?

2. Две реакции протекают при $25^\circ C$ с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2,0, а второй - 2,5. Найти отношение скоростей этих реакций при $95^\circ C$.

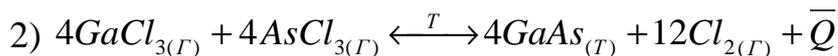
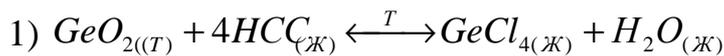
3. Исходная концентрация кислорода в реакции $3O_2 = 2O_3$ равнялась 1,2 моль/л. Определить концентрации кислорода и озона в момент равновесия, если известно, что 75% O_2 превратилось в O_3 . Чему равна константа равновесия?

4. В закрытом сосуде установилось равновесие: $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O_{(г)}$; константа равновесия равна единице. Определить, сколько процентов CO_2 подвергается превращению в CO при данной температуре, если смешать 1 моль CO_2 и 5 молей H_2 ?

5. Энергия активации реакции $O_{3(г)} + NO \rightleftharpoons O_2 + NO_2$ равна 10 кДж/моль. Во сколько раз изменится скорость реакции при повышении температуры от 27 до $37^\circ C$?

Вариант 6

1. Написать математическое выражение для скоростей химических реакций, протекающих по уравнениям:



Для реакций 2,3 выведите выражения констант равновесия. В каком направлении сместится равновесие: а) при повышении температуры и б) при повышении давления в системе?

2. При 393 K реакция заканчивается за 18 мин. Через сколько времени эта реакция закончится при 453 K, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

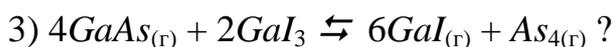
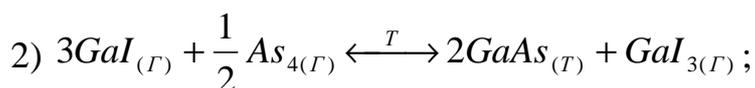
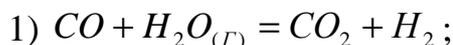
3. Константа равновесия реакции $\text{FeO}_{(\text{Г})} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{Г})} + \text{CO}_2$ при некоторой температуре равна 0,5. Найти равновесные концентрации CO и CO₂, если начальные концентрации этих веществ составляли [CO] = 0,05 моль/л; [CO₂] = 0,01 моль/л.

4. В состоянии равновесия системы $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})}$ реакционная смесь имела объемный состав 22% CO₂, 41% H₂, 17% CO, 20% H₂O. Вычислить K_p и K_c для этой реакции при 1900 K и давлении 98501 Па.

5. Константы скорости реакции омыления пропилового эфира уксусной кислоты щелочью при 283 и 293 K соответственно равны 2,15 и 4,23 л·моль⁻¹·мин⁻¹. Найдите энергию активации этой реакции.

Вариант 7

1. Какие из приведенных ниже систем являются гомогенными, а какие гетерогенными:



Напишите выражение константы равновесия для приведенных систем. Как изменится скорость прямого и обратного процессов при увеличении давления в два раза? Будет ли наблюдаться смещение равновесия, в какую сторону? Выведите константу равновесия для реакции (2).

2. Две реакции при 283 K протекают с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2,5, второй 3,0. Как будут относиться скорости реакций, если первую из них провести при 350 K, а вторую при 250 K?

3. Реакция выражается уравнением $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$. Через некоторое время после начала реакции концентрации участвующих в ней веществ стали: [HCl] = 0,85 моль/л; [O₂] = 0,44 моль/л, [Cl₂] = 0,30 моль/л. Какими были концентрации HCl и O₂ в начале реакции? Рассчитать K_p и K_c, если реакция протекала при 450°C.

4. При некоторой температуре константа равновесия термической диссоциации $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$; K_c = 0,26. Равновесная концентрация NO₂ равна 0,28 моль/л. Вычислите равновесную и первоначальную концентрации N₂O₄.

Сколько этого вещества (в процентах) продиссоциировало к моменту равновесия?

5. Энергия активации реакции $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ равна 186,4 кДж/моль. Рассчитайте константу скорости этой реакции при 700 K, если $K_{455K} = 0,942 \cdot 10^{-6} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Вариант 8

1. Реакция между веществами A и B выражается уравнением $A + 2B = C$. Начальные концентрации составляют $[A] = 0,3 \text{ моль/л}$ и $[B] = 0,5 \text{ моль/л}$. Константа скорости реакции равна 0,4. Найти начальную скорость реакции и скорость реакции по истечении некоторого времени, когда концентрация вещества A уменьшится на 0,1 моль/л.

2. При 405 K реакция заканчивается за 20 мин. Через сколько времени эта реакция закончится при 458 K, если температурный коэффициент скорости реакции равен 2,8.

3. Константа равновесия реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ составляет $K_C = 0,1$ при 673 K. Равновесные концентрации $[H_2] = 0,6 \text{ моль/л}$; $[NH_3] = 0,18 \text{ моль/л}$. Вычислить начальную и равновесную концентрацию азота. Вычислить константы равновесия.

4. Реакция протекает с выделением теплоты: $2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$, $\Delta_r H^0 = -73,6 \text{ кДж}$. В сторону какой реакции сместится равновесие, если общее давление в системе понизить в 4 раза и одновременно повысить температуру на 40°C (температурные коэффициенты прямой и обратной реакций соответственно равны 2 и 3)?

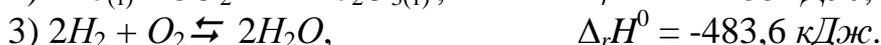
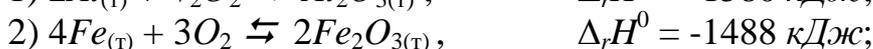
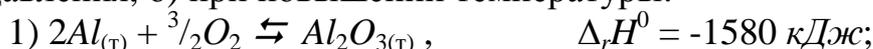
5. Рассчитать энергию активации реакции синтеза HI ($H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$), если константа скорости реакции при 629 K равна $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль} \cdot \text{с}$, а при 716 K равна $0,14 \text{ л} \cdot \text{моль} \cdot \text{с}$.

Вариант 9

1. Начальные концентрации веществ в реакции $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ были равны $[CO] = 0,5 \text{ моль/л}$; $[H_2O] = 0,6 \text{ моль/л}$; $[CO_2] = 0,4 \text{ моль/л}$; $[H_2] = 0,2 \text{ моль/л}$. Вычислите концентрации всех участвующих в реакции веществ после того, как прореагировало 60% воды.

2. Во сколько раз возрастет скорость химической реакции при повышении температуры на пятьдесят градусов, если температурный коэффициент реакции равен 2,8?

3. В каком направлении сместится равновесие в системе: а) при повышении давления, б) при повышении температуры:



Написать для всех реакций в состоянии равновесия выражение закона действующих масс.

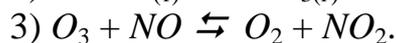
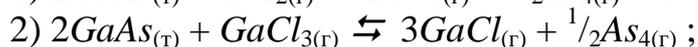
4. При синтезе $COCl_2$ имеет место реакция: $Cl_2 + CO \rightleftharpoons COCl_2$. Определите исходные концентрации хлора и оксида углерода, если равновесные кон-

центрации равны: $[Cl_2] = 2,5$ моль/л; $[CO] = 1,8$ моль/л; $[COCl_2] = 3,2$ моль/л. Рассчитайте константы равновесия K_C и K_p при температуре $180^\circ C$.

5. Каково значение энергии активации реакции, скорость которой при $320 K$ в 25 раз больше, чем при $300 K$.

Вариант 10

1. Написать уравнения закона действующих масс для следующих реакций:



В каком направлении сместится равновесие в реакциях, если давление увеличить в три раза? Вывести K_C для реакции (2).

2. Найти значение константы скорости реакции $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$, если при концентрациях $[CO] = 0,5$ моль/л и $[Cl_2] = 0,1$ моль/л скорость реакции равна $0,005$ моль/л·с.

3. Две реакции протекают при $50^\circ C$ с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2,5, а второй 2,8. Найти отношение скоростей этих реакций при $100^\circ C$.

4. При $713 K$ константа равновесия реакции диссоциации $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ составляет $K_C = 1,64$. Найти число молей H_2 , I_2 , HI в состоянии равновесия, если вначале было взято 2 моля HI . Объем сосуда, в котором происходит реакция, равен 5 л. Найти K_p , если температура реакции была $350^\circ C$.

5. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна $95,24$ кДж/моль. Во сколько раз возрастет скорость реакции в присутствии катализатора ($E_a = 60$ кДж/моль), если реакция протекает при $35^\circ C$?

Вариант 11

1. В системе $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$ концентрацию CO увеличили от 0,3 до 1,2 моль/л, а концентрацию хлора – от 0,2 до 0,6 моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции?

2. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на $30^\circ C$ скорость реакции возрастет в 15,6 раза?

3. Через некоторое время после начала реакции $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ концентрации веществ составили: $[H_2] = 3$ моль/л, $[N_2] = 1$ моль/л, $[NH_3] = 0,8$ моль/л. Каковы были исходные концентрации водорода и азота? Напишите выражение закона действующих масс.

4. Реакция синтеза аммиака $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ протекает при $723 K$. Константа равновесия при этой температуре $K_p = 5,34 \cdot 10^{-8}$. Определить парциальное давление аммиака, если парциальные давления азота и водорода соответственно равны: $65717 Pa$ и $20380 Pa$. Чему равна K_C ?

5. Для какой реакции (прямой или обратной) энергия активации больше, если прямая реакция идет с выделением теплоты? Ответ поясните.

Вариант 12

1. Как изменится скорость реакции $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$, если:

- 1) увеличить давление в системе в 3 раза;
- 2) уменьшить объем системы в 3 раза;
- 3) повысить концентрацию NO в три раза?

2. Две реакции при $10^\circ C$ протекают с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2, второй 3. Как будут относиться скорости реакций, если первую из них провести при $50^\circ C$, а вторую при $30^\circ C$?

3. Рассчитать K_C и K_P для реакции $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ при $500 K$, если к моменту равновесия продиссоциировало 54% PCl_5 , а исходная концентрация PCl_5 была равна 1 моль/л.

4. Химическое равновесие реакции $A + B \rightleftharpoons C + D$ установилось при следующих концентрациях веществ, моль/л, $[A] = 18,0$; $[B] = 16,0$; $[C] = 12,0$; $[D] = 24,0$. Концентрацию вещества C понизили на 12 моль/л, в результате чего сместилось равновесие системы (в каком направлении?). Определить новые равновесные концентрации реагирующих веществ.

5. Чему равна энергия активации реакции, если при повышении температуры от 300 до 310 К скорость реакции увеличивается в десять раз? Схематически изобразить энергетическую диаграмму экзотермической реакции $A + B = AB$. Какая реакция – прямая или обратная характеризуется большей константой скорости?

Вариант 13

1. Выразить математически скорость прямых и обратных реакций:

- 1) $CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH_{(г)}$;
- 2) $2HBr_{(г)} \rightleftharpoons H_2 + Br_{2(г)}$;
- 3) $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O_{(г)}$.

Как изменится скорость реакций, если увеличить давление в два раза? Вывести константу равновесия K_C для реакции (1).

2. Чему равна энергия активации реакции, если при повышении температуры от 290 до 300 К скорость ее увеличивается в два раза? Чему равен температурный коэффициент реакции?

3. На сколько нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 90 раз? Температурный коэффициент равен 2,7.

4. При нагревании диоксида азота в закрытом сосуде до некоторой температуры равновесие реакции $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$ установилось при $[NO_2]=0,8$ моль/л; $[NO] = 2,2$ моль/л; $[O_2] = 1,1$ моль/л. Вычислить константы равновесия K_C и K_P реакции и исходную концентрацию NO_2 .

5. Химическое равновесие реакции $COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$ установилось при следующих концентрациях веществ, моль/л: $[COCl_2] = 1$; $[CO] = 2$; $[Cl_2] = 4$. В равновесную систему добавили хлор в количестве 4 моль/л. Определите новые равновесные концентрации реагирующих веществ после смещения равновесия (в какую сторону?).

Вариант 14

1. В начальный момент протекания реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ исходные концентрации были равны, моль/л: $[N_2] = 1,5$; $[H_2] = 2,5$; $[NH_3] = 0$. Каковы рав-

новесные концентрации азота и водорода, если равновесная концентрация аммиака станет равной 0,5 моль/л. Вывести константы равновесия K_C и K_p , рассчитать их, если реакция происходит при 540°C.

2. Во сколько раз следует увеличить давление, чтобы скорость образования NO_2 по реакции $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ возросла в 1000 раз?

3. Температурный коэффициент скорости реакции разложения иодистого водорода $2HI = H_2 + I_2$ равен 2. Вычислить константу скорости этой реакции при 674 K, если при 629 K константа скорости равна $8,9 \cdot 10^{-5}$.

4. Химическое равновесие реакции $A + B \rightleftharpoons C + D$ установилось при следующих концентрациях веществ, моль/л: $[A] = 8$ $[B] = 3$; $[C] = 2$; $[D] = 12$. Из равновесной системы удалили вещество C в количестве 2 моль/л. Определить вновь установившиеся равновесные концентрации. Изменится ли при этом константа равновесия K_C ? Температура поддерживается постоянной.

5. Определить энергию активации реакции, если при 716 K константа скорости реакции равна 0,0067, а при 787 K она равна 0,1059.

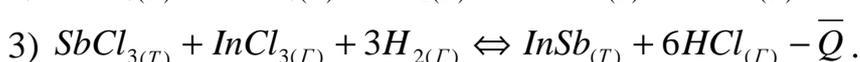
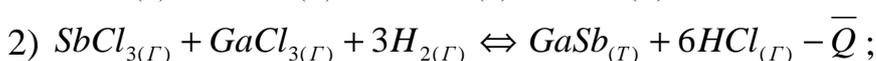
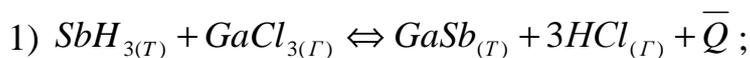
Вариант 15

1. Написать выражение константы равновесия и определить, в какую сторону сместится равновесие при

1) повышении давления;

2) повышении температуры,

в следующих гетерогенных реакциях, связанных с получением бинарных полупроводников:



Как изменится скорость реакции (3), если давление в системе увеличить в два раза?

2. Константа скорости некоторой реакции при 273 K равна 1,17 л/моль·мин, а при 298 K - 6,56 л/моль·мин. Найти температурный коэффициент скорости реакции.

3. Вычислить константу равновесия реакции: $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI_{(г)}$, проходящей в сосуде объемом 2 л, если первоначальные количества веществ были следующие: 0,2 г H_2 и 25,2 г I_2 и к моменту равновесия прореагировало 20% H_2 . Будет ли K_p равна K_C ?

4. Определите, будет ли при 525 K протекать реакция в прямом направлении $4HCl + O_2 \leftrightarrow 2H_2O + 2Cl_2$, если $K_p = 4,84 \cdot 10^{-3}$, а парциальные давления реагирующих веществ следующие: $P_{HCl} = 10^5$ Па; $P_{H_2O} = P_{Cl_2} = 10^4$ Па. Будет ли K_p равна K_C ?

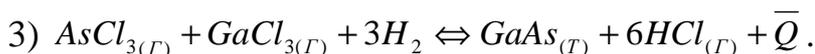
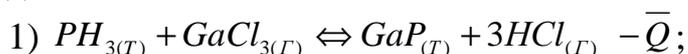
5. За какое время (t_2) пройдет реакция при 60°C, если при 20°C она заканчивается за 40 с (t_1), а энергия активации равна 126 кДж/моль?

Вариант 16

1. Написать выражение константы равновесия и определить, в какую сторону сместится равновесие при:

- 1) повышении давления;
- 2) повышении температуры,

в следующих гетерогенных реакциях, связанных с получением бинарных полупроводников:



Как изменится скорость реакции (2), если давление в системе увеличить в два раза? Будет ли K_p равна K_c ? Объяснить.

2. Скорость химической реакции при охлаждении с 50 до 20°C уменьшилась в восемь раз. Определить температурный коэффициент скорости этой реакции.

3. Химическое равновесие реакции $A + B \rightleftharpoons C + D$ установилось при следующих концентрациях веществ, моль/л: $[A] = 6$; $[B] = 2$; $[C] = 4$; $[D] = 3$. В равновесную систему добавили вещество В в количестве 4 моль/л. Определить новые равновесные концентрации веществ. Температура поддерживается постоянной.

4. В закрытом сосуде смешано 8 молей SO_2 и 4 моля O_2 . Реакция протекает при постоянной температуре. К моменту наступления равновесия в реакцию вступает 80% первоначального количества SO_2 . Определить давление газовой смеси при равновесии, вычислить K_c , если исходное давление составляло 300 кПа.

5. Константа скорости некоторой реакции при 600 K равна 7,5, а при 650 K - $4,5 \cdot 10^2$. Вычислить энергию активации, а также константу скорости при 700 K.

Вариант 17

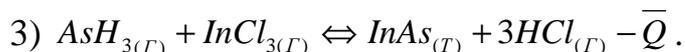
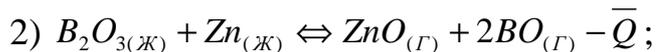
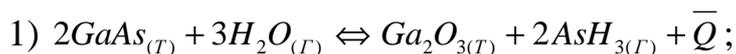
1. Реакция между веществами А и В выражается уравнением $2A + B \rightleftharpoons 2C$. Начальная концентрация вещества А равна 0,3 моль/л, а вещества В 0,5 моль/л. Константа скорости равна 0,8 л²/моль²·мин. Рассчитать начальную скорость и скорость реакции после некоторого времени, когда концентрация вещества А уменьшится на 0,1 моль.

2. Во сколько раз уменьшится скорость растворения железа в 5%-ной HCl при повышении температуры на 32°C, если температурный коэффициент скорости растворения равен 2,8?

3. Написать выражение константы равновесия и определить, в какую сторону сместится равновесие при:

- 1) повышении давления;
- 2) повышении температуры,

в следующих гетерогенных реакциях, связанных с получением бинарных полупроводников:



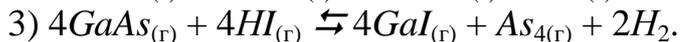
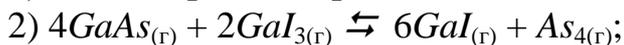
Для реакции (3) вывести константу равновесия K_C . Как изменится скорость этой реакции, если давление в системе увеличить в два раза?

4. Почему при повышении температуры скорость любой реакции увеличивается независимо от того, проходит она с выделением или с поглощением теплоты? Объяснить.

5. При повышении температуры на $27,8^\circ\text{C}$ скорость реакции возросла в 6,9 раза. Вычислить температурный коэффициент реакции и энергию активации при 300 K .

Вариант 18

1. Написать уравнение закона действующих масс для следующих реакций:



Вывести константу равновесия для реакции (2). В каком направлении сместится равновесие в системах (1, 2, 3), если увеличить давление при постоянной температуре?

2. Определить температурный коэффициент скорости реакции, если при понижении температуры на 45°C реакция замедлилась в 25 раз.

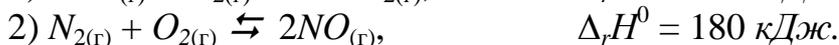
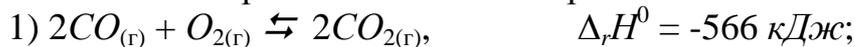
3. Равновесие реакции $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$ установилось при некоторой температуре при следующих равновесных концентрациях $[H_2] = 0,5$ моль/л; $[Br_2] = 0,1$ моль/л и $[HBr] = 1,6$ моль/л. Определить исходные концентрации водорода и брома и константу равновесия K_C . Будут ли K_C и K_P равны?

4. Реакция протекает по уравнению $A + B \rightleftharpoons 2C$. Константа равновесия равна 4. Определить равновесные концентрации веществ, если исходные концентрации равны: $[A] = 5$ моль/л, $[B] = 4$ моль/л.

5. Константа скорости некоторой реакции при 20°C равна $3 \cdot 10^{-2}$, а при 50°C равна $4 \cdot 10^{-1}$ (усл. единицы). Определить энергию активации и рассчитать константу скорости реакции при 30°C .

Вариант 19

1. В каком направлении сместятся равновесия:



а) при понижении температуры?

б) при повышении давления?

Как изменится скорость прямого и обратного процессов?

2. Константа скорости реакции при 288 K равна $2 \cdot 10^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а при 325 K $0,38 \text{ с}^{-1}$. Каковы температурный коэффициент скорости и константа скорости этой реакции при температуре 303 K ?

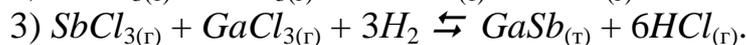
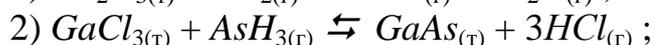
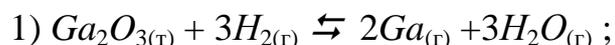
3. Исходные концентрации йода и водорода равны каждая по 1 моль/л. Вычислить равновесные концентрации веществ I_2 , H_2 и HI при 450°C , если константа химического равновесия K_C при этой температуре равна 50. Будут ли K_C и K_P равны?

4. Исходные концентрации оксида углерода и паров воды соответственно равны 0,08 моль/л. Вычислить равновесные концентрации CO , H_2O , H_2 в системе $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, если равновесная концентрация CO_2 оказалась равной 0,05 моль/л. Рассчитать константу равновесия реакции.

5. Реакция при 20°C протекает за 60 с. Сколько времени потребуется для завершения реакции при 40°C , если энергия активации равна $33,5 \text{ кДж/моль}$?

Вариант 20

1. Какие из приведенных ниже систем являются гомогенными и какие гетерогенными:



Написать выражение константы равновесия для приведенных систем. Как изменятся скорости прямого и обратного процессов при увеличении давления в два раза? Будет ли наблюдаться смещение равновесия, в какую сторону?

2. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2,8. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 20 до 75°C ?

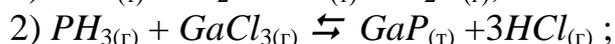
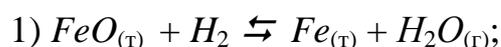
3. Константа равновесия для реакции $A + B \leftrightarrow C + D$ равна двум. Вычислить концентрации всех четырех веществ при равновесии, если начальные концентрации веществ A и B были: $[A] = 5 \text{ моль/л}$, $[B] = 1 \text{ моль/л}$.

4. Каталитическое окисление аммиака выражается общим уравнением: $4NH_3 + 5O_2 \rightleftharpoons 4NO + 6H_2O$. Через некоторое время после начала реакции концентрации стали: $[NH_3] = 0,01 \text{ моль/л}$; $[O_2] = 0,02 \text{ моль/л}$; $[NO] = 0,003 \text{ моль/л}$. Вычислить исходные концентрации аммиака, кислорода и равновесную концентрацию водяного пара. Подсчитать K_C . Будут ли K_C и K_P равны? Если нет, почему?

5. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна $84,6 \text{ кДж/моль}$, а с катализатором $60,6 \text{ кДж/моль}$. Во сколько раз возрастет скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 35°C ?

Вариант 21

1. Написать математическое выражение для скорости следующих процессов:



Как изменится скорость прямого и обратного процессов, если давление в системе увеличить в два раза? Вывести константу равновесия для реакции (2).

2. При 150°C некоторая реакция заканчивается за 16 мин. Принимая температурный коэффициент скорости, равным 2,5, рассчитать, через какое время закончится эта реакция, если проводить ее при 200°C и при 80°C .

3. Вычислить равновесные концентрации H_2 и I_2 в реакции $\text{H}_2 + \text{I}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HI}$, если их начальные концентрации составляли по 0,03 моль/л, а равновесная концентрация $[\text{HI}] = 0,04$ моль/л. Вычислить константу равновесия.

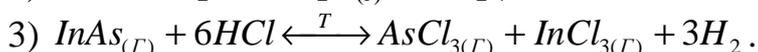
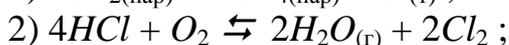
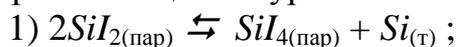
4. В закрытом сосуде установилось равновесие: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$. Константа равновесия равна единице. Определить равновесные концентрации, если смешать 1 моль O_2 и пять молей H_2 ? Сколько процентов CO_2 подверглись превращению в CO ?

5. Один катализатор снижает энергию активации при 300 K на 20 кДж/моль, а другой – на 40 кДж/моль. Какой же катализатор эффективнее? Во сколько раз возрастет скорость реакции при использовании одного или другого катализатора?

Вариант 22

1. Разложение N_2O на поверхности золота при высоких температурах протекает по уравнению $2\text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{N}_2 + \text{O}_2$. Константа скорости данной реакции равна $5 \cdot 10^{-4}$ л/моль·мин при 1173 K . Начальная концентрация $[\text{N}_2\text{O}] = 3,2$ моль/л. Определить скорость реакции при заданной температуре в начальный момент времени и в тот момент, когда разложится 25% N_2O .

2. Написать математическое выражение для скорости химической реакции, протекающей по уравнению:



Как изменится скорость реакции при увеличении давления в 2 раза? Будет ли наблюдаться смещение равновесия?

3. Вычислить температурный коэффициент скорости, если константа скорости ее при 120°C составляет $5,88 \cdot 10^{-4}$, а при 170°C равна $6,2 \cdot 10^{-2}$.

4. Реакция протекает по уравнению $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$. Константа равновесия K_C равна 20. Вычислить равновесные концентрации, если исходные концентрации $[\text{CO}] = 1,4$ моль/л; $[\text{Cl}_2] = 1,5$ моль/л.

5. Чему равна энергия активации реакции, если при повышении температуры от 320 до 350 K скорость ее увеличивается в 8 раз?

Вариант 23

1. Реакция идет по уравнению: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, концентрации реагирующих веществ были: $[\text{NO}] = 0,8$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,6$ моль/л. Как изменится скорость реакции, если концентрацию кислорода увеличить до 0,9 моль/л, а концентрацию оксида азота до 1,2 моль/л?

2. Через некоторое время после начала реакции $3\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons 2\text{C} + 3\text{D}$ концентрации веществ составляли: $[\text{A}] = 3$ моль/л, $[\text{B}] = 2$ моль/л, $[\text{C}] = 1,2$ моль/л. Каковы исходные концентрации веществ A и B , сколько образовалось D ?

3. Вычислить равновесные концентрации H_2 и I_2 в реакции $\text{H}_2 + \text{I}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HI}$, если их начальные концентрации составляли 0,5 моль/л и 2,5 моль/л соответ-

венно, а равновесная концентрация $[HI] = 0,8$ моль/л. Чему равны K_C и K_P , если реакция протекала при 400°C ?

4. Реакция протекает по уравнению $4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O_{(г)} + 2Cl_2$. В какую сторону сместится равновесие этой реакции, если температуру повысить на 20°C , температурные коэффициенты прямой и обратной реакции соответственно равны 3,7 и 2,9? Рассчитайте константу равновесия; $\Delta H^0 = -114,5$ кДж.

5. Каково значение энергии активации некоторой реакции, скорость которой при 350 K в 20 раз больше, чем при 290 K ?

Вариант 24

1. В каком направлении будет смещаться равновесие:

а) с повышением температуры;

б) с повышением давления,

для следующих обратимых реакций:



Как изменятся скорости реакции после разбавления реагирующих смесей в четыре раза?

2. Через некоторое время после начала реакции $3A + B \rightleftharpoons 2C + D$ концентрации веществ составляли: $[A] = 3$ моль/л, $[B] = 1$ моль/л, $[C] = 0,8$ моль/л. Каковы исходные концентрации веществ A и B , сколько образовалось D ?

3. При повышении температуры на 42°C скорость реакции увеличилась в 320 раз. Вычислить температурный коэффициент скорости.

4. Реакция протекает по уравнению $A + B \rightleftharpoons 2C$. Константа равновесия равна 4. Определить равновесные концентрации веществ, если исходные концентрации $[A] = 8$ моль/л, $[B] = 6$ моль/л. Будут ли равны K_C и K_P , если реакция проходит при 300°C ?

5. Константы скорости реакции первого порядка при 303 и 308 K соответственно равны $2,2 \cdot 10^{-3}$ и $4,1 \cdot 10^{-1}$. Рассчитать энергию активации этой реакции и время, в течение которого эта реакция завершится на 75% при 308 K .

Вариант 25

1. Через некоторое время после начала реакции $2A + 3B \rightleftharpoons 2C + D$ концентрации веществ составляли: $[A] = 3$ моль/л, $[B] = 1$ моль/л, $[D] = 0,8$ моль/л. Каковы исходные концентрации веществ A и B , сколько получилось C ? Чему равны константы K_C и K_P , если реакция проходила при 400°C ?

2. Написать математическое выражение скорости для следующих химических реакций:



Как изменится скорость реакций, если увеличить давление в системе в три раза? В каком направлении сместится равновесие? Будет ли влиять изменение температуры на смещение равновесия?

3. Скорость химической реакции возросла в 124 раза, температурный коэффициент равен 2,8. На сколько градусов была повышена температура?

4. Реакция протекает по уравнению $A + B \rightleftharpoons 2C$. Константа равновесия равна 4. Определить равновесные концентрации веществ, если исходные концентрации равны: $[A] = 5$ моль/л, $[B] = 1$ моль/л.

5. Константа скорости некоторой реакции при 20°C равна $3,0 \cdot 10^{-2}$, а при 50°C равна $4,0 \cdot 10^{-1}$. Определить энергию активации и рассчитать скорость реакции при 30°C .

6 Фазовые равновесия

6.1 Гомогенные и гетерогенные системы. Правило фаз Гиббса

Фазой называется часть системы, одинаковая во всех точках по химическому составу и физическим свойствам и отделенная от других частей системы поверхностями (границами раздела).

Различают системы одно- и многофазные. Системы, состоящие из одной фазы, называются *гомогенными*, из двух и более фаз – *гетерогенными*. Например, смесь различных газов (воздух) или морская вода (водный раствор множества различных веществ) представляют собой типичные однофазные гомогенные системы. Примером *гетерогенной* системы может служить насыщенный раствор какой-либо соли с присутствием в нем твердых кристаллов этой соли.

Равновесия в гетерогенных системах, связанных с переходом из одной фазы в другую без изменения химического состава, называются *фазовыми*. К их числу можно отнести равновесия в процессе плавления, испарения, конденсации и т.п. Фазовые равновесия, так же как химические равновесия, характеризуются минимальным значением энергии Гиббса системы, отсутствием изменения этой энергии ($\Delta G = 0$) и равенством скоростей прямого и обратного процессов.

Так, например, равновесие в системе лед – вода ($H_2O_{(к)} \rightleftharpoons H_2O_{(ж)}$) характеризуется равенством скоростей плавления льда и кристаллизации воды.

Для всех фазовых равновесий справедлив принцип Ле Шателье. Например, в системе лед-вода равновесие можно сместить в сторону плавления льда, повышая температуру, т.к. переход $H_2O_{(к)} \rightleftharpoons H_2O_{(ж)}$ сопровождается поглощением энергии ($\Delta H > 0$).

Одним из наиболее общих законов гетерогенных (фазовых) равновесий является *правило фаз*, установленное американским физиком Дж.У.Гиббсом. Согласно этому правилу, в равновесной системе число фаз Φ , число независимых компонентов K_n , число степеней свободы C и число внешних факторов, влияющих на равновесие системы n , связаны следующим соотношением:

$$C = K_n - \Phi + n.$$

Число степеней свободы C – это число условий (температура, давление, концентрация), произвольное изменение которых в известных пределах не меняет числа и вида фаз системы. Число степеней свободы иногда называют *вариантностью системы*. По числу степеней свободы системы разделяют на инвариантные ($C = 0$), моновариантные ($C = 1$), поливариантные ($C > 2$).

Компоненты K – это отдельные химически однородные вещества, которые входят в систему, могут быть выделены из нее и существовать независимо длительное время.

При рассмотрении фазовых равновесий, когда в системе не происходит химических превращений, понятия «компонент» и «независимый компонент» совпадают, т.е. $K_n = K$. Однако, если в системе одновременно с фазовыми превращениями происходит химическая реакция, эти понятия различаются. В общем случае число независимых компонентов K_n равно общему числу компо-

нентов K за вычетом числа уравнений независимых реакций, связывающих эти компоненты P , т.е. $K_H = K - P$.

К внешним факторам, влияющим на равновесие системы n , чаще всего относят температуру и давление. Если в системе имеются газы, то оба этих параметра могут оказывать влияние на состояние равновесия, т.е. $n = 2$. Если в системе газов нет, то только температура может влиять на равновесие, т.е. $n = 1$.

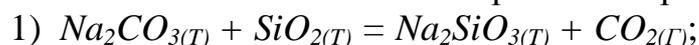
Для изучения свойств металлов и сплавов часто пользуются методом *термического анализа*. Сущность метода термического анализа состоит в установлении зависимости между изучаемым свойством и составом системы. Чаще всего изучаемым свойством является температура плавления (кристаллизации). При проведении термического анализа строится диаграмма в координатах: температура плавления (кристаллизации) – процентный состав компонентов. Такая диаграмма называется *диаграммой плавкости*.

В зависимости от свойств материалов, образующих сплавы, выделяют различные типы диаграмм плавкости. В последующих примерах рассмотрены основные типы диаграмм плавкости.

6.2 Примеры решения типовых задач

Задача 1

В стеклоплавильных печах протекают реакции:



Применить правило фаз к каждой реакции в отдельности.

Решение

Определим число фаз и независимых компонентов в каждой реакции.

1) Число фаз $\Phi = 4$. Три твердых вещества (Na_2CO_3 , SiO_2 , Na_2SiO_3) представляют собой отдельные фазы, а газ CO_2 – четвертая фаза.

Число независимых компонентов $K_H = K - P$, где K – общее число компонентов в системе, P – число реакций. $K_H = 4 - 1 = 3$. Поскольку в системе имеются газы, то число внешних факторов, влияющих на состояние системы, $n = 2$.

Правило фаз можно представить в виде:

$$C = K_H - \Phi + 2.$$

Тогда $C = 3 - 4 + 2 = 1$. Система моновариантна.

2) Число фаз $\Phi = 3$ (все три фазы твердые).

$K_H = K - P$, $K_H = 3 - 1 = 2$, $n = 1$, т.к. газов в системе нет. Правило фаз можно представить в виде:

$$C = K_H - \Phi + 1.$$

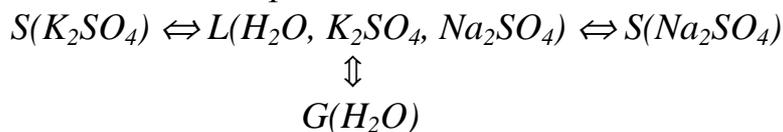
Тогда $C = 2 - 3 + 1 = 0$. Система инвариантна.

Задача 2

Определить вариантность системы, состоящей из раствора K_2SO_4 и Na_2SO_4 в воде, в присутствии паров воды и кристаллов обеих солей.

Решение

В системе имеются следующие фазы: раствор солей в воде $L(H_2O, K_2SO_4, Na_2SO_4)$, кристаллы обеих солей $S(K_2SO_4)$ и $S(Na_2SO_4)$, пары воды $G(H_2O)$. Все эти четыре фазы находятся в равновесии:



Общее число компонентов в системе равно трем ($K = 3$). Поскольку химических реакций в системе не происходит, $K_n = K = 3$. Так как в системе есть пар, $n = 2$. По правилу фаз определяем вариантность системы:

$$C = K_n - \Phi + n,$$

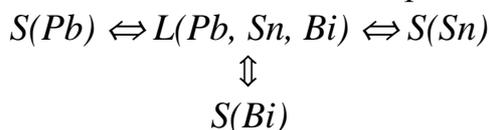
$$C = 3 - 4 + 2 = 1. \text{ Система моновариантна.}$$

Задача 3

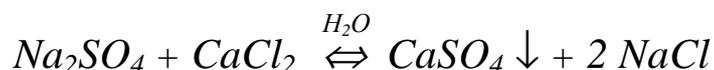
Определить, какое максимальное число фаз может иметь сплав, состоящий из свинца, олова, висмута. Назвать все фазы.

Решение

Запишем правило фаз $C = K_n - \Phi + n$ относительно числа фаз $\Phi = K_n - C + n$. Поскольку в системе газов нет, $n = 1$. Число независимых компонентов $K_n = K = 3$, поскольку никаких реакций в системе не происходит. Максимальное число фаз в системе возможно при минимальном значении числа степеней свободы, т.е. когда $C = 0$. Тогда $\Phi_{max} = K_n + n$ или $\Phi_{max} = 4$. В этой системе могут быть следующие фазы: жидкий расплав всех металлов и кристаллы каждого из трех металлов, находящиеся в равновесии.

**Задача 4**

При растворении $NaCl$ и $CaCl_2$ в воде никаких реакций между $NaCl$, $CaCl_2$ и H_2O не происходит. При растворении же Na_2SO_4 и $CaCl_2$ протекает реакция:



Подсчитать в обоих случаях вариантность системы.

Решение

а) В первом случае при растворении обеих солей в воде образуется одна фаза – раствор $L(H_2O, NaCl, CaCl_2)$. Поскольку реакции в системе не происходит, число независимых компонентов равно общему числу компонентов $K_n = K = 3$ ($H_2O, NaCl, CaCl_2$). Газов в системе нет, $n = 1$. Тогда вариантность системы будет $C = K_n - \Phi + 1$ или $C = 3 - 1 + 1 = 3$. Система трехвариантна.

б) Во втором случае в ходе реакции образуется твердый осадок $CaSO_4$. Остальные вещества системы находятся в растворе. Таким образом в системе образуется две фазы: $S(CaSO_4)$ и $L(H_2O, Na_2SO_4, CaCl_2, NaCl)$, т.е. $\Phi = 2$.

Общее число компонентов в системе - пять, включая воду. Поскольку в системе идет реакция, число независимых компонентов:

$$K_n = K - P = 5 - 1 = 4$$

Определим вариантность системы, учитывая, что в ней нет газов ($n=1$).

$$C = K_n - \Phi + 1,$$

$C = 4 - 2 + 1 = 3$. Система трехвариантна.

Задача 5

Определить, какое максимальное число фаз возможно в системе, состоящей из $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $NaCl$ и воды? Назвать все фазы.

Решение

Условие максимального числа фаз $C = 0$. Тогда $\Phi_{max} = K_n + n$.

Поскольку реакций в системе не происходит, а общее число компонентов, включая воду, равно 5, то число независимых компонентов тоже будет равно 5.

Поскольку в системе нет газов, $n = 1$. Тогда $\Phi_{max} = 5 + 1 = 6$. Назовем все шесть возможных фаз: раствор $L(H_2O, CaCl_2, BaCl_2, SrCl_2, NaCl)$, кристаллы солей: $S(CaCl_2)$, $S(BaCl_2)$, $S(SrCl_2)$, $S(NaCl)$, кристаллы воды (лед) $S(H_2O)$.

Задача 6

Возможно ли существование четырех фаз в однокомпонентной, двухкомпонентной системах? Доказать.

Решение

а) Рассмотрим случай однокомпонентной системы $K_n = 1$. По условию $\Phi = 4$. Подставим значения K_n и Φ в выражение правила фаз $C = K_n - \Phi + n$. Допустим, что в системе есть газы ($n = 2$). Тогда $C = 1 - 4 + 2 = -1$. Поскольку вариантность системы отрицательной быть не может, существование четырех фаз в однокомпонентной системе не возможно.

б) Рассмотрим случай двухкомпонентной системы $K_n = 2$. Допустим, что в системе газов нет $n = 1$. По условию $\Phi = 4$. Подставим значения K_n , Φ и n в выражение правила фаз $C = K_n - \Phi + n$.

Тогда $C = 2 - 4 + 1 = -1$.

Существование системы невозможно.

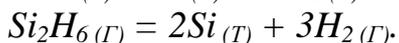
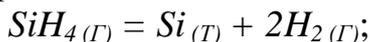
Если в системе газы присутствуют, то $n = 2$.

Тогда $C = 2 - 4 + 2 = 0$.

Существование четырех фаз в двухкомпонентной системе возможно только при условии присутствия в ней газов.

Задача 7

Кремний получают разложением сплавов при температуре $400 - 500^\circ C$ в ходе реакций:



Определить фазовый состав и вариантность суммарной реакции в данном интервале температур.

Решение

Общее число компонентов в системе равно 4 (SiH_4 , SiH_6 , Si , H_2). Поскольку в системе протекают две реакции, число независимых компонентов:

$$K_n = K - P = 4 - 2 = 2.$$

Число фаз в системе $\Phi = 2$ ($Si_{(г)}$ и смесь газов $G(SiH_4, SiH_6, H_2)$). Определим вариантность системы $C = K_{н} - \Phi + n$. Поскольку в системе есть газы, $n = 2$. Тогда $C = 2 - 2 + 2 = 2$. Система бивариантна.

Задача 8

По следующим данным построить диаграмму состояния системы свинец – сурьма ($Pb - Sb$).

Содержание свинца в сплаве, %	0	20	40	60	80	90	100
Температура выделения первых кристаллов, °C	632	580	520	433	300	273	326

По диаграмме определить:

- тип диаграммы;
- состав эвтектики и температуру ее кристаллизации;
- применить правило фаз для всех полей, линий и характерных точек диаграммы;
- построить кривые охлаждения для чистых компонентов (Pb и Sb) и смесей, содержащих 20, 50, 70% Pb ;
- определить массы и состав твердой и жидкой фаз при кристаллизации 1 кг сплава, первоначально содержащего 30% Pb при охлаждении до температуры 530 °C.

Решение

Пользуясь данными таблицы, построим диаграмму плавкости (рис. 6.1-а).

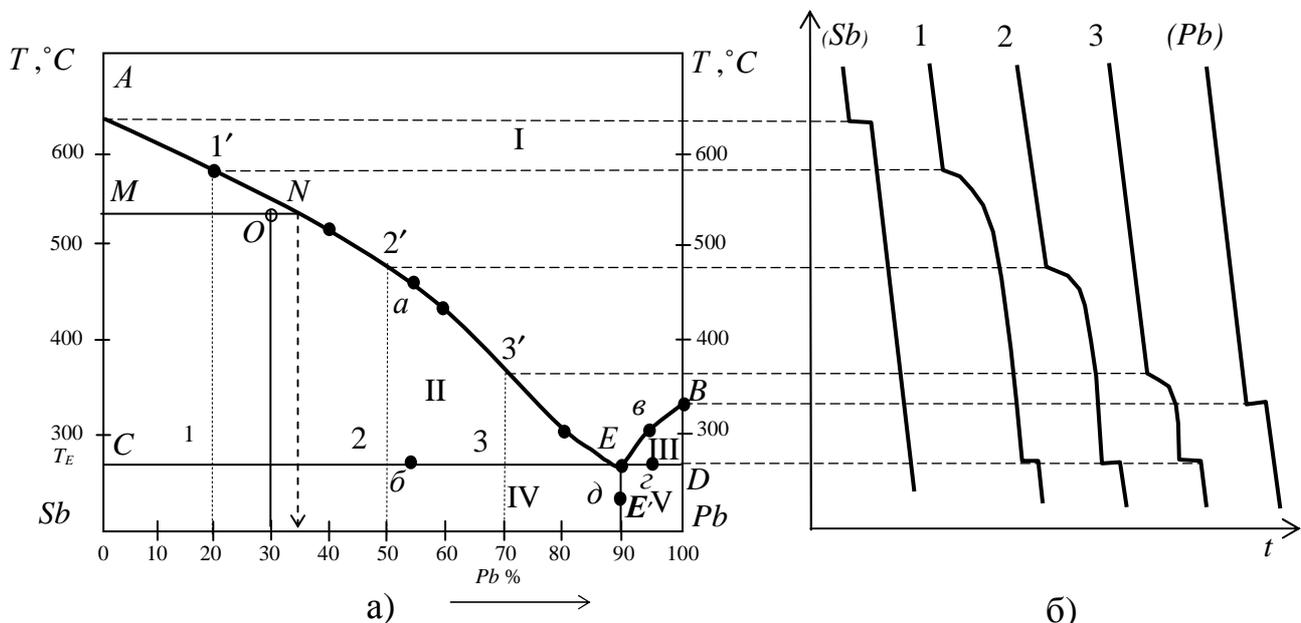


Рис. 6.1 - а) диаграмма плавкости системы $Pb - Sb$; б) кривые охлаждения

Соединив проставленные согласно данным таблицы точки, получим линию ликвидуса AEB . Проведя через **точку эвтектики** E линию, параллельную оси состава, получим линию вымораживания эвтектики CED , а проведя через точку E линию, перпендикулярную оси состава, получим линию эвтектики EE' .

а) Построенная диаграмма относится к диаграммам двухкомпонентных механических смесей с простой эвтектикой (к эвтектическим диаграммам).

б) Состав эвтектики определяется проекцией т. E на ось состава: 90% Pb , 10% Sb . Температура кристаллизации эвтектики определяется проекцией т. E на ось температуры $T_E = 273^\circ C$.

в) На каждой из линий диаграммы проставим точки $a, в, з, д$, а каждую область диаграммы обозначим цифрами I – V.

Для каждой области и указанных точек определим вид фазы, число компонентов, фаз и степеней свободы, вычисленных по правилу фаз $C = K_H - \Phi + 1$. Результаты расчета поместим в таблицу.

Область, точка	Вид фазы	K_H	Φ	C
I	$L(Sb + Pb)$	2	1	2
II	$S(Sb) + L(Sb + Pb)$	2	2	1
III	$S(Pb) + L(Sb + Pb)$	2	2	1
IV	$S(Sb) + S_3(Sb + Pb)$	2	2	1
V	$S(Pb) + S_3(Sb + Pb)$	2	2	1
т. E	$S(Sb) \Leftrightarrow L_3(Sb + Pb) \Leftrightarrow S(Pb)$	2	3	0
т. a	$S(Sb) \Leftrightarrow L(Sb + Pb)$	2	2	1
т. $б$	$S(Sb) \Leftrightarrow L_3(Sb + Pb) \Leftrightarrow S(Pb)$	2	3	0
т. $в$	$S(Pb) \Leftrightarrow L(Sb + Pb)$	2	2	1
т. $з$	$S(Pb) \Leftrightarrow L_3(Sb + Pb) \Leftrightarrow S(Pb)$	2	3	0
т. $д$	$S(Sb) \Leftrightarrow S(Pb)$	2	2	1
т. A	$S(Sb) \Leftrightarrow L(Sb)$	1	2	0
т. B	$S(Pb) \Leftrightarrow L(Pb)$	1	2	0

г) Для построения кривых охлаждения чистых металлов спроецируем точки A и B , соответствующие температурам кристаллизации чистых Sb и Pb на поле графика кривых охлаждения (рис. 6.1-б). Кривые охлаждения чистых металлов будут иметь одну температурную задержку (полочку).

Проведем пунктирные линии для 20% Pb (1 – 1'), 50% Pb (2 – 2'), 70% Pb (3 – 3'), перпендикулярные оси состава до пересечения с линиями ликвидуса и вымораживания эвтектики. Спроецируем эти точки, а также т. E , т. A , т. B на поле графика кривых охлаждения. Именно они определяют температуры начала и конца кристаллизации и позволяют построить кривые охлаждения для чистых веществ (Sb), (Pb) эвтектического состава (т. E) и сплавов 1, 2, 3.

д) По приведенным данным состава (30% Pb) и температуры ($530^\circ C$) строим на диаграмме фигуративную точку O . Согласно **правилу рычага** масса твердой фазы m_T так относится к общей массе расплава m , как отрезок ноды, отвечающий за жидкую фазу (ON) к общей длине ноды MN . То есть:

$$\frac{m_T}{m} = \frac{ON}{MN}.$$

Согласно диаграмме $MN = 34$, $ON = 4$.

Тогда
$$m_T = m \frac{ON}{MN} = 1 \cdot \frac{4}{34} = 0,117 \text{ (кг)}.$$

Масса жидкой фазы $m_{жс}$ может быть определена из выражения $m = m_T + m_{жс}$, либо

из соотношения:

$$\frac{m_{жс}}{m} = \frac{MO}{MN},$$

где MO – отрезок, отвечающий за твердую фазу, $MO = 30$.

Тогда
$$m_{жс} = m \frac{MO}{MN} = 1 \cdot \frac{30}{34} = 0,883 \text{ (кг)}.$$

Состав твердой фазы - 100% Sb , поскольку фигуративная точка O находится в области II, где кристаллизуется только чистая сурьма.

Состав жидкой фазы определяется проекцией точки N на линии ликвидуса, что соответствует 34% Pb .

Таким образом при заданных условиях из 1 кг расплава выделится 0,117 кг твердой 100% Sb , жидкого расплава останется 0,883 кг, а состав его изменится и станет 34% Pb и 66% Sb .

Задача 9

По данной диаграмме плавкости системы $Au - Pt$ (рис. 6.2) определить:

- тип диаграммы;
- состав фаз, число компонентов, фаз и степеней свободы в каждой из областей, ограниченных линиями диаграммы и в обозначенных точках на линиях;
- какая часть расплава, содержащего 40% Pt , кристаллизуется при охлаждении до $1300^\circ C$? Каков состав образовавшихся кристаллов?
- сколько золота перейдет в твердую фазу, если 300 г расплава, содержащего 60% Pt , охладить до $1500^\circ C$?
- до какой температуры необходимо охладить расплав, содержащий 70% Pt , чтобы получить твердый раствор с содержанием 90% Pt ?

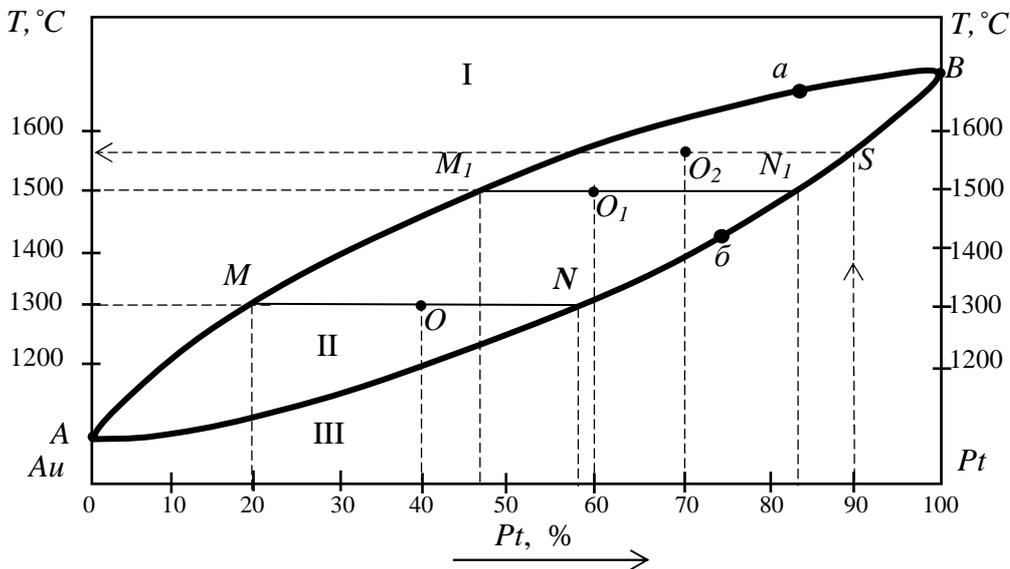


Рис. 6.2 - Диаграмма плавкости системы $Au - Pt$

Решение

а) Судя по конфигурации линий, это диаграмма двухкомпонентных твердых растворов с неограниченной растворимостью.

б) Линия ликвидуса AaB и линия солидуса AbB разделяют диаграмму на три области I, II, III. Определим вид фазы, число компонентов, фаз и степеней свободы для каждой из областей и указанных точек. Результаты поместим в таблицу.

Область, точка	Вид фазы	K_H	Φ	C
I	$L(Au + Pt)$	2	1	2
II	$S_\alpha(Au + Pt) + L(Au + Pt)$	2	2	1
III	$S_\alpha(Au + Pt)$	2	1	2
т.а	$S_\alpha(Au + Pt) \Leftrightarrow L(Au + Pt)$	2	2	1
т.б	$S_\alpha(Au + Pt)$	2	1	2

в) По указанным данным (40% Pt и $T = 1300^\circ C$) построим фигуративную точку O . Через нее проводим ноду MN . Согласно правилу рычага масса твердой фазы m_T так относится к общей массе системы m , как отрезок ноды (плечо рычага), отвечающий за жидкую фазу MO , относится к длине всей ноды MN , т.е.

$$\frac{m_T}{m} = \frac{MO}{MN}.$$

По диаграмме определяем $MO = 20$, $MN = 38$. Следовательно при заданных условиях кристаллизации подвергнется $\frac{m_T}{m} = \frac{20}{38} = 0,52$ массы всего расплава. Состав кристаллов определяется проекцией точки N на ось состава – 58% Pt .

г) По указанным данным (60% Pt и $T = 1500^\circ C$) построим фигуративную точку O_1 . Через нее проведем ноду M_1N_1 .

Согласно правилу рычага $\frac{m_T}{m} = \frac{M_1O_1}{M_1N_1}$. По диаграмме определяем $M_1O_1 = 13$, $M_1N_1 = 46$. Найдем массу твердой фазы:

$$m_T = m \cdot \frac{M_1O_1}{M_1N_1} = 300 \cdot \frac{13}{46} = 108,3 \text{ (г)}.$$

Состав твердой фазы определяет проекция на ось состава точки соответствия на линии солидуса (N_1) – 83% Pt . Следовательно, золота в твердой фазе будет 17% или 18,4 (г).

д) Проведем линию, перпендикулярную оси состава из отметки 90% Pt до пересечения с линией солидуса (т. S). Спроецируем т. S на ось температур. Получаем $T = 1560^\circ C$. Поскольку фигуративная точка O_2 , соответствующая заданному первоначальному составу (70% Pt) и полученной температуре ($1560^\circ C$), находится в пределах области II, то твердый раствор заданного состава (90% Pt) в данных условиях получить можно, и температура, до которой необходимо охладить расплав заданного состава, равна $1560^\circ C$.

Задача 10

По диаграмме плавкости системы $Bi - Te$ (рис.6.3) определить:

- тип диаграммы и ее особенности;
- состав всех сплавов, начинающих затвердевать при температуре $420^\circ C$;
- чему равны фазы, число компонентов, фаз и степеней свободы для каждой из отдельных точек (от 1 до 10);
- определить количество и состав фаз в точках 5 и 8, если общая масса системы равна 1 кг;

д) построить кривые охлаждения для сплавов, исходное состояние которых отмечено на диаграмме точками 1, 2, 3, 4.

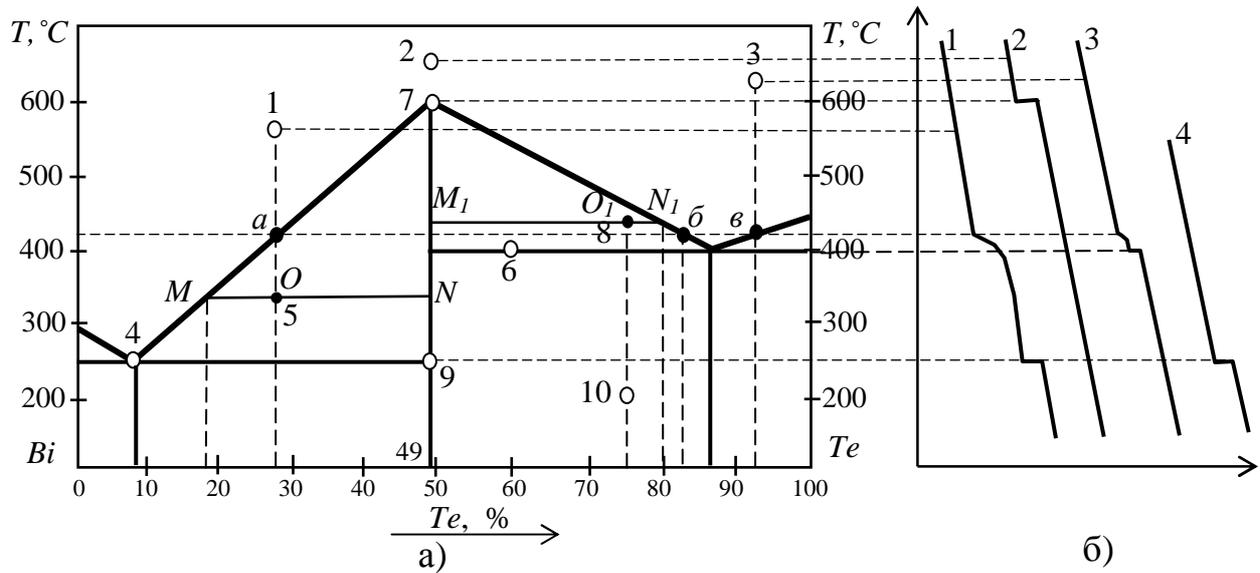


Рис.6.3 а) диаграмма плавкости системы $Bi - Te$; б) кривые охлаждения

Решение

а) То, что приведенная диаграмма имеет две точки эвтектики и ярковыраженный максимум (т. 7), говорит в пользу того, что это диаграмма плавкости двухкомпонентной системы, образующей устойчивое химическое соединение (дистектическая диаграмма). Химическое соединение $BiTe$ имеет температуру плавления, определяемую сингулярной точкой 7.

б) Проведем на диаграмме пунктирную линию, соответствующую температуре $420^\circ C$. Точки пересечения с линией ликвидуса обозначим $a, б, в$. Проекции этих точек на ось состава дают состав всех сплавов, начинающих затвердевать при температуре $420^\circ C$: т. a – 28% Te , т. $б$ – 83% Te , т. $в$ – 93% Te .

в) Вид фаз, а также число компонентов, фаз и степеней свободы, рассчитанных по правилу фаз, для всех отмеченных на диаграмме точек поместим в таблицу.

Точки	Вид фазы	K_H	Φ	C
1	$L(Bi + BiTe)$	2	1	2
2	$L(BiTe)$	2	1	2
3	$L(BiTe + Te)$	2	1	2
4	$S(Bi) \Leftrightarrow L_3(Bi + BiTe) \Leftrightarrow S(BiTe)$	2	3	0
5	$S(BiTe) + L(Bi + BiTe)$	2	2	1
6	$S(BiTe) \Leftrightarrow L_3(BiTe + Te) \Leftrightarrow S(Te)$	2	3	0
7	$L(BiTe) \Leftrightarrow S(BiTe)$	1	2	0
8	$S(BiTe) + L(BiTe + Te)$	2	2	1
9	$S(BiTe)$	1	1	1
10	$S(BiTe) + S_3(BiTe + Te)$	2	2	1

г) Обозначим точку 5 через O . Определим количество и состав фаз для фигуративной точки O . Для этого проведем через нее линию, параллельную оси состава. Точки пересечения с линией ликвидуса и солидуса химического соеди-

нения обозначим соответственно буквами M и N . Массу выделившегося химического соединения $BiTe$ определим по правилу рычага:

$$\frac{m_T}{m} = \frac{MO}{MN}.$$

По диаграмме находим: $MN = 49 - 18 = 31$, $MO = 28 - 18 = 10$.

Подставляя значения общей массы $m = 1$ кг и значения плеч рычага MO и MN , получаем: $m_T = 1 \cdot \frac{10}{31} = 0,32$ (кг).

Состав твердой фазы определяется проекцией точки N на ось состава. Таким образом твердая фаза целиком состоит из химического соединения $BiTe$, которое содержит 49% Te .

Масса жидкой фазы определяется из выражения:

$$m_{ж} = m - m_T = 1 - 0,32 = 0,68 \text{ (кг)}.$$

Состав жидкой фазы определяется проекцией точки M на ось состава, т.е. 18% Te .

Аналогичным образом определяем количество и состав фаз для точки 8. Обозначим ее через O_1 и проведем ноду M_1N_1 . Массу выделившегося химического соединения $BiTe$ определим по правилу рычага: $\frac{m_T}{m} = \frac{O_1N_1}{M_1N_1}$.

По диаграмме находим: $M_1N_1 = 80 - 49 = 31$;

$$O_1N_1 = 80 - 75 = 5.$$

Подставляя значения общей массы $m = 1$ кг и значения плеч рычага M_1N_1 и O_1N_1 , получаем: $m_T = 1 \cdot \frac{5}{31} = 0,16$ (кг).

Твердая фаза целиком состоит из химического соединения $BiTe$, которое содержит 49% Te . Масса жидкой фазы в т. 8 определяется из выражения:

$$m'_{ж} = m - m'_T = 1 - 0,16 = 0,84 \text{ (кг)}.$$

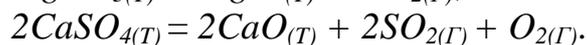
Состав жидкой фазы определяется проекцией т. N_1 на ось состава, т.е. 80% Te .

д) Для построения кривых охлаждения спроецируем точки 1, 2, 3, 4 на ось состава до пересечения с линиями ликвидуса и вымораживания эвлектики. Полученные точки (a , 7, b , 4) спроецируем на поле графика кривых охлаждения. Именно они определяют температуры начала и конца кристаллизации и позволяют построить кривые охлаждения для составов, определяемых заданными точками на диаграмме (рис. 6.3 б)

6.3 Варианты контрольных заданий

Вариант 1

1. В керамическом производстве при разных температурах протекают реакции:



Примените правило фаз к каждой реакции.

2. При $T = 144^\circ \text{C}$ жидкий расплав, состоящий из 40% Cd и 60% висмута, находится в равновесии с твердыми кристаллами кадмия и висмута. Определить число фаз (какие?) и сколько степеней свободы имеет такая система.

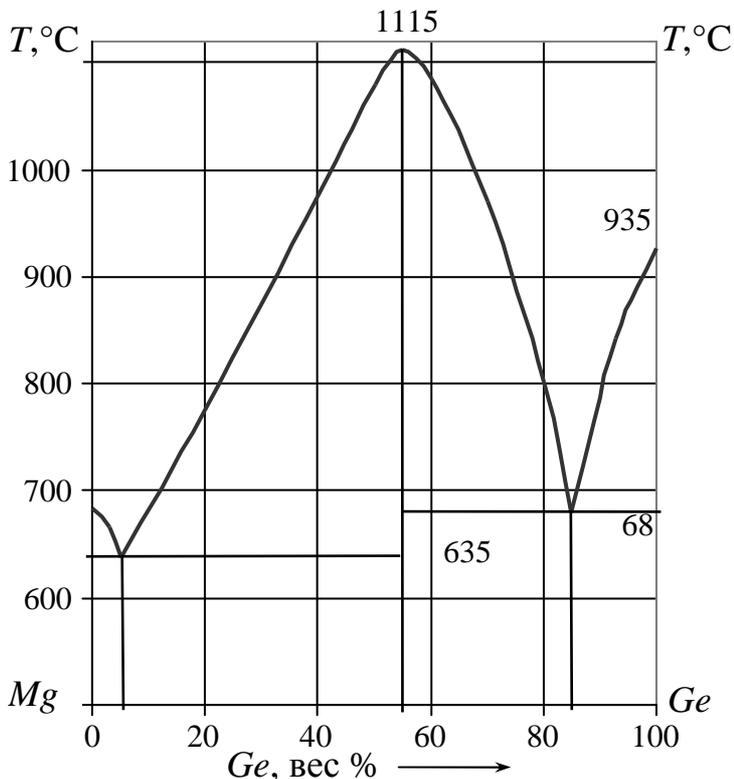
3. Вычертите диаграмму состояния системы AgCl и NaCl по следующим данным:

AgCl , вес%	0	20	40	60	80	100
Т-ра нач. кристал.	800	730	660	600	525	450
Т-ра конц. кристал.	800	675	575	500	475	450

По построенной диаграмме определить:

- тип диаграммы плавкости;
- состав твердой и жидкой фаз при 550°C для сплава, содержащего 60% хлористого серебра, и количественное соотношение этих фаз;
- построить кривые охлаждения для смесей, содержащих 0, 50, 70 и 100% хлорида серебра;

4. По диаграмме состояния магний – германий определить:



а) тип диаграммы состояния и ее особенности;

б) состав эвтектик и хим. соединения;

в) температуру начала и конца кристаллизации составов, содержащих 0, 20, 60, 80 и 100% германия. Построить кривые охлаждения для указанных составов;

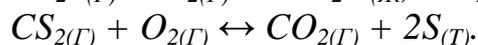
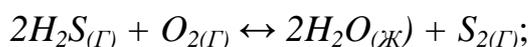
г) число компонентов, число фаз и число степеней свободы в каждой из областей, ограниченных линиями диаграммы, на линиях.

Что значит данное число степеней свободы?

Сформулируйте правило фаз Гиббса. Что называется фазой, компонентом?

Вариант 2

1. При очистке воздуха активированным углем при 40°C протекают реакции:

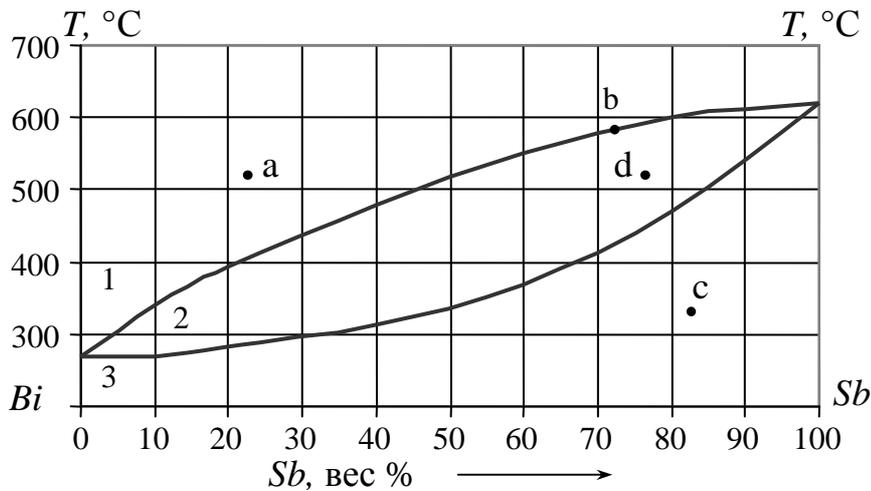


Определить в этой системе число фаз, число независимых компонентов и число степеней свободы.

2. Возможно ли существование пяти фаз в двухкомпонентной и трехкомпонентной системах? Как доказать?

3. По следующим данным построить диаграмму состояния системы: маг-

2. Какое максимальное число фаз может иметь сплав, состоящий из свинца, олова и висмута? Чему равна в этом случае вариантность системы?



3. По диаграмме плавкости системы висмут-сурьма ($Bi - Sb$):

а) Определить тип диаграммы, число компонентов, число фаз и число степеней свободы в каждой из областей, ограниченных линиями диаграммы, на линиях и в точках, показанных на рисунке. Что значит данное число степеней свободы?

б) 50 г расплава, содержащего 60% сурьмы, охладили до 450°C. Сколько образовалось твердого раствора и каков его состав?

в) Построить кривые охлаждения для 30%, 70%, и 100% сплавов (по сурьме). Объяснить ход этих кривых.

Дать определение твердых растворов, назвать типы твердых растворов.

4. Построить диаграмму состояния системы висмут-теллур ($Bi - Te$) по следующим данным:

Bi , вес%	100	93	80	60	52	30	15	0
Т-ра появления кристаллов, °С	271	250	400	540	570	480	398	430

По построенной диаграмме определить:

а) тип диаграммы и ее особенности;

б) чему равно число компонентов, число фаз и число степеней свободы в каждой из областей, ограниченных линиями диаграммы, на линиях;

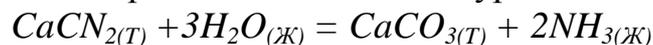
в) определить % -ный состав эвтектик и химического соединения;

г) построить кривые охлаждения для сплавов, содержащих 0, 20, 30, 80 и 100% висмута.

Сформулируйте правило фаз Гиббса. Что называется фазой, компонентом, эвтектикой?

Вариант 4

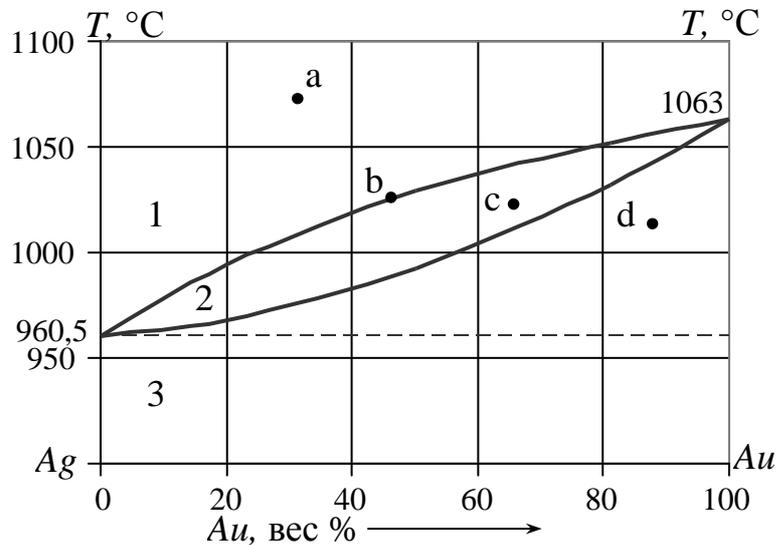
1. Цианамид кальция разлагается водой по уравнению:



Определить в этой системе число фаз, число независимых компонентов и степеней свободы.

2. Возможно ли существование однокомпонентной системы, состоящей из четырех фаз? Как доказать?

3. Сплав золото-серебро ($Au - Ag$) используется в качестве припоя. По диаграмме плавкости системы серебро-золото определите:



а) тип диаграммы;

б) число степеней свободы в точках a, b, c, d;

в) можно ли выделить из системы серебро в чистом виде из сплавов, содержащих 70, 80 90% серебра?

г) определите первоначальный состав и количества твердой и жидкой фаз при охлаждении сплава, содержащего 40% золота до температуры $1000^{\circ}C$, масса состава 1 кг.

д) постройте кривые охлаждения для сплавов, содержащих 0, 20, 40, 60, 80, 100% золота.

4. Построить диаграмму состояния системы медь-серебро по следующим данным:

Cu , вес, %	100	80	70	60	40	28	20	0
Т-ра появления кристаллов, $^{\circ}C$	1084	990	930	880	820	800	820	962

По построенной диаграмме определить:

а) тип диаграммы и ее особенности;

б) состав эвтектики и температуру ее затвердевания, что называется эвтектикой;

в) определить число компонентов, число фаз и число степеней свободы в точках, в каждой из областей, ограниченных линиями, на линиях? Что значит данное число степеней свободы?

г) построить кривые охлаждения для сплавов, содержащих 50, 72, 90 и 100% серебра?

д) сколько кг и какого компонента выделится из 2 кг расплава, содержащего 90% серебра охлажденного до $830^{\circ}C$? Сформулируйте правило фаз Гиббса.

Вариант 5

1. В керамическом производстве при разных температурах протекают реакции:



Примените правило фаз к каждой реакции в отдельности.

2. При 144°C жидкий расплав, состоящий из 40% алюминия и 60% кремния, находится в равновесии с твердыми кристаллами алюминия и кремния. Определить число фаз (какие?) и число степеней свободы.

3. Вычертите диаграмму состояния системы $AgCl - NaCl$ по следующим данным:

$AgCl$, вес, %	0	20	40	60	80	100
Т-ра начала крист., °C	800	730	660	600	525	450
Т-ра конца кристалл., °C	800	675	575	500	475	450

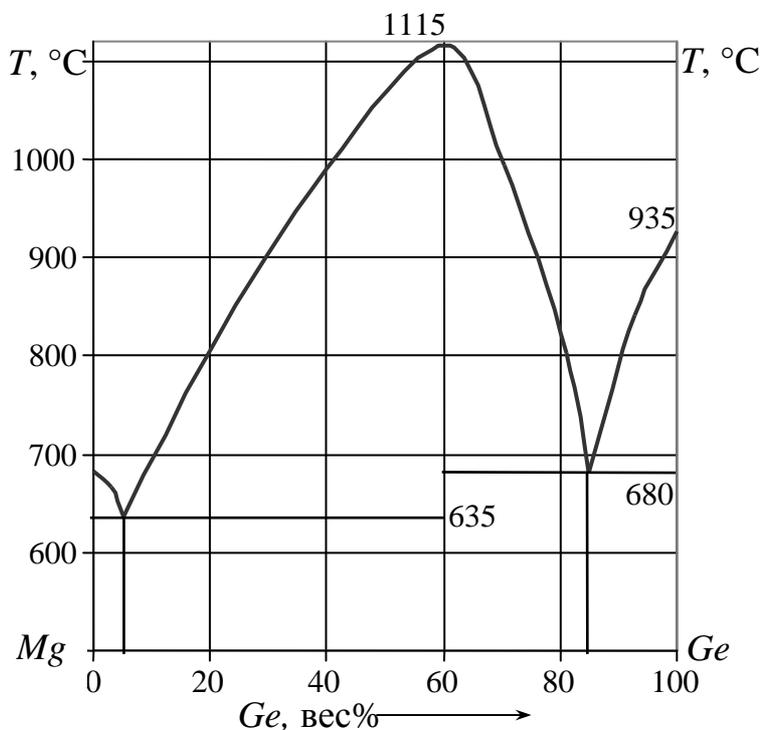
По построенной диаграмме определить:

а) тип диаграммы плавкости;

б) состав твердой и жидкой фаз при 550 °C для сплава, содержащего 60% хлористого серебра, и количественное соотношение этих фаз;

в) построить кривые охлаждения для смесей, содержащих 0, 50, 70 и 100% хлорида серебра.

4. По диаграмме состояния магний – германий определить:



а) тип диаграммы состояния и ее особенности;

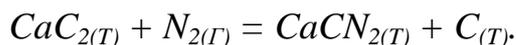
б) состав эвтектик и химического соединения;

в) температуры начала и конца кристаллизации составов, содержащих 0, 20, 60, 80 и 100% германия. Построить кривые охлаждения для указанных составов.

г) определить число компонентов, число фаз и число степеней свободы в каждой из областей, ограниченных линиями диаграммы, на линиях. Что значит данное число степеней свободы? Сформулируйте правило фаз Гиббса, что называется фазой, компонентом?

Вариант 6

1. Цианамид кальция получают нагреванием в печи карбида кальция в атмосфере азота по реакции:

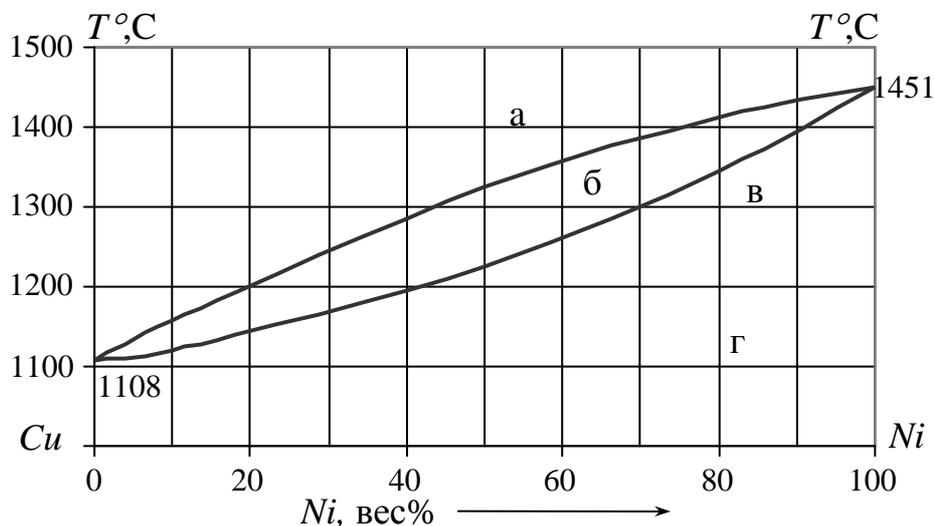


Определить фазовый состав и число степеней свободы.

Примените правило фаз к каждой реакции в отдельности.

2. Пользуясь правилом фаз, определить число степеней свободы в системе, состоящей из раствора KNO_3 , $NaNO_3$ в воде в присутствии кристаллов обеих солей и паров воды.

3. Медь и никель образуют непрерывный ряд твердых растворов. Расплав,



содержащий 60% никеля, охлаждали до 1300°C , после чего жидкую фазу сливали; выпавшие кристаллы твердого раствора расплавляли при 1500°C и жидкий расплав вновь охлаждали до 1350°C .

Определить:

а) сколько выпало твердой фазы при первичном и повторном охлаждении, если количество исходного расплава составляло 20 кг;

б) какого состава получались при этом твердая и жидкая фазы;

в) построить кривые охлаждения для сплавов, содержащих 20, 40, 60, 100% никеля.

4. Построить диаграмму состояния системы висмут-теллур по следующим данным:

Bi , вес%	100	93	80	60	52	30	15	0
T -ра появления кристаллов, $^\circ\text{C}$	271	250	400	540	570	480	398	430

По построенной диаграмме:

а) определить тип диаграммы и ее особенности;

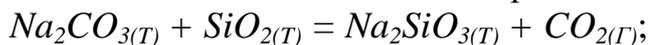
б) применить правило фаз Гиббса для всех полей, линий и характерных точек на этой диаграмме;

в) построить кривые охлаждения для сплавов, содержащих 0, 20, 15, 52, 80 и 100% висмута.

Сформулируйте правило фаз Гиббса. Что называется фазой, компонентом, эвтектикой.

Вариант 8

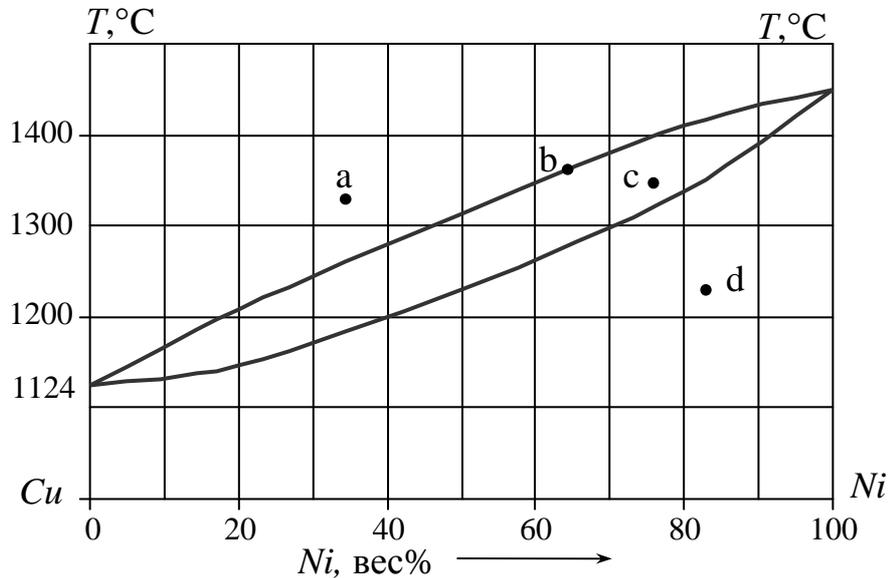
1. В стеклоплавильных печах протекают реакции:



Применить правило фаз ко всей системе в целом.

2. Определить наибольшее число фаз, которые могут находиться в равновесии в системе, состоящей из воды и сахара. Какую вариантность имеет система?

3. Медь и никель образуют непрерывный ряд твердых растворов. Определить:



а) число степеней свободы, число компонентов, число фаз в каждой из областей, ограниченных линиями диаграммы, на линиях и в точках а, b, с, d. Что значит данное число степеней свободы?

б) 50 г расплава, содержащего 60% никеля, охладили до 1300°C. Сколько образовалось твердого раствора, каков его состав?

в) Построить кривые охлаждения сплавов, содержащих 0, 40, 60 и 100% никеля. Что понимается под твердым раствором? Назвать типы твердых растворов.

4. Сплав алюминия с кремнием широко используется в машиностроении. Построить диаграмму состояния системы алюминий – кремний по следующим данным:

Al, вес %	0	30	50	70	87	90	100
T-ра появления кристаллов, °C	1420	1260	1120	900	587	590	660

а) определить тип диаграммы, ее особенности;

б) определить состав всех сплавов, начинающих затвердевать при 630°C и указать, какие твердые фазы выпадают при этой температуре;

в) чему равно число компонентов, число фаз и число степеней свободы в точке эвтектики? Что называется эвтектикой?

г) построить кривые охлаждения для сплавов, содержащих 10, 40, 60, 87, 100% алюминия.

Сформулируйте правило фаз Гиббса. Что называется фазой, компонентом?

Вариант 9

1. Кремний получают разложением сплавов при 400-500°C:

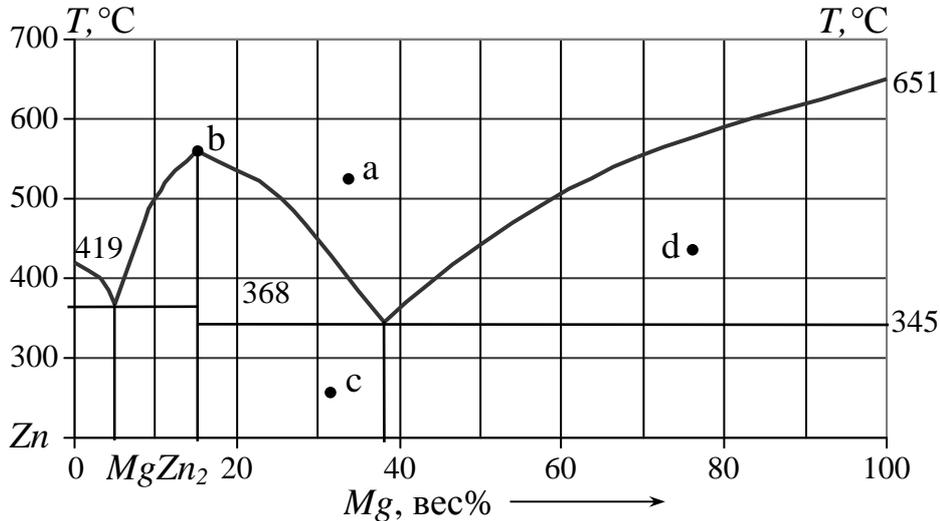




Определить фазовый состав суммарной реакции в указанном интервале температур.

2. Какое максимальное число фаз может иметь система, состоящая из раствора сульфата калия, сульфата стронция, сульфата натрия в воде? Назовите все фазы.

3. По диаграмме состояния определить:



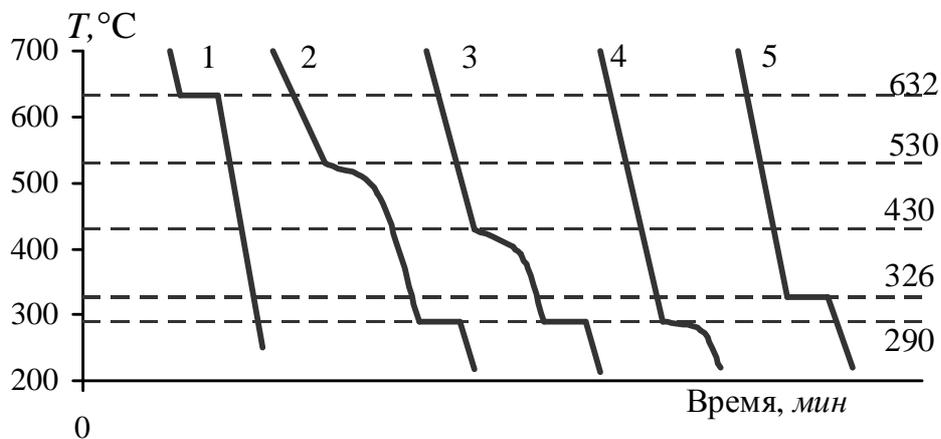
а) тип диаграммы; ее особенности;

б) чему равно число компонентов, число фаз и число степеней свободы в каждой из областей, ограниченных линиями диаграммы, на линиях и в точках, указанных на рис;

в) количество твердой и жидкой фаз при охлаждении до 500°C 20 кг расплава, содержащего 80% магния;

г) построить кривые охлаждения для составов, содержащих 5, 15, 30, 49, 80, 100% магния.

4. По приведенным кривым охлаждения (1-5) и их составам начертить диаграмму состояния системы сурьма-свинец и определить:



а) тип диаграммы;

б) состав эвтектики и температуру ее кристаллизации;

в) применить правило фаз Гиббса к этой диаграмме. Сформулировать

правило фаз. Что называется компонентом, фазой?

№ кр.	1	2	3	4	5
Sb, %	100	60	40	12	0

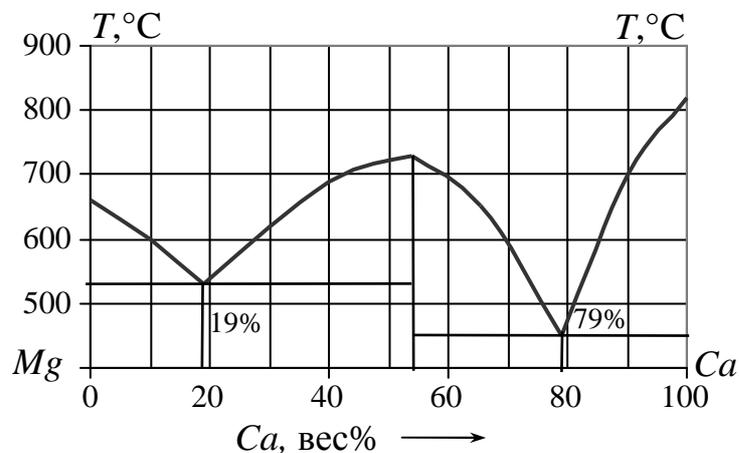
Вариант 10

1. При растворении $NaCl$ и $CaCl_2$ в воде никаких реакций между $NaCl$, $CaCl_2$ и H_2O не происходит. При растворении же Na_2SO_4 и $CaCl_2$ в воде протекает реакция: $Na_2SO_4 + CaCl_2 = CaSO_4\downarrow + 2NaCl$. Подсчитать в обоих случаях число составных частей, число компонентов и определить число степеней свободы.

2. Карбид кремния получают нагреванием до $2000^\circ C$ смеси песка и угля:
 $SiO_{2(T)} + 3C_{(T)} = SiC_{(T)} + 2CO_{(T)}, + 122 \text{ ккал.}$

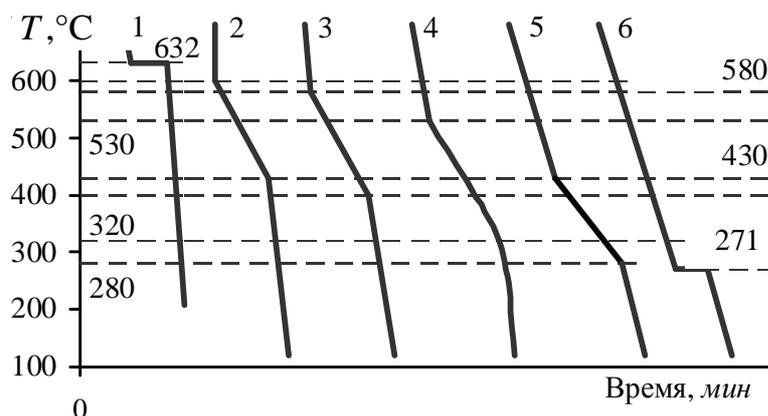
Определить фазовый состав и число степеней свободы.

3. По диаграмме плавкости системы магний-кальций определить:



- тип диаграммы и ее особенности;
- состав эвтектик, химического соединения и температуры их плавления;
- состав всех сплавов, начинающих затвердевать при $600^\circ C$ и указать, какие твердые фазы выпадают при этой температуре;
- чему равно число компонентов, число фаз и число степеней свободы в каждой из областей, ограниченных линиями диаграммы, на линиях;
- построить кривые охлаждения для 19, 40, 52, 70 и 100% сплавов, содержащих кальций. Объясните ход этих кривых.

4. По приведенным кривым охлаждения построить диаграмму состояния системы висмут-сурьма. По диаграмме определить:



- тип диаграммы и ее особенности;

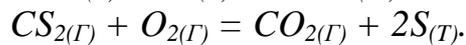
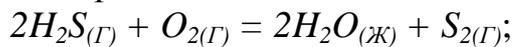
б) исходный состав сплава, если при 500°C половина его затвердела;
 в) 70%-ный твердый раствор находится в равновесии с жидким. Каков состав жидкого раствора?

г) 50 г сплава, содержащего 60% сурьмы, нагреты до 450°C. Сколько сурьмы осталось в твердом растворе? Сколько висмута перешло в жидкий раствор?

№ кр.	1	2	3	4	5	6
Sb, %	100	80	70	50	30	0

Вариант 11

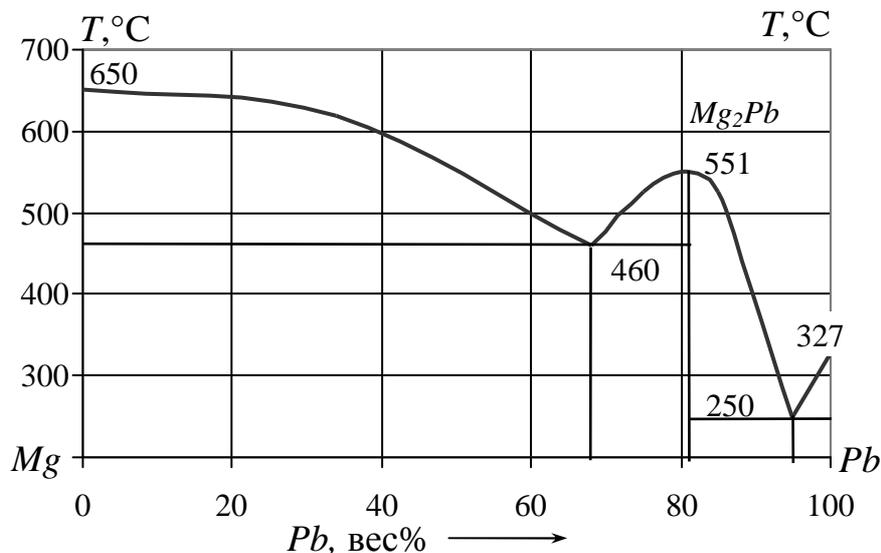
1. При очистке воздуха активированным углем при 40 °С одновременно протекают реакции:



Примените к этой системе правило фаз Гиббса.

2. Какое максимальное число фаз может иметь система, состоящая из раствора $CaCl_2$, $CrCl_2$, $BaCl_2$ в воде? Чему равна в этом случае вариантность системы? Назовите фазы.

3. По диаграмме плавкости системы магний-свинец определить:



а) тип диаграммы и ее особенности;

б) число компонентов, число фаз и число степеней свободы в каждой из областей, ограниченных линиями диаграммы, на линиях и характерных точках? Что значит данное число степеней свободы?

в) построить кривые охлаждения для смесей, содержащих 0, 20, 60, 80 и 100% свинца;

г) какое количество твердого магния можно выделить из сплава, содержащего 40% свинца, охладив систему до 500°C. Масса сплава 1 кг;

д) сформулируйте правило фаз Гиббса. Что называется фазой, компонентом?

4. Построить диаграмму состояния системы $AgCl - NaCl$ по следующим данным:

$AgCl$, вес %	0	20	40	60	80	100
T-ра начала кристаллизации, °C	800	730	660	600	525	450
T-ра конца кристаллизации, °C	800	675	575	500	475	450

По построенной диаграмме определить:

- тип диаграммы и ее особенности;
- состав твердой и жидкой фаз при $550^{\circ}C$ для сплава, содержащего 60% $AgCl$, каково количественное соотношение этих фаз?
- применить правило фаз Гиббса к построенной диаграмме;
- построить кривые охлаждения для смесей, содержащих 0, 50 и 100% хлорида серебра ($AgCl$).

Что называется твердым раствором? Каковы типы твердых растворов?

Вариант 12

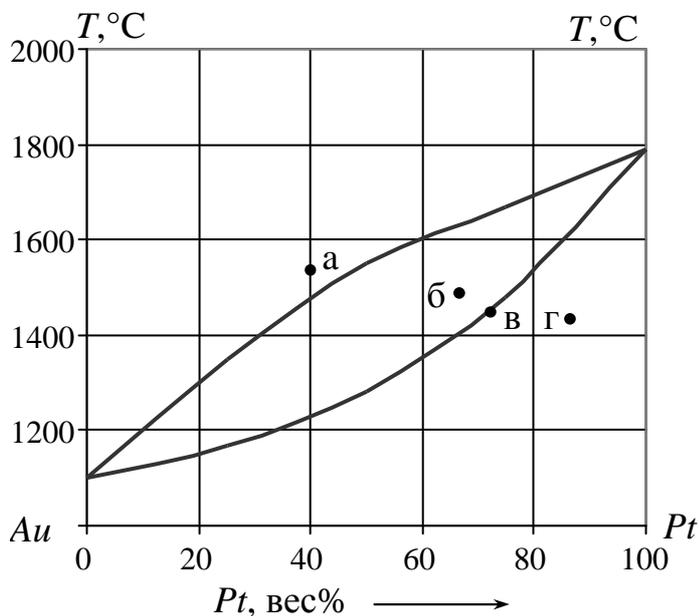
1. При $500 - 600^{\circ}C$ в системе, состоящей из железа, его оксидов и кислорода, возможно существование равновесий:

- $2Fe_3O_{4(T)} = 6FeO_{(T)} + O_{2(Г)}$;
- $Fe_3O_{4(T)} = 3Fe_{(T)} + 2O_{2(Г)}$;
- $2FeO_{(T)} = 2Fe_{(T)} + O_{2(Г)}$.

Примените к данной системе правило фаз Гиббса.

2. Какое максимальное число фаз может иметь сплав, состоящий из свинца, олова и висмута? Назвать все фазы.

3. По диаграмме плавкости системы золото – платина определить:



а) тип диаграммы и ее особенности;

б) число компонентов, число фаз и число степеней свободы в каждой из областей, ограниченных линиями диаграммы, на линиях и в точках. Что значит данное число степеней свободы?

в) сколько золота и платины перейдет в твердую фазу, если охладить 300 г 60%-ного состава (по платине) расплава до $1500^{\circ}C$?

г) построить кривые охлаждения для 20, 60, 80 и 100% платины. Объяснить ход этих кривых.

4. Вычертить диаграмму состояния системы висмут-теллур ($Bi - Te$) по следующим данным:

Bi , вес%	100	99	80	60	52	30	15	0
T-ра появления кристаллов, °C	271	250	400	540	570	480	398	430

По построенной диаграмме определить:

- тип диаграммы и ее особенности;
- применить правило фаз к диаграмме; определить число компонентов, число фаз и число степеней свободы в каждой из областей, ограниченных ли-

ниями и на линиях. Что значит данное число степеней свободы?

в) определить состав эвтектик;

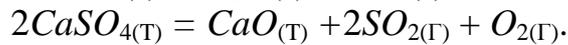
г) каков состав твердой и жидкой фаз в системе, содержащей 40% теллура, охлажденной до 400°C;

д) построить кривые охлаждения для составов, содержащих 0, 20, 40, 80, 100% висмута.

Что называется твердым раствором? Какие типы твердых растворов известны?

Вариант 13

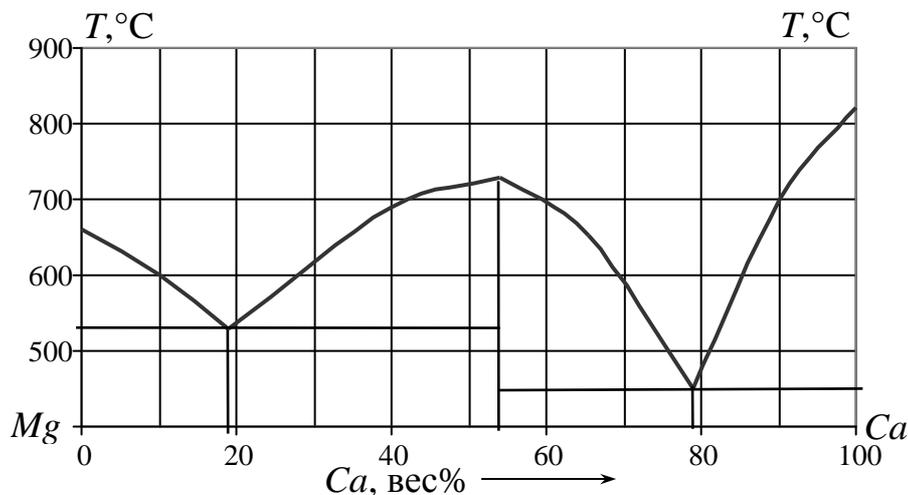
1. В керамическом производстве при разных температурах протекают реакции:



Применить правило фаз к каждой реакции в отдельности.

2. При 144°C жидкий расплав, состоящий из 40% *Cd* и 60% *Bi*, находится в равновесии с твердыми кристаллами кадмия и висмута. Определить число фаз (какие?) и число степеней свободы в системе.

3. По диаграмме плавкости системы магний-кальций определить:



а) тип диаграммы и ее особенности;

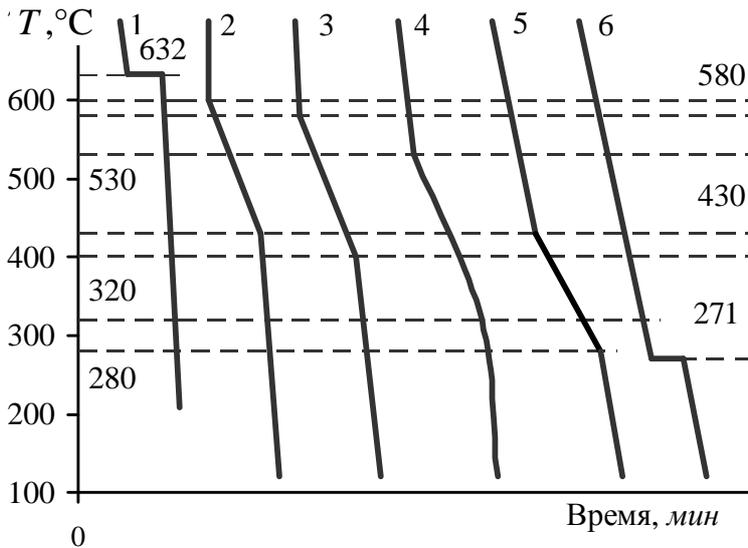
б) состав эвтектик, химического соединения и температуры их плавления;

в) состав всех сплавов, начинающих затвердевать при 600°C, и указать, какие твердые фазы выпадают при этой температуре;

г) чему равно число компонентов, число фаз и число степеней свободы в каждой из областей, ограниченных линиями диаграммы, и на линиях;

д) построить кривые охлаждения для 19, 40, 52, 72, 81 и 100% сплавов, содержащих кальций. Объясните ход этих кривых.

4. По приведенным кривым охлаждения построить диаграмму состояния системы висмут-сурьма. По диаграмме определить:



№ кр.	1	2	3	4	5	6
Sb, %	100	80	70	50	30	0

а) тип диаграммы и ее особенности;

б) каков исходный состав сплава, если при 500°C половина его затвердела;

в) 70%-ный твердый раствор находится в равновесии с жидким. Каков состав жидкого раствора?

г) 50 г сплава, содержащего 60% сурьмы, нагреты до 450°C . Сколько сурьмы осталось в твердом растворе? Сколько висмута перешло в жидкий раствор?

Вариант 14

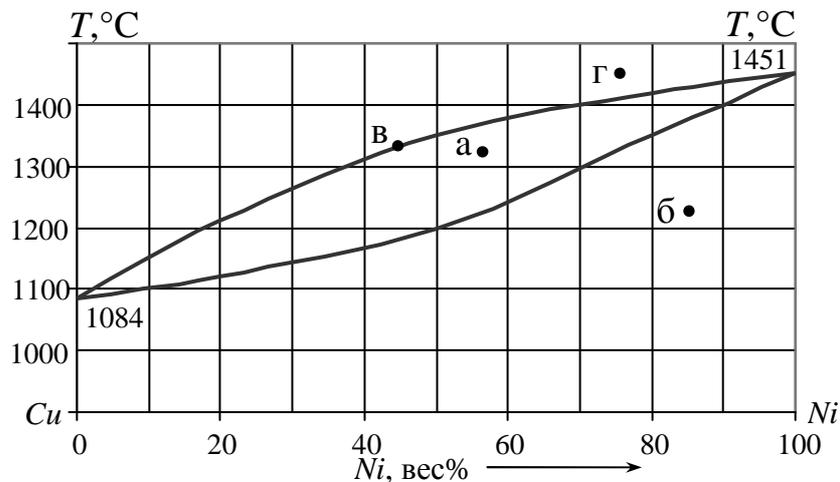
1. В керамическом производстве при разных температурах протекают реакции:



Примените правило фаз к каждой реакции в отдельности.

2. При 144°C жидкий расплав, состоящий из 40% *Pb* и 60% *Sn*, находится в равновесии с твердыми кристаллами свинца и олова. Определить число фаз и число степеней свободы в такой системе.

3. По диаграмме системы медь-никель (*Cu* – *Ni*):



а) определить тип диаграммы, число компонентов, число фаз и число степеней свободы в точках, указанных на диаграмме;

б) построить кривые охлаждения для чистых компонентов и смесей, содержащих 60% никеля;

в) сколько выделится твердой фазы, если охладить расплав, содержащий 50% никеля, до температуры 1300°C , если было взято 2 кг расплава.

Что понимается под твердым раствором? Назвать и охарактеризовать типы твердых растворов.

4. Сплав алюминия с кремнием широко используется в машиностроении. Построить диаграмму состояния системы алюминий – кремний по следующим данным:

Al, вес %	0	30	50	70	87	90	100
T-ра появления кристаллов, °C	1420	1260	1120	900	578	590	660

а) определить тип диаграммы, ее особенности;

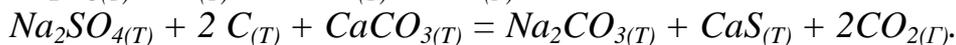
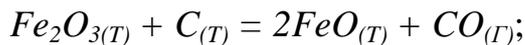
б) определить состав всех сплавов, начинающих затвердевать при 630°C и указать, какие твердые фазы выпадают при этой температуре.

в) чему равно число компонентов, число фаз и число степеней свободы в точке эвтектики? Что называется эвтектикой?

г) построить кривые охлаждения для сплавов, содержащих 10, 40, 60, 87, 100% алюминия. Сформулируйте правило фаз Гиббса. Что называется фазой, компонентом?

Вариант 15

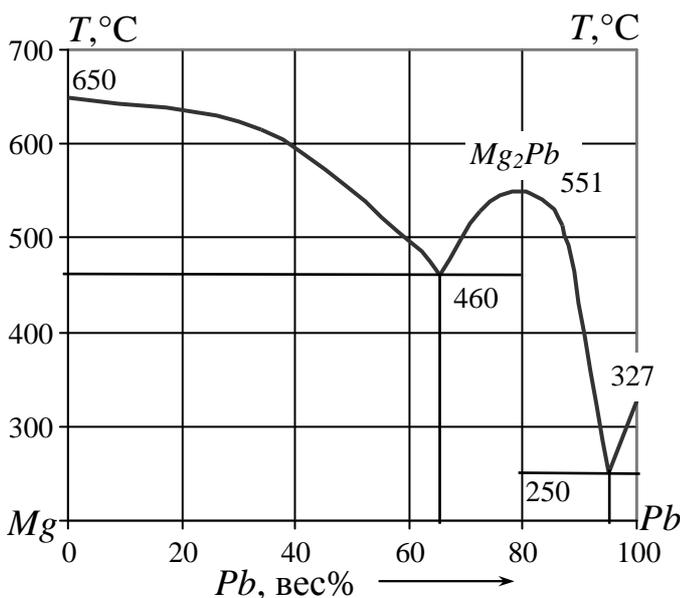
1. В керамическом производстве, при разных температурах протекают реакции:



Применить правило фаз Гиббса к каждой реакции в отдельности.

2. Возможно ли существование пяти фаз в двухкомпонентной и трехкомпонентной системах? Как доказать?

3. По диаграмме плавкости системы магний – свинец (*Mg – Pb*) определить:



а) тип диаграммы системы;

б) состав эвтектик и химического соединения;

в) состав фаз, находящихся в равновесии при 500°C для сплавов, содержащих 20, 80, 90% свинца;

г) какое количество твердого магния можно выделить из сплава, содержащего 40% свинца при его охлаждении до 500°C, вес сплава 1 кг;

д) построить кривые охлаждения для смесей, содержащих 0, 40, 60, 80, 95% свинца;

е) применить правило фаз Гиббса к каждой из областей, на линиях и в точках эвтектик.

4) Построить диаграмму состояния системы *AgCl – NaCl* по следующим данным:

AgCl, вес %.	0	20	40	60	80	100
--------------	---	----	----	----	----	-----

Т-ра начала кристаллизации, °С	800	730	660	600	525	450
Т-ра конца кристаллизации, °С	800	675	575	500	475	450

По построенной диаграмме:

- определить тип диаграммы и ее особенности;
- определить состав твердой и жидкой фаз при 550°C для сплава, содержащего 60% хлорида серебра и количественное соотношение этих фаз;
- определить число компонентов, число фаз и число степеней свободы в каждой из областей, ограниченных линиями диаграммы, и на линиях. Что значит данное число степеней свободы?
- построить кривые охлаждения для смесей, содержащих 30, 50, 100% хлорида серебра. Что называется твердым раствором? Какие типы твердых растворов известны?

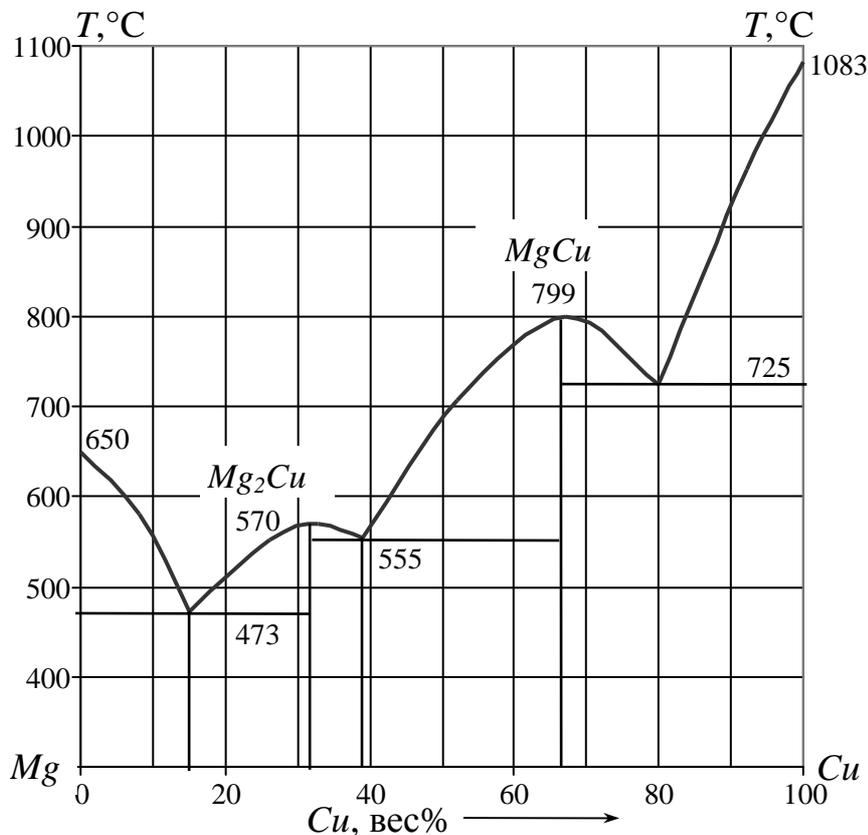
Вариант 16

1. При растворении $NaCl$ и $CaCl_2$ в воде никаких реакций между $NaCl$, $CaCl_2$ и H_2O не происходит. При растворении же Na_2SO_4 и $CaCl_2$ протекает реакция:
 $Na_2SO_4 + CaCl_2 = CaSO_4 \downarrow + 2NaCl$.

Подсчитать в обоих случаях число составных частей системы, число компонентов и определить число степеней свободы.

2. Возможно ли существование однокомпонентной системы, состоящей из четырех фаз? Доказать.

3. По диаграмме состояния магний-медь ($Mg - Cu$):



- определить тип диаграммы состояния и ее особенности;
- определить число компонентов, число фаз и число степеней свободы в каждой из областей, ограниченных линиями диаграммы, на линиях. Что значит данное число степеней свободы?

- в) определить составы эвтектик;
 г) установить температуры начала и конца кристаллизации составов, содержащих 0, 18, 60, 80, 100% меди;
 д) построить кривые охлаждения для указанных составов.

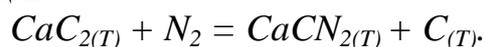
4. На основании характерных точек кривых охлаждения построить диаграмму системы медь-никель ($Cu - Ni$).

Cu , вес %	0	20	40	60	80	100
Т-ра начала кристаллизации, K	1373	1467	1554	1627	1683	1728
Т-ра конца кристаллизации, K	1373	1406	1467	1543	1629	1728

- а) определить тип диаграммы, ее особенности;
 б) определить число компонентов, число фаз и число степеней свободы в каждой из областей, ограниченных линиями диаграммы, и на линиях. Что значит данное число степеней свободы?
 в) построить кривые охлаждения для расплавов, содержащих 0, 40 и 100% никеля. Что понимается под твердым раствором? Назвать типы твердых растворов.

Вариант 17

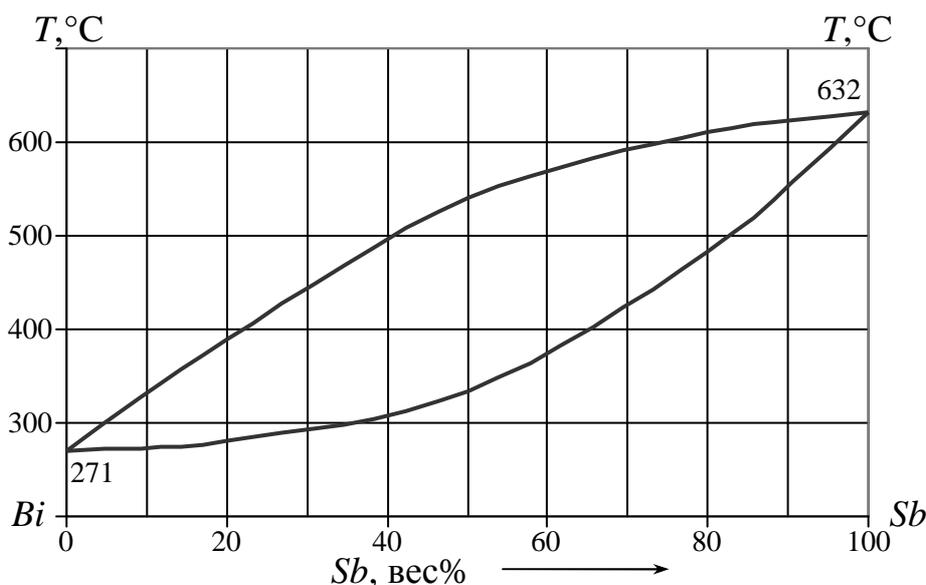
1. Цианамид кальция получают нагреванием в печи карбида кальция в атмосфере азота по реакции:



Определить фазовый состав и число степеней свободы.

2. Найти число степеней свободы при затвердевании расплавленного:

- а) чистого металла;
 б) сплава из двух металлов, образующих одну кристаллическую структуру;
 в) сплава из двух металлов, образующих две кристаллические структуры.
 3. По диаграмме плавкости системы висмут-сурьма определить:



- а) тип диаграммы;
 б) состав первых кристаллов твердой фазы, выпадающих из сплава, содержащего 45% сурьмы, охлажденного до $500^{\circ}C$;
 в) построить кривые охлаждения для сплавов, содержащих 0, 30, 50, 80 и 100% сурьмы;

г) сколько выделится твердой фазы, если 2 кг расплава, содержащего 50% сурьмы, охладить до 400°C.

д) что понимается под твердым раствором? Назвать основные типы твердых растворов.

4. По следующим данным построить диаграмму состояния системы свинец-сурьма ($Pb - Sb$):

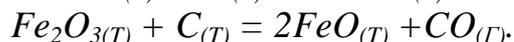
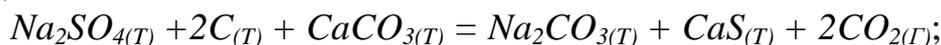
Содержание свинца в сплаве, вес%	0	20	40	60	80	90	100
Т-ра выделения первых кристаллов, °C	632	580	520	433	300	273	326

По диаграмме определить:

- тип диаграммы;
- состав эвтектики и температуру ее кристаллизации;
- построить кривые охлаждения для чистых компонентов (свинца и сурьмы) и смесей, содержащих 70, 50, 20% свинца;
- применить правило фаз Гиббса для всех полей, линий и характерных точек на этой диаграмме.

Вариант 18

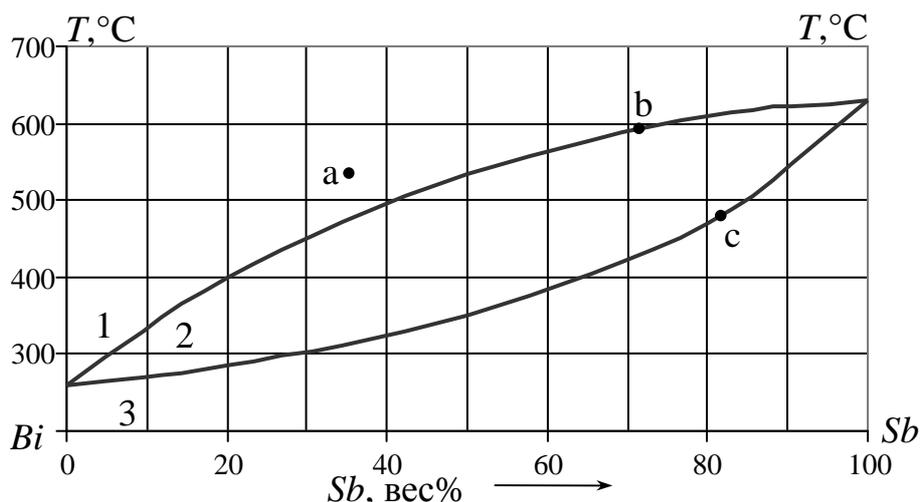
1. В керамическом производстве при различных температурах протекают реакции:



Определить в этой системе число фаз, число независимых компонентов и число степеней свободы.

2. Какое максимальное число фаз может иметь сплав, состоящий из свинца, олова и висмута? Чему равна в этом случае вариантность системы?

3. По диаграмме плавкости системы висмут-сурьма ($Bi - Sb$):



а) определить тип диаграммы, число компонентов, число фаз, число степеней свободы в каждой из областей, ограниченных линиями диаграммы, на линиях и в точках, показанных на рис. Что значит данное число степеней свободы?

б) 50 г расплава, содержащего 60% сурьмы, охладили до 450°C. Сколько образовалось твердого раствора и каков его состав?

в) построить кривые охлаждения для 30%, 70% и 100% сплавов (по сурьме). Объяснить ход этих кривых.

Дать определение твердых растворов, назвать типы твердых растворов.

4. Построить диаграмму состояния системы висмут-теллур ($Bi - Te$) по следующим данным:

Bi , вес %	100	93	80	60	52	30	15	0
Т-ра появления кристаллов, °С	271	250	400	540	570	480	398	430

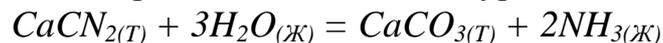
По построенной диаграмме определить:

- тип диаграммы и ее особенности;
- чему равно число компонентов, число фаз и число степеней свободы в каждой из областей, ограниченных линиями диаграммы, на линиях;
- определить состав эвтектик и химического соединения;
- построить кривые охлаждения для сплавов, содержащих 0, 20, 50, 80 и 100% висмута.

Сформулируйте правило фаз Гиббса. Что называется фазой, компонентом, эвтектикой?

Вариант 19

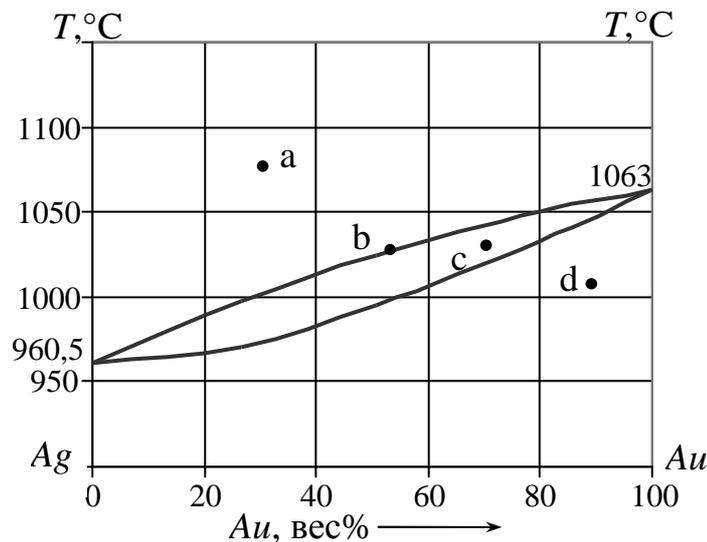
1. Цианамид кальция разлагается водой по уравнению:



Определить в этой системе число фаз, число независимых компонентов и число степеней свободы.

2. Возможно ли существование однокомпонентной системы, состоящей из четырех фаз? Доказать.

3. Сплав золото – серебро ($Au - Ag$) используется в качестве припоя. По диаграмме плавкости системы серебро – золото определить:



- тип диаграммы;
- число степеней свободы в точках a, b, c, d;
- можно ли выделить из системы серебро в чистом виде из сплавов, содержащих 70, 80, 90% серебра;
- определить первоначальный состав и количества твердой и жидкой фаз при охлаждении сплава, содержащего 40% золота, до температуры 1000°C;
- построить кривые охлаждения для сплавов, содержащих 0, 20, 40, 60, 80, 100% золота.

4. Построить диаграмму состояния системы медь – серебро по следующим данным:

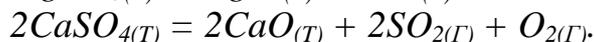
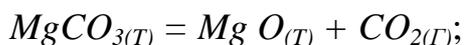
<i>Сu</i> , вес %	100	80	70	60	40	28	20	0
Т-ра плавления кристаллов, °С	1084	990	930	880	820	800	820	962

По построенной диаграмме определить:

- тип диаграммы и ее особенности;
- состав эвтектики и температуру ее затвердевания. Что называется эвтектикой?
- Определить число компонентов, число фаз и число степеней свободы в каждой из областей, ограниченных линиями, на линиях? Что значит данное число степеней свободы?
- Построить кривые охлаждения для сплавов, содержащих 50, 72, 90 и 100% серебра;
- сколько кг и какого компонента выделится из 2 кг расплава, содержащего 90% серебра, охлажденного до 880°С? Сформулируйте правило фаз Гиббса.

Вариант 20

1. В керамическом производстве при разных температурах протекают реакции:



Примените правило фаз к каждой реакции в отдельности.

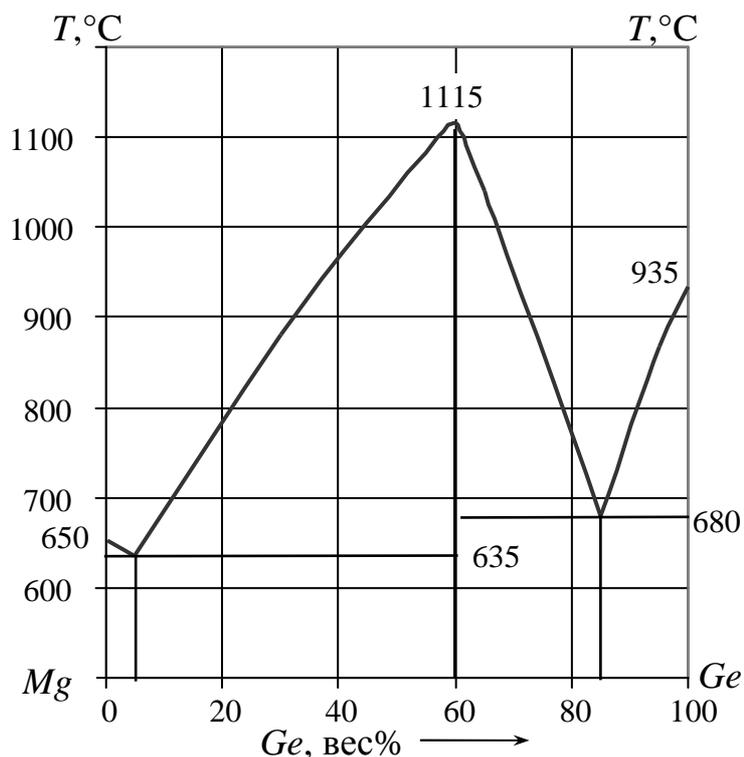
2. При 144°С жидкий расплав, состоящий из 40% *Cd* и 60% *Bi*, находится в равновесии с твердыми кристаллами кадмия и висмута. Определить число фаз и число степеней свободы в этой системе?

3. Вычертить диаграмму состояния системы *AgCl* – *NaCl* по следующим данным:

<i>AgCl</i> , вес %.	0	20	40	60	80	100
Т-ра начала крист., °С	800	730	660	600	525	450
Т-ра конца крист., °С	800	675	575	500	475	450

По построенной диаграмме определить:

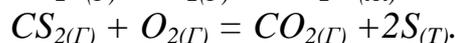
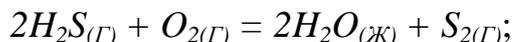
- тип диаграммы плавкости;
 - состав твердой и жидкой фаз при 550°С для сплава, содержащего 60% хлористого серебра, и количественное соотношение этих фаз;
 - построить кривые охлаждения для смесей, содержащих 0, 50, 70 и 100% хлорида серебра.
4. По диаграмме состояния магний-германий:



Сформулируйте правило фаз Гиббса. Что называется фазой, компонентом?

Вариант 21

1. При очистке воздуха активированным углем при 40°C протекают реакции:



Определить в этой системе число фаз, число независимых компонентов и число степеней свободы.

2. Возможно ли существование пяти фаз в двухкомпонентной и трехкомпонентной системах? Доказать.

3. По следующим данным построить диаграмму состояния системы: магний – олово (*Mg – Sn*).

Содержание *Sn*

в жидком сплаве, % 0 10 39 55 72 85 98 100

Т-ра появления

первых кристаллов, °C 650 600 565 700 785 500 210 232

а) определить тип диаграммы, ее особенности;

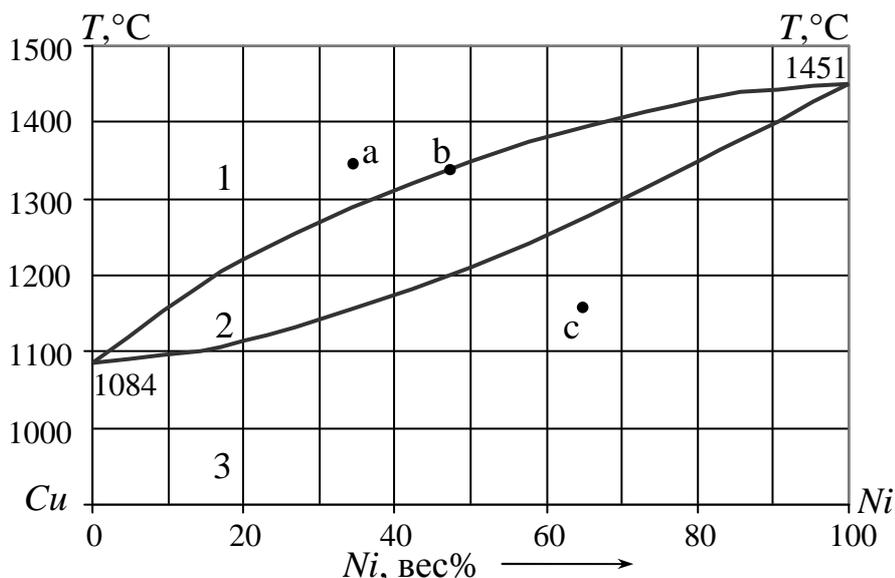
б) определить число компонентов, число фаз и число степеней свободы в каждой из областей, ограниченных линиями диаграммы, на линиях и в точках. Что значит данное число степеней свободы?

в) найти количество олова в жидком расплаве при охлаждении от 800 до 575°C 1 кг расплава, содержащего 90% магния;

г) построить кривые охлаждения для 39%, 55%, 72%, 98% и 100% сплава по олову. Объяснить ход этих кривых.

Сформулировать правило фаз Гиббса. Что называется фазой, компонентом?

4. По диаграмме медь – никель ($Cu - Ni$):



а) определить тип диаграммы, число компонентов, число фаз и число степеней свободы в точках а, б, с в областях 1,2,3;

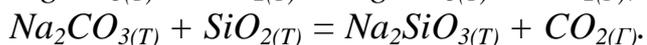
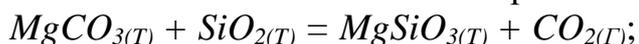
б) построить кривые охлаждения для чистых компонентов и сплава, содержащего 60% никеля;

в) сколько выделится твердой фазы, если расплав, содержащий 50% никеля при 1400°C, охладить до температуры 1300°C? Масса расплава 6 кг.

Что понимается под твердым раствором? Назвать основные типы твердых растворов.

Вариант 22

1. В стеклоплавильных печах протекают реакции:



Примените правило фаз к каждой реакции в отдельности.

2. Пользуясь правилом фаз, определить число степеней свободы в системе, состоящей из раствора KCl , $NaCl$ в воде в присутствии кристаллов обеих солей и паров воды.

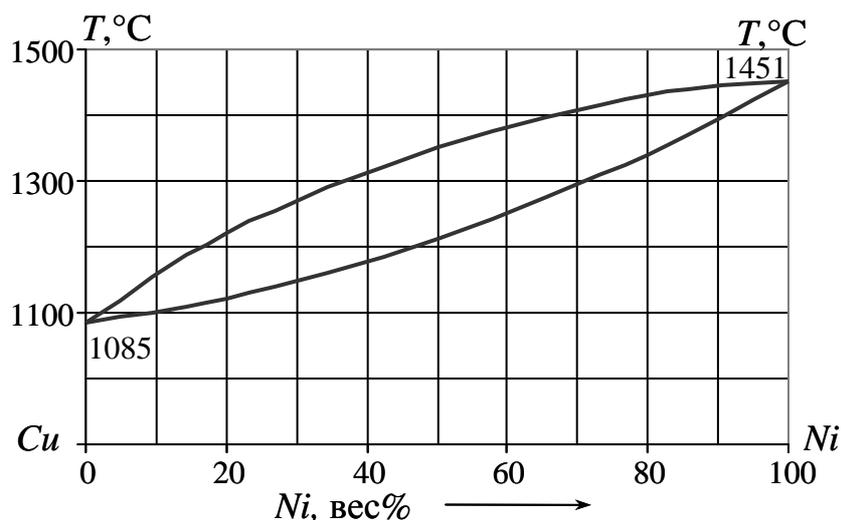
3. Медь и никель образуют непрерывный ряд твердых растворов. Расплав, содержащий 50% никеля, охлаждали до 1300°C, после чего жидкую фазу сливали; выпавшие кристаллы твердого раствора расплавляли при 1500°C и жидкий расплав вновь охлаждали до 1350°C.

Определите:

а) сколько выпало твердой фазы при первичном и повторном охлаждении, если количество исходного расплава составляло 10 кг;

б) какого состава получались при этом твердая и жидкая фазы?

в) построить кривые охлаждения для сплавов, содержащих 0, 20, 40, 60, 80, 100% никеля.



4. Построить диаграмму состояния системы висмут – теллур по следующим данным:

<i>Bi</i> , вес %	100	93	80	60	52	30	15	0
Т-ра появления кристаллов, °С	271	250	400	540	570	480	398	430

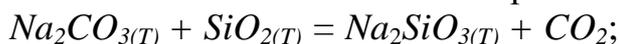
По построенной диаграмме:

- определить тип диаграммы и ее особенности;
- применить правило фаз Гиббса для всех полей, линий и характерных точек на этой диаграмме;
- построить кривые охлаждения для сплавов, содержащих 0, 20, 15, 52, 80 и 100% висмута.

Сформулировать правило фаз Гиббса. Что называется фазой, компонентом, эвтектикой.

Вариант 23

1. В стеклоплавильных печах протекают реакции:



Примените правило фаз к каждой реакции в отдельности.

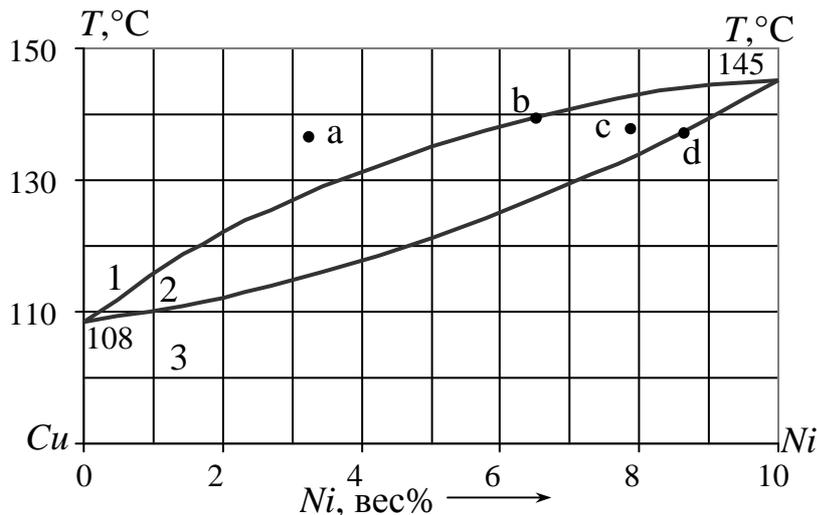
2. Определить наибольшее число фаз, которые могут находиться в равновесии в системе, состоящей из воды и сахара. Какую вариантность имеет система?

3. Медь и никель образуют непрерывный ряд твердых растворов. Определить:

а) число степеней свободы, число компонентов, число фаз в каждой из областей, ограниченных линиями диаграммы, на линиях и в точках а, б, с, d. Что значит данное число степеней свободы?

б) 50 г расплава, содержащего 40% никеля, охладили до 1200°C. Сколько образовалось твердого раствора, каков его состав?

в) построить кривые охлаждения сплавов, содержащих 0, 40, 60 и 100% никеля.



Что понимается под твердым раствором. Назвать основные типы твердых растворов.

4. Сплав алюминия с кремнием широко используется в машиностроении. Построить диаграмму состояния системы алюминий – кремний по следующим данным:

Al, вес %	0	30	50	70	87	90	100
T-ра появления кристаллов, °C	1420	1260	1120	900	587	590	660

а) определить тип диаграммы, ее особенности;

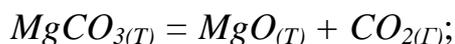
б) определить состав всех сплавов, начинающих затвердевать при 630°C и указать, какие твердые фазы выпадают при этой температуре?

в) построить кривые охлаждения для сплавов, содержащих 10, 40, 60, 87 и 100% алюминия.

Сформулировать правило фаз Гиббса. Что называется фазой, компонентом?

Вариант 24

1. В керамическом производстве при разных температурах протекают реакции:



Применить правило фаз к каждой реакции в отдельности.

2. При 144°C жидкий расплав, состоящий из 40% Sn и 60% Pb, находится в равновесии с твердыми кристаллами олова и свинца. Определить число фаз (какие?) и число степеней свободы в этой системе. Назвать все фазы.

3. Вычертить диаграмму состояния системы AgCl – NaCl по следующим данным:

AgCl, вес %	0	20	40	60	80	100
T-ра начала крист. °C	800	730	660	600	525	450
T-ра конца крист. °C	800	675	575	500	475	450

По построенной диаграмме определить:

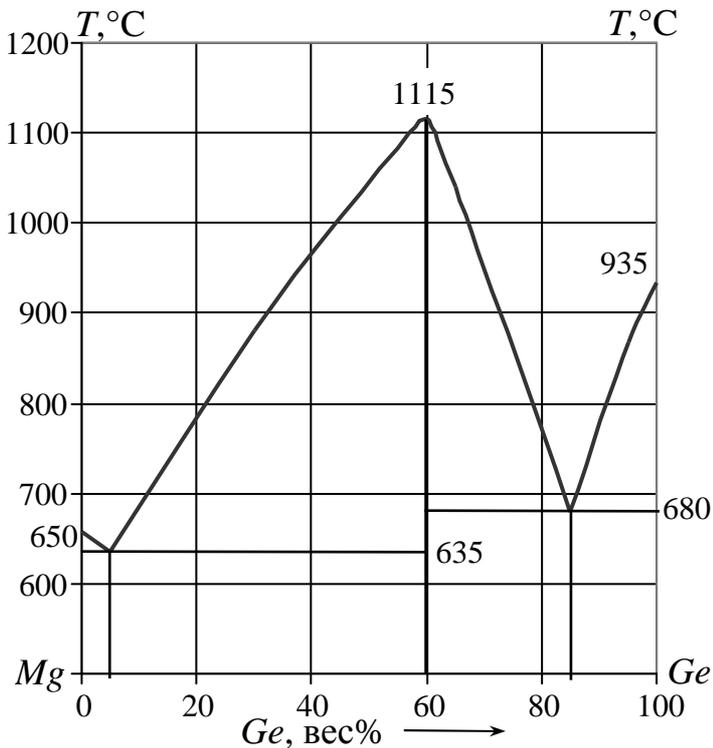
а) тип диаграммы плавкости;

б) состав твердой и жидкой фаз при 550°C для сплава, содержащего 60% хлористого серебра и количественное соотношение этих фаз;

в) построить кривые охлаждения для смесей, содержащих 0, 30, 50, 70, 90

и 100% хлорида серебра.

4. По диаграмме состояния магний – германий определить:



а) тип диаграммы состояния и ее особенности;

б) состав эвтектик и химического соединения;

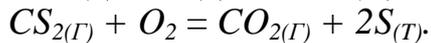
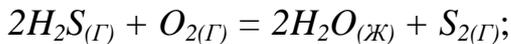
в) температуры начала и конца кристаллизации составов, содержащих 0, 20, 60, 80 и 100% германия. Построить кривые охлаждения для указанных составов;

г) число компонентов, число фаз и число степеней свободы в каждой из областей, ограниченных линиями диаграммы, и на линиях. Что значит данное число степеней свободы?

Сформулировать правило фаз Гиббса. Что называется фазой, компонентом?

Вариант 25

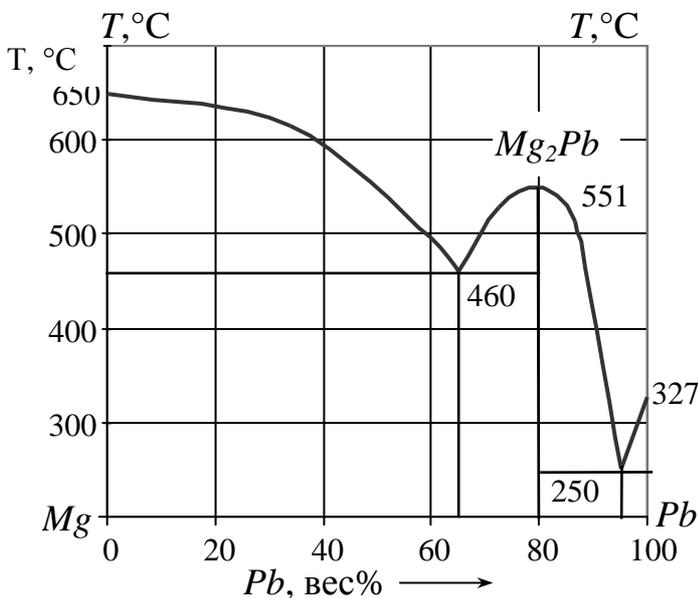
1. При очистке воздуха активированным углем при 40°C протекают реакции:



Примените к этой системе правило фаз Гиббса.

2. Какое максимальное число фаз может иметь система, состоящая из раствора $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$. Чему равна в этом случае вариантность системы? Назвать все фазы.

3. По диаграмме системы магний-свинец определить:



а) тип диаграммы и ее особенности;

б) число компонентов, число фаз и число степеней свободы в каждой из областей, ограниченных линиями диаграммы, на линиях и точках. Что значит данное число степеней свободы?

в) построить кривые охлаждения для смесей, содержащих 0, 20, 60, 80 и 100% свинца;

г) какое количество твердого магния можно выделить из сплава, содержащего 40% свинца, охладив систему до 500°C.

Сформулировать правило фаз Гиббса. Что называется фазой, компонентом?

4. Построить диаграмму состояния системы $AgCl - NaCl$ по следующим данным:

$AgCl$, вес %	0	20	40	60	80	100
Т-ра начала кристаллизации, °С	800	730	660	600	525	450
Т-ра конца кристаллизации, °С	800	675	575	500	475	450

По построенной диаграмме определить:

- тип диаграммы и ее особенности;
- состав твердой и жидкой фаз при 550°C для сплава, содержащего 60% $AgCl$, и количественные соотношения этих фаз;
- применить правило фаз Гиббса к построенной диаграмме;
- построить кривые охлаждения для смесей, содержащих 0, 50 и 100% хлорида серебра ($AgCl$).

Что называется твердым раствором? Какие типы твердых растворов известны?

7. Растворы

7.1. Определение концентрации растворов

Концентрация раствора показывает, в каком соотношении (весовом или объемном) взяты растворитель и растворенное вещество.

Существует несколько способов выражения концентрации растворов.

Массовая доля – отношение массы данного компонента в растворе к массе всего раствора, выражается числом граммов растворенного вещества в 100 г раствора.

Молярная концентрация (молярность) выражается числом молей (грамм-молекул) растворенного вещества в 1 л раствора (M).

Нормальная концентрация (нормальность) выражается числом грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора (N или n).

Моляльная концентрация (моляльность) выражается числом молей растворенного вещества, содержащегося в 1000 г растворителя.

Мольная доля (или молярный процент) показывает, какую часть от общего числа молей раствора составляет растворенное вещество (или растворитель) (ω).

Титр раствора выражается массой вещества (g), содержащейся в 1 cm^3 (1 мл) раствора (T).

Пример 1

В воде объемом 33,3 мл растворили серную кислоту массой 16,7 г. Плотность полученного раствора 1,282 г/см³. Рассчитать титр, массовую долю (в %) и нормальную концентрацию этого раствора.

Решение

Принимая массу 33,3 мл воды равной 33,3 г, рассчитываем массу раствора: $m = 33,3 + 16,7 = 50$ г.

Находим массовую долю $\omega = \frac{m_{\text{кис}}}{m_p} = \frac{16,7}{50} = 0,334$ или 33,4 %.

По известной массе и плотности раствора найдем его объем:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{50}{1,282} = 39 \text{ мл.}$$

Находим титр $T = \frac{m_{\text{кис}}}{V} = \frac{16,7}{39} = 0,42$ г / мл.

Зная титр раствора, найдем массу кислоты $m_{H_2SO_4}$ в 1 л раствора:

$$m_{H_2SO_4} = 0,42 \text{ г / мл} \cdot 1000 \text{ мл} = 420 \text{ г.}$$

Определим эквивалентную массу H_2SO_4 :

$$m_3 = \frac{\mu}{k} = \frac{2 + 32 + 4 \cdot 16}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г / моль.}$$

Найдем число грамм-эквивалентов кислоты в 1000 мл раствора, т.е. нормальную концентрацию раствора

$$C_H = \frac{m_{H_2SO_4}}{m_y} = \frac{420}{49} = 8,57 \text{ г/л.}$$

Следовательно, $\omega = 33,4 \%$, $T = 0,42 \text{ г/мл}$, $C_N = 8,57 \text{ г/л}$.

Пример 2

Сколько воды надо добавить к 100 мл раствора с массовой долей HCl 20 % ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$), чтобы получить раствор с массовой долей HCl 4 %?

Решение

Определим массу первоначального раствора:

$$m_p = V \cdot \rho = 100 \text{ мл} \cdot 1,1 \text{ г/л} = 110 \text{ г.}$$

Найдем количество кислоты в этом растворе:

$$\frac{m_k}{m_p} = \frac{20}{100}; \quad m_k = 110 \frac{20}{100} = 22 \text{ г.}$$

Обозначим массу воды, необходимой для добавления в раствор через $m_в$. Тогда для нового раствора с массовой долей 4 % будет справедливо соотношение:

$$\frac{m_k}{m_p + m_в} = \frac{4}{100}.$$

$$\text{Отсюда } m_в = m_k \cdot \frac{100}{4} - m_p = 22 \frac{100}{4} - 110 = 440 \text{ г или } 440 \text{ мл.}$$

Пример 3

Какой объем раствора азотной кислоты с массовой долей HNO_3 30 % ($\rho = 1189 \text{ кг/м}^3$) требуется для приготовления 20 л 0,5 M раствора этой кислоты?

Решение

Определим массу азотной кислоты в 20 л 0,5 M раствора:

$$C(HNO_3) = \frac{m_1}{MV}; \quad M(HNO_3) = 63,01 \text{ г/моль.}$$

$$m_1 = 0,5 \cdot M \cdot V = 0,5 \cdot 63,01 \cdot 20 = 630,1 \text{ г.}$$

Определим, в каком объеме раствора с массовой долей HNO_3 30% содержится 630,1 г HNO_3 :

$$V = \frac{m}{\rho}, \quad m = \frac{100 \cdot m_1}{\omega\%}, \quad V = \frac{100m_1}{\omega\% \cdot \rho} = \frac{630,1 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{30 \cdot 1180} = 1,78 \cdot 10^{-3} \cdot \text{м}^3 = 1,78 \text{ л.}$$

Чтобы приготовить 20 л 0,5 M HNO_3 , надо израсходовать всего 1,78 л раствора азотной кислоты с массовой долей HNO_3 , равной 30 %.

Пример 4

Какую массу раствора с массовой долей KOH 20 % надо прибавить к 250 г раствора с массовой долей KOH 90 %, чтобы получить раствор с $\omega_{KOH} = 50 \%$?

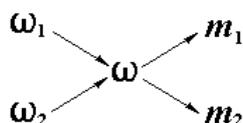
Решение**I Вариант.**

Задача решается с помощью правила смешения. Массу раствора с массовой долей KOH 20 % обозначим через x . Тогда:

$$\frac{x}{m_p} = \frac{\omega_2 - \omega_3}{\omega_3 - \omega_1} = \frac{90 - 50}{50 - 20} = \frac{40}{30} = \frac{4}{3}; \quad \frac{x}{250} = \frac{4}{3}; \quad x = 333,3.$$

II Вариант

Задачи такого типа решают с помощью диагональной схемы или «правила креста»: точкой пересечения двух отрезков прямой обозначают свойства смеси. У концов обоих отрезков, расположенных по одну сторону от точки пересечения, обозначают свойства компонентов смеси, а у других концов



отрезков – разности между свойством смеси и свойствами ее компонентов:

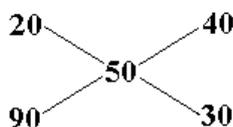
где ω – массовая доля заданного раствора;

ω_1 – массовая доля концентрированного раствора;

ω_2 – массовая доля раствора, использованного для разбавления (в случае с водой $\omega_2 = 0$);

m_1 и m_2 – массы исходных растворов, устанавливающие соотношения, в которых следует смешивать исходные растворы: $m_1 = \omega_2 - \omega$; $m_2 = \omega - \omega_1$.

Для данного примера диагональная схема имеет вид:



Массы исходных растворов, необходимые для приготовления смеси, обратно пропорциональны разностям между концентрациями заданного и менее концентрированного растворов и более концентрированного и заданного растворов:

$$\frac{x}{250} = \frac{\omega_2 - \omega}{\omega - \omega_1} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{40}{30};$$

$$x = \frac{1000}{3} = 333,3 \text{ г.}$$

Пример 5

Определить концентрацию раствора KOH , если на нейтрализацию 0,035 л 0,3 N раствора H_3PO_4 израсходовано 0,02 л раствора KOH .

Решение

Из закона эквивалентов следует, что количество масс эквивалентов всех веществ, участвующих в реакции одинаково, т.е. $m_3(KOH) = m_3(H_3PO_4)$.

Тогда для данного примера справедливо соотношение:

$$V(H_3PO_4)C_H(H_3PO_4) = V(KOH)C_H(KOH).$$

Отсюда $C_H(KOH) = \frac{V(H_3PO_4) \cdot C_H(H_3PO_4)}{V(KOH)} = \frac{0,035 \cdot 0,3}{0,02} = 0,525 N.$

7.2 Растворимость

Растворимость веществ определяется концентрацией насыщенного при данной температуре раствора, которая может быть выражена в любых единицах. Часто растворимость дается коэффициентом растворимости K , значения которого представляет собой массу растворенного вещества в насыщенном растворе, приходящуюся на массу растворителя, равную 100 г. Растворимость вещества зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, от температуры, а для газов также и от давления. Зависимость растворимости от давления выражается **законом Генри**: *масса газа, растворяющегося при данной температуре в жидкости данного объема, прямо пропорциональна давлению газа.*

Пример 6

Вычислить растворимость $BaCl_2$ в воде при $0^\circ C$, если при этой температуре в 13,1 г раствора содержится 3,1 г $BaCl_2$.

Решение

Растворимость (или коэффициент растворимости) выражают массой вещества (г), которое можно растворить в 100 г растворителя при данной температуре. Масса раствора $BaCl_2$ 13,1 г. Масса растворителя $13,1 - 3,1 = 10$ г. Следовательно, в 10 г растворителя при $0^\circ C$ содержится 3,1 г $BaCl_2$.

Составим пропорцию:

В 10 г растворителя -- 3,1 г $BaCl_2$

В 100 г растворителя -- x г $BaCl_2$

Растворимость $BaCl_2$ при $0^\circ C$: $x = \frac{100 \cdot 3,1}{10} = 31$ г.

Пример 7

Растворимость $AlCl_3$ при $0^\circ C$ равна 44,9 г, а при $80^\circ C$ – 48,6 г. Какова масса соли, выпадающей в осадок, если 540 г раствора хлорида алюминия охладить от 80 до $0^\circ C$?

Решение

Масса раствора $AlCl_3$ равна:

а) при $80^\circ C$ $100 + 48,6 = 148,6$ г;

б) при $0^\circ C$ $100 + 44,9 = 144,9$ г.

При охлаждении раствора $AlCl_3$ в осадок выпадает $148,6 - 144,9 = 3,7$ г кристаллов $AlCl_3$.

Если охладить 540 г раствора $AlCl_3$, то в осадок выпадает:

$$x = \frac{540 \cdot 3,7}{148,6} = 13,4 \text{ г } AlCl_3.$$

7.3 Энергетика растворения

Энтальпией (теплотой) растворения вещества называется изменение энтальпии при растворении 1 моля вещества в данном растворителе.

При растворении твердого вещества происходит разрушение его кристаллической решетки, требующее затраты энергии. Поэтому растворение сопровождается поглощением тепла ($\Delta H > 0$). Если же в некоторых случаях наблюдается выделение тепла при растворении ($\Delta H < 0$), то это показывает, что одновременно с растворением происходит какое-либо химическое взаимодействие, при котором тепла выделяется больше, чем его расходуется на разрушение кристаллической решетки.

Пример 8

При растворении 8 г хлорида аммония в 291 г воды температура понизилась на 2°C . Вычислить теплоту растворения NH_4Cl в воде, принимая удельную теплоемкость полученного раствора, равной теплоемкости воды $4,187 \text{ Дж/г}\cdot\text{K}$.

Решение

Теплота растворения $\Delta H_{\text{раств}}$ – количество теплоты, поглощающейся (или выделяющейся) при растворении 1 моль вещества в таком объеме растворителя, дальнейшее прибавление которого не вызывает изменение теплового эффекта. Теплота растворения имеет отрицательное значение, если при растворении теплота поглощается, и положительное, если теплота выделяется.

Количество теплоты, выделяемое при нагревании или охлаждении тела, равно:

$$Q = C m \Delta T,$$

где C – удельная теплоемкость вещества;

m – масса вещества;

ΔT – изменение температуры.

При растворении 8 г NH_4Cl в 291 г воды поглощается следующее количество теплоты:

$$Q = 4,187 \cdot 291 \cdot (-2) = -2435,1 \text{ Дж}.$$

Для определения теплоты растворения NH_4Cl составляем пропорцию, (молярная масса NH_4Cl : $M = 53,49 \text{ г/моль}$).

$$\begin{array}{l} 8 \text{ г } \text{NH}_4\text{Cl} \quad \quad \quad \text{— } (-2435,1) \text{ Дж} \\ 53,49 \text{ (1 моль) } \text{NH}_4\text{Cl} \quad \text{— } \quad \quad x \\ x = \frac{53,49 \cdot (-2435,1)}{8} = -16,282 = -16,3 \text{ кДж}. \end{array}$$

Учитывая, что $Q = -\Delta H$ и процесс растворения идет с поглощением тепла, теплота растворения составит $\Delta H_{\text{раств}} = +16,3 \text{ кДж/моль}$.

Пример 9

При растворении 52,06 г BaCl_2 выделяется 2,16 кДж теплоты, а при растворении 1 моль $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ поглощается 18,49 кДж теплоты. Вычислить теплоту гидратации безводного BaCl_2 .

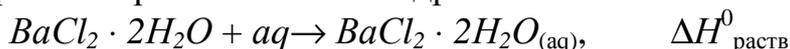
Решение

Процесс растворения безводного BaCl_2 можно представить следующим образом:

а) гидратация безводной соли BaCl_2



б) растворение образовавшегося гидрата



aq – вода.

Количество теплоты ΔH^0 , выделяющейся при растворении безводного BaCl_2 , равно алгебраической сумме тепловых эффектов этих двух процессов:

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_{\text{гидр}} + \Delta H^0_{\text{раств}}; \quad \Delta H^0_{\text{гидр}} = \Delta H^0 - \Delta H^0_{\text{раств}}$$

Для вычисления теплоты гидратации безводного хлорида бария надо определить теплоту растворения BaCl_2 для тех же условий, что и для $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, т.е. для 1 моль BaCl_2 . Молярная масса BaCl_2 : $M_{\text{BaCl}_2} = 208,25 \text{ г/моль}$.

Составим пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} 52,06 \text{ г BaCl}_2 & \text{—} & (-2,16) \text{ кДж} \\ 208,25 \text{ г BaCl}_2 & \text{—} & x \\ x = \frac{208,25 \cdot (-2,16)}{52,06} & = & (-8,64) \text{ кДж} \end{array}$$

Следовательно, $\Delta H^0 = -8,64 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H^0_{\text{раств}} = 18,49 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H^0_{\text{гидр}} = \Delta H^0 - \Delta H^0_{\text{раств}} = -8,64 - 18,49 = -27,13 \text{ кДж/моль}$.

7.4 Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов

Явление осмоса связано со свойствами так называемых полупроницаемых перегородок, способных пропускать только молекулы растворителя в системах, где они разделяют раствор и растворитель или два раствора разной концентрации. Такой самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор с большей концентрацией называют **осмосом**.

Мерой силы, с которой растворитель стремится перейти через перегородку в раствор, является **осмотическое давление**, численно равное тому минимальному дополнительному давлению, которое надо приложить к раствору, чтобы не допустить осмос (со стороны чистого растворителя).

Осмотическое давление определяется уравнением Вант-Гоффа:

$$p_{\text{осм}} = CRT,$$

где C – молярная концентрация;

T – температура;

R – универсальная газовая постоянная.

Пример 10

Вычислить осмотическое давление раствора, содержащего в 1,4 л 63 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ при 0°C .

Решение

Осмотическое давление раствора определяем по закону Вант-Гоффа:

$$p_{\text{осм}} = \frac{n}{V} RT,$$

где n – количество молей растворенного вещества,

V – объем раствора,

R – универсальная газовая постоянная,

T – температура.

В 1,4 л раствора содержится 63 г глюкозы, молярная масса которой равна 180,16 г/моль. Следовательно, в 1,4 л ($1,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$) раствора содержится $n = 63/180,16 = 0,35$ моль глюкозы.

Осмотическое давление этого раствора глюкозы:

$$p_{\text{осм}} = \frac{0,35 \cdot 8,314 \cdot 273}{1,4 \cdot 10^{-3}} = 5,67 \text{ Па}.$$

Пример 11

Рассчитать молекулярную массу неэлектролита, если в 5 л раствора содержится 2,5 г неэлектролита. Осмотическое давление этого раствора равно $0,23 \cdot 10^5 \text{ Па}$ при 20°C (293 K).

Решение

Заменяя n выражением $\frac{m}{M}$ в законе Вант–Гоффа, где m – масса растворенного вещества, а M – его молярная масса, получим:

$$p_{\text{осм}} = \frac{m}{MV} RT,$$

выразим объем 5 л через $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Отсюда молярная масса растворенного вещества равна:

$$M = \frac{mRT}{p_{\text{осм}} \cdot V} = \frac{2,5 \cdot 8,314 \cdot 293}{0,23 \cdot 10^5 \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = 52,96 \text{ г/моль}.$$

Молекулярная масса неэлектролита равна 52,96 г/моль.

7.5 Закон Рауля

Если в растворителе, например, в воде, растворено нелетучее вещество, то давление насыщенного пара раствора (p) будет ниже, чем для чистого растворителя (p_0) при той же температуре. Разность $p_0 - p = \Delta p$, отнесенную к p_0 ($\Delta p/p_0$) называют относительным понижением давления насыщенного пара раствора.

Закон Рауля: относительное понижение давления насыщенного пара раствора нелетучего вещества пропорционально количеству вещества, растворенного в данном количестве растворителя; т.е.

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n}{n_0 + n},$$

где n_0 и n – количество молей соответственно растворителя и растворенного в нем вещества.

Для очень разбавленных растворов ($n_0 \gg n$) закон Рауля представляется в виде:

$$\Delta p = \frac{p_0}{n_0} n.$$

Пример 12

Вычислить давление пара над раствором, содержащим 34,23 г сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 45,05 г воды при $65^\circ C$, если давление паров воды при этой температуре равно $2,5 \cdot 10^4$ Па.

Решение

Давление пара над раствором нелетучего вещества в растворителе всегда ниже давления пара над чистым растворителем при той же температуре. Согласно закону Рауля относительное понижение давления пара растворителя над раствором выражается соотношением:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n_0 + n},$$

где p_0 – давление пара над чистым растворителем;
 p – давление пара растворителя над раствором;
 n – количество растворенного вещества, моль;
 n_0 – количество растворителя, моль.

Молярная масса сахара $M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342,3$ г/моль.

Молярная масса воды $M(H_2O) = 18,02$ г/моль.

Количество молей растворенного вещества и воды:

$$n = \frac{34,23}{342,3} = 0,1 \text{ моль}; \quad n_0 = \frac{45,05}{18,02} = 2,5 \text{ моль}.$$

Давление пара над раствором:

$$p = p_0 - p_0 \frac{n}{n_0 + n} = 2,5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4 \frac{0,1}{2,5 + 0,1} = 2,5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4 \cdot 0,0385 = 2,4 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Пример 13

Рассчитать молярную массу неэлектролита, если 28,5 г этого вещества, растворенного в 785 г воды, вызывает понижение давления пара воды над раствором на 52,37 Па при $40^\circ C$. Давление водяного пара при этой температуре равно 7375,9 Па.

Решение

Согласно закону Рауля относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n_0 + n}.$$

$$\text{Находим: } n_0 = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{785}{18,02} = 43,56 \text{ моль}; \quad n = \frac{m_x}{M_x} = \frac{28,5}{M_x},$$

где m_x – масса неэлектролита, молярная масса которого M_x г/моль.

Подставляем численные значения параметров в выражение закона Рауля.

$$\frac{52,37}{7375,9} = \frac{28,5 / M_x}{43,56 + 28,5 / M_x};$$

$$0,309M_x + 0,202 = 28,5; \quad M_x = 91,58 \text{ г/моль}.$$

Молярная масса неэлектролита равна ~ 92 г/моль.

7.6 Температура замерзания и кипения растворов неэлектролитов

Вследствие понижения давления пара растворителя над растворами нелетучих или малолетучих веществ, температура замерзания растворов ниже, а температура кипения выше, чем у чистых растворителей.

Понижение температуры замерзания раствора ΔT_3 прямо пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества C :

$$\Delta T_3 = K_3 C,$$

где K_3 – коэффициент пропорциональности, называемый *криоскопической постоянной*.

Повышение температуры кипения раствора ΔT_k прямо пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_k = K_k C,$$

где K_k – молекулярное повышение температуры кипения растворителя, или *эбулиоскопическая постоянная*.

Криоскопические и эбулиоскопические постоянные K_3 и K_k не зависят от природы растворенных веществ, а зависят лишь от природы растворителей. Например, для воды $K_3 = 1,86$, $K_k = 0,52$.

Пример 14

Определить температуру кипения и замерзания раствора, содержащего 1 г нитробензола $C_6H_5NO_2$ в 10 г бензола. Эбулиоскопическая и криоскопическая константы соответственно равны 2,57 и 5,1°C. Температура кипения чистого бензола 80,2°C, температура замерзания 5,4°C.

Решение

По закону Рауля следует, что

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_3 \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_p}; \quad T_{\text{кип}} = K_k \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_p},$$

где $\Delta T_{\text{зам}}$ и $\Delta T_{\text{кип}}$ – соответственно понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора;

K_3 и K_k – соответственно криоскопическая и эбулиоскопическая константы растворителя;

m – масса растворенного вещества;

m_p – масса растворителя;

M – молярная масса растворенного вещества,

$M(C_6H_5NO_2) = 123,11$ г/моль.

Повышение температуры кипения раствора нитробензола

$$\Delta T_{\text{ëëï}} = \frac{2,57 \cdot 1000 \cdot 1}{10 \cdot 123,11} = 2,09^\circ\text{Ñ}.$$

Температура кипения раствора: $T_{\text{кип}} = 80,2 + 2,09 = 82,29^\circ\text{C}$.

Понижение температуры замерзания раствора нитробензола

$$\Delta T_{\text{зам}} = \frac{5,1 \cdot 1000 \cdot 1}{10 \cdot 123,11} = 4,14^\circ\text{C}.$$

Температура замерзания раствора $T_{\text{зам}} = 5,4 - 4,14 = 1,26^\circ\text{C}$.

Пример 15

Раствор камфоры массой 0,522 г в 17 г эфира кипит при температуре на $0,461^\circ\text{C}$ выше, чем чистый эфир. Эбулиоскопическая константа эфира $2,16^\circ\text{C}$. Определить молярную массу камфоры.

Решение

Молярную массу камфоры определяем, пользуясь соотношением:

$$M = \frac{K_k \cdot 1000m}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_p} = \frac{2,16 \cdot 1000 \cdot 0,552}{0,461 \cdot 17} = 155,14 \text{ г / моль.}$$

Молярная масса камфоры равна 155,14 г/моль.

7.7 Растворы электролитов

При растворении в воде или других растворителях, состоящих из полярных молекул, электролиты (KA) подвергаются электролитической диссоциации, т.е. в большей или меньшей степени распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы - катионы (K^+) и анионы (A^-). В водном растворе устанавливается равновесие $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$. **Константа равновесия диссоциации K_δ** связана с концентрациями следующим соотношением:

$$K_\delta = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]}.$$

Степенью диссоциации α электролита называется доля его молекул, подвергшихся диссоциации, т.е. отношение числа молекул, распавшихся в данном растворе на ионы, к общему числу молекул электролита в растворе.

Константа равновесия K_δ и степень диссоциации α связаны соотношением (**закон разбавления Оствальда**):

$$K_\delta = \frac{\alpha^2 C_m}{1 - \alpha},$$

где C_m – молярная концентрация электролита.

В случае очень слабых электролитов ($\alpha \ll 1$) $K_\delta = \alpha^2 C_m$.

Диссоциация электролита приводит к тому, что общее число частиц растворенного вещества (молекул и ионов) в растворе возрастает. Поэтому свойства, зависящие от общего числа находящихся в растворе частиц растворенного вещества (осмотическое давление, понижение давления пара, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания) также изменяются. Это учитывается **изотоническим коэффициентом i** .

$$i = \frac{p'}{p} = \frac{\Delta T'_{\text{кип}}}{\Delta T_{\text{кип}}} = \frac{\Delta T'_{\text{зам}}}{\Delta T_{\text{зам}}},$$

где p' , $T'_{\text{кип}}$, $T'_{\text{зам}}$ – для реальных условий, а p , $\Delta T_{\text{кип}}$, $\Delta T_{\text{зам}}$ – рассчитанные по закону Вант-Гоффа.

Изотонический коэффициент i связан со степенью диссоциации электролита α соотношением:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1},$$

где n – число ионов, на которые распадается при диссоциации молекула электролита. Например, для HCl $n = 2$, для $CaCl_2$ $n = 3$.

Пример 16

Осмотическое давление 0,1 N раствора $ZnSO_4$ при $0^\circ C$ равно $1,59 \cdot 10^5$ Па. Вычислить изотонический коэффициент этого раствора.

Решение

Изотонический коэффициент i показывает, во сколько раз значение осмотического давления $p'_{осм}$, повышение температуры кипения $\Delta T'_{кип}$ (или понижения температуры замерзания $\Delta T'_{зам}$), понижение давления пара растворителя $\Delta p'$ для раствора электролита, найденных экспериментально, больше соответствующих расчетных значений ($p_{осм}$, $\Delta T_{кип}$, $\Delta T_{зам}$, Δp) для растворов неэлектролитов при той же молярной концентрации или молярности.

Отклонение растворов электролитов от законов Вант–Гоффа и Рауля объясняется тем, что при растворении электролита в воде увеличивается общее число частиц, так как электролиты диссоциируют на ионы.

Значение изотонического коэффициента для растворов электролитов больше 1, а для растворов неэлектролитов равно 1.

Согласно закону Вант–Гоффа осмотическое давление для растворов электролитов с учетом изотонического коэффициента равно:

$$p'_{осм} = i \cdot \frac{nRT}{V},$$

где $\frac{n}{V} = C_M$ (молярная концентрация), $C_M = \frac{1}{Z} C_N$;

C_N – нормальность;

Z – валентность металла (для цинка $Z = 2$).

Отсюда $\frac{n}{V} = \frac{1}{2} 0,1 = 0,05$ моль / л,

$$i = \frac{p'_{осм} V}{nRT} = \frac{1,59 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}}{0,05 \cdot 8,314 \cdot 273} = 1,4.$$

Изотонический коэффициент $i = 1,4$.

Пример 17

Изотонический коэффициент 0,2 N раствора нитрата кальция равен 2,48. Вычислить кажущуюся степень диссоциации этого электролита.

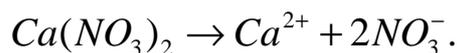
Решение

В случае сильных электролитов кажущуюся степень диссоциации определяют экспериментально, она всегда меньше истинной степени диссоциации, которая близка к единице. Степень диссоциации и изотонический коэффициент электролита связаны между собой соотношением:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1},$$

где n – число ионов, образующихся при диссоциации молекулы вещества.

При диссоциации $Ca(NO_3)_2$ образуются три иона ($n = 3$):



Кажущаяся степень диссоциации этого электролита равна:

$$\alpha = \frac{2,48-1}{3-1} = 0,74 \text{ (или 74\%).}$$

Пример 18

Найти степень диссоциации сероводородной кислоты по первой ступени в 0,1 М растворе, если константа диссоциации для этой ступени $K_1 = 1,1 \cdot 10^{-7}$.

Решение

Константа диссоциации и степень диссоциации слабого электролита связаны между собой соотношением (закон разбавления Оствальда):

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha},$$

где K_d – константа диссоциации;

C – молярная концентрация электролита;

α – степень диссоциации.

В случае очень слабых электролитов ($\alpha \ll 1$) выражение закона Оствальда упрощается, так как значением α в знаменателе пренебрегают, т.е.

$$K_d = \alpha^2 C.$$

Сероводородная кислота – очень слабая, поэтому для вычисления степени диссоциации воспользуемся упрощенным выражением закона разбавления:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-7}}{0,1}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-6}} = 1,05 \cdot 10^{-3}.$$

Степень диссоциации сероводородной кислоты по первой ступени равна 0,105%.

Пример 19

Определить концентрацию ионов OH^- в 0,01 М растворе гидроксида аммония, если $K_d = 1,77 \cdot 10^{-5}$

Решение

Концентрация ионов $C_{\text{ион}}$ в растворе электролита зависит от молярной концентрации электролита C , его степени диссоциации α и числа ионов n данного вида, получаемых при диссоциации электролита, т.е.

$$C_{\text{ион}} = C \alpha n.$$

Для определения концентрации ионов OH^- в растворе NH_4OH находим степень диссоциации NH_4OH :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}} = \sqrt{\frac{1,77 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}}} = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-3}} = 0,42 \cdot 10^{-1} = 0,042.$$

Концентрация ионов OH^- равна:

$$C_{OH^-} = 10^{-2} \cdot 0,042 \cdot 1 = 0,42 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л.}$$

Концентрацию ионов OH^- можно вычислить также, пользуясь соотношением:

$$C_{OH^-} = \sqrt{K_d} \cdot C, \text{ т.к.}$$

$$C_{OH^-} = C \sqrt{\frac{K_d}{C}} = \sqrt{\frac{C^2 K_d}{C}} = \sqrt{K_d \cdot C}; \quad (n=1).$$

Следовательно, $C_{OH^-} = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}} = 0,42 \cdot 10^{-3}$ моль / л.

7.8 Диссоциация воды. Водородный показатель среды pH

Чистая вода обладает очень малой электропроводностью, которая объясняется слабой диссоциацией воды на водородные и гидроксильные ионы:



Применяя к диссоциации воды закон действующих масс, получим

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \text{ или } \hat{E} \cdot [\hat{I}_2 \hat{I}] = [\hat{I}^+] \cdot [\hat{I}^-].$$

Поскольку $[H_2O]$ – величина постоянная, оказывается постоянной произведение $[H^+] \cdot [OH^-]$, которое назвали ионным произведением воды K_w . При температуре 298 К $K_w = 10^{-14}$. В нейтральных растворах $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$.

Для количественной характеристики реакции среды раствора используется водородный показатель $pH = -\lg [H^+]$. Таким образом, при $T = 298$ К для нейтральных растворов $pH = 7$, для кислотных растворов ($[H^+] > 10^{-7}$) $pH < 7$ и для основных сред ($[H^+] < 10^{-7}$) $pH > 7$. Эти соотношения справедливы для слабых электролитов. Для сильных кислот $pH = -\lg a_{H^+}$, где a_{H^+} – активность ионов водорода, определяется по формуле $a_{H^+} = \gamma_{H^+} [H^+]$, где $[H^+]$ – равновесная молярная концентрация H^+ с учетом полной диссоциации кислоты, γ_{H^+} – коэффициент активности ионов водорода, определяемый из соответствующих таблиц. Для щелочей $pOH^- = -\lg a_{OH^-}$, $a_{OH^-} = \gamma_{OH^-} [OH^-]$, где $[OH^-]$ и γ_{OH^-} определяют аналогично соответствующим параметрам для кислот.

Пример 20

Рассчитать pH 0,002 М раствора H_2CO_3 .

Решение

Угольная кислота является слабым электролитом и при расчете pH можно использовать формулу $pH = -\lg [H^+]$ и учитывать только первую степень диссоциации $H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$

Из таблицы (Приложение 8) константа диссоциации угольной кислоты $K = 4,45 \cdot 10^{-7}$.

Если принять концентрацию диссоциированных молекул H_2CO_3 за C (моль/л), то в соответствии с уравнением диссоциации $[H^+] = [HCO_3^-] = C$, а равновесная концентрация недиссоциированных молекул $[H_2CO_3]$ равна $(0,002 - C)$. Подставляя эти значения в выражение для константы диссоциации, имеем:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{C \cdot C}{(0,002 - C)} = 4,45 \cdot 10^{-7}.$$

Решая это уравнение относительно C , получаем:

$C = [H^+] = 3 \cdot 10^{-5}$. Откуда $pH = -\lg [H^+] = 4,52$.

Пример 21

Рассчитать концентрацию азотистой кислоты HNO_2 в растворе с pH 2,7.

Решение

Азотистая кислота – слабый электролит, диссоциирует обратимо:



Из уравнения диссоциации видно, что при диссоциации одной молекулы кислоты возникает один катион H^+ и один анион NO_2^- . Так как по условию $pH = 2,7$, концентрация образованных ионов составляет $[H^+] = [NO_2^-] = 10^{-2,7}$ моль/л

Обозначив исходную концентрацию кислоты через X и, учитывая, что в начальный момент продуктов диссоциации не было, находим, что при равновесии концентрация недиссоциированной кислоты $[HNO_2] = (X - 10^{-2,7})$ моль/л

Запишем выражение для константы диссоциации азотистой кислоты:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [NO_2^-]}{[HNO_2]}.$$

Из таблицы (Приложение 10) найдем $K = 4,6 \cdot 10^{-4}$. Подставим в вышеприведенное выражение численные данные:

$$4,6 \cdot 10^{-4} = \frac{10^{-2,7} \cdot 10^{-2,7}}{X - 10^{-2,7}}, \text{ отсюда } X = 0,00214.$$

Таким образом, концентрация HNO_2 в растворе с $pH = 2,7$ равна 0,00214 моль/л.

7.9 Варианты контрольных заданий

Вариант 1

1. Какова нормальная концентрация (молярная концентрация эквивалента) 0,01 М раствора $Al_2(SO_4)_3$?

2. Растворимость NH_4Cl при $90^\circ C$ равна 70 г/100 г H_2O , а при $50^\circ C$ – 50 г/100 г H_2O . Какова масса выпавшего осадка при охлаждении 1 кг насыщенного при $90^\circ C$ раствора до $50^\circ C$? Чему равна моляльность насыщенного при $50^\circ C$ раствора?

3. При растворении 10 г $NaOH$ в 250 г воды температура повысилась на $9,70^\circ C$. Определить энтальпию растворения $NaOH$, принимая удельную теплоемкость раствора равной 4,18 Дж/г·К.

4. При какой температуре должны замерзнуть и кипеть водные растворы:

а) хлорида натрия;

б) хлорида бария;

в) сульфата алюминия,

если их моляльность равна 1 моль/кг H_2O и диссоциация на ионы полная? ($K_3 = 0,516$, $K_K = 1,86$).

5. Вычислите степень диссоциации NH_4OH в 0,05 М и 0,5 М растворах при 298 К. Сформулируйте определение степени диссоциации и ее зависимость от концентрации электролита.

Вариант 2

1. Чему равна молярная концентрация $0,04 \text{ N}$ раствора FeCl_2 ?
2. Для получения насыщенного при 100°C раствора NaNO_3 , было взято 500 мл воды ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$). Полученный раствор охлажден до 20°C . Рассчитайте массу выпавшего осадка, если растворимость соли при указанных температурах равна соответственно 176 и $88 \text{ г/100 г H}_2\text{O}$. Чему равна молярная доля вещества в охлажденном растворе?
3. При растворении 1 моля H_2SO_4 в 800 г воды температура повысилась на $22,4 \text{ K}$. Определить энтальпию раствора H_2SO_4 , принимая удельную теплоемкость раствора равной $3,76 \text{ Дж/г}\cdot\text{K}$.
4. Насколько повысится $T_{\text{кип}}$ и понизится $T_{\text{зам}}$ раствора по сравнению с чистой водой, если в 100 г воды растворить 60 г сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$?
5. Вычислите pH $0,01 \text{ M LiOH}$ и $0,01 \text{ M NH}_4\text{OH}$. Объясните различие в значениях pH для этих растворов.

Вариант 3

1. Сколько граммов FeCl_3 содержится в 300 г $0,03 \text{ N}$ раствора ?
2. Сколько граммов Na_2SO_4 и $\text{мл H}_2\text{O}$ следует взять для приготовления насыщенного при 20°C 16% ($\rho = 1,141 \text{ г/см}^3$) раствора объемом $1,5 \text{ л}$? Чему равна молярность $C_{\text{м}}$ (моль/л) Na_2SO_4 при этой температуре?
3. Энтальпия растворения NH_4NO_3 в воде равна $\Delta H = 26,7 \text{ кДж/моль}$. На сколько градусов понизится температура при растворении $20 \text{ г NH}_4\text{NO}_3$ в $180 \text{ г H}_2\text{O}$, если удельную теплоемкость полученного раствора принять равной $3,76 \text{ Дж/г}\cdot\text{K}$?
4. Какую массу глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ нужно растворить в $500 \text{ г H}_2\text{O}$, чтобы повысить $T_{\text{кип}}$ на $1,5 \text{ K}$?
5. Вычислите pH $0,05 \text{ M}$ раствора HNO_3 и $0,05 \text{ M}$ раствора CH_3COOH . Объясните различие в значениях.

Вариант 4

1. Сколько граммов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ нужно взять для приготовления 2 л $0,05 \text{ M}$ раствора? Какова молярная концентрация эквивалента (нормальность) такого раствора?
2. При 293 K и $p = 101 \text{ кПа}$ растворимость H_2S в воде равна $2,58 \text{ (м}^3/\text{м}^3\text{H}_2\text{O)}$. Рассчитайте массовую долю H_2S в таком растворе.
3. При растворении 8 г CuSO_4 в 192 г воды температура повысилась на $3,95$ градуса. Определить энтальпию образования $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из безводной соли и воды, если известно, что энтальпия растворения кристаллогидрата составляет $11,7 \text{ кДж/моль}$, а удельная теплоемкость раствора равна $4,18 \text{ Дж/г}\cdot\text{K}$.
4. Чему равна молярная масса растворенного в 500 г бензола неэлектролита массой $76,1 \text{ г}$, если $T_{\text{зам}}$ понизилась с $5,4^\circ\text{C}$ до $0,3^\circ\text{C}$? ($K_{\text{к,бенз}} = 5,1$).
5. Определите активности ионов H^+ и OH^- в некотором растворе, если при 295 K его pH равен $4,6$.

Вариант 5

1. В каком объеме 0,1 М водного раствора Na_2CO_3 содержится 5,3 г соды?
2. Насколько понизится массовая доля SO_2 в насыщенном водном растворе при повышении температуры от 0°C до 20°C, если растворимость диоксида серы при этих температурах составляет 79,8 и 39,4 ($м^3/м^3 H_2O$), соответственно?
3. Энтальпия растворения в воде $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ равна 78,6 кДж/моль. Рассчитать, на сколько градусов понизится температура при растворении 0,5 моля этой соли в 1000 г воды, принимая удельную теплоемкость раствора равной 4,18 Дж/г·К.
4. Какое вещество – камфару ($M = 152,2$ г/моль) или нафталин $C_{10}H_8$ – растворили в бензоле, если внесение 39 г этого вещества в 1000 г бензола привело к снижению $T_{зам}$ на 1,3 К?
5. Рассчитайте ионную силу и активности всех ионов в растворах следующего состава:
 - 1) 0,002 М H_2SO_4 + 0,001 М K_2SO_4 ;
 - 2) 0,001 М $Ba(OH)_2$ + 0,001 М $BaCl_2$.

Вариант 6

1. В каком объеме 0,06 Н раствора $FeCl_3$ содержится 81,1 г хлорида железа (III)?
2. а) Растворимость азота в воде при 273 К и 101,3 кПа составляет 0,0239 л/л H_2O . Чему равна масса N_2 в 20 л воды при этой температуре и давлении азота 1519 кПа ?
б) Насколько уменьшится содержание азота в указанном выше объеме воды при давлении 1519 кПа, если повысить температуру на 40°C? Растворимость N_2 в воде при 373 К равна 0,0118 л/л H_2O .
3. Какую массу фенола C_6H_5OH следует растворить в 370 г диэтилового эфира при некоторой температуре, чтобы понизить давление насыщенных паров растворителя с 90 кПа до 75 кПа?
4. В каком объемном соотношении следует смешать воду и этиленгликоль $C_2H_4(OH)_2$ ($\rho = 1,116$ г/см³) для приготовления антифриза с $T_{зам} = -25^\circ C$?
5. Определите массу едкого натра, растворенного в 200 мл раствора $NaOH$, если рН этого раствора равен 12.

Вариант 7

1. К 600 г $NaOH$ с массовой долей 15% прибавили 0,5 л воды. Какова массовая доля $NaOH$ в новом растворе?
2. Растворимость хлората калия при 70°C равна 30,2 г, а при 30°C – 10,1 г в 100 г воды. Сколько граммов хлората калия выделится из 70 г насыщенного при 70°C раствора, если его охладить до 30°C?
3. При 315 К давление насыщенного пара над водой равно 82 кПа. Как понизится давление насыщенного водяного пара при указанной температуре, если в 540 г воды растворить 36 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$? Чему равно осмотическое давление такого раствора, если $\rho = 1,01$ г/см³?

4. В радиатор объемом 10 л поместили равные объемы воды и метилового спирта CH_3OH ($\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$). Чему равна $T_{\text{зам}}$ полученного раствора?

5. Найдите массу $Ba(OH)_2$, содержащегося в 500 мл водного раствора, если pH этого раствора равен 13.

Вариант 8

1. Сколько граммов воды содержится в 100 мл насыщенного раствора соли с массовой долей 16% и $\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$.

2. Определите коэффициент растворимости KCl при 25°C , если для насыщения воды массой 25 г требуется соль массой 8,75 г.

3. Найдите молярную массу неэлектролита, если при растворении 28 г вещества при 27°C осмотическое давление составило 700 кПа. Объем раствора 1 л.

4. Температура кипения водного раствора сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ равна $101,4^\circ\text{C}$. Вычислить молярную концентрацию и массовую долю сахарозы в растворе. При какой температуре замерзает этот раствор?

5. Рассчитайте ионную силу и активность иона H^+ в растворах следующего состава:

1) $0,005 \text{ M HCl} + 0,001 \text{ M CaCl}_2$;

2) $0,005 \text{ M Sr(OH)}_2 + 0,01 \text{ M NaCl}$.

Вариант 9

1. К 900 мл воды прибавили 100 мл раствора серной кислоты с массовой долей вещества 60% ($\rho = 1,498 \text{ г/см}^3$). Какова массовая доля H_2SO_4 в полученном растворе?

2. При охлаждении насыщенного при 100°C раствора $NaNO_3$ до 20°C выделилась соль массой 120 г. В каких массовых отношениях были взяты для перекристаллизации нитрат натрия и вода? Коэффициент растворимости соли при указанных температурах равен 176 и 88 г.

3. Рассчитайте осмотическое давление при 20°C растворов:

а) сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$;

б) глюкозы $C_6H_{12}O_6$;

в) этилового спирта C_2H_5OH ,

содержащих по 72 г соответствующего вещества в 1 л раствора. В каком случае осмотическое давление будет наибольшим?

4. В 100 г H_2O содержится 4,57 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$. Найти:

а) осмотическое давление при 293 К;

б) температуру кристаллизации раствора;

в) температуру кипения раствора;

г) давление насыщенного пара над раствором при 293 К.

Давление насыщенного пара над водой равно 2,337 кПа (17,53 мм. рт.ст.). Плотность раствора считать равной плотности воды.

5. Напишите уравнения ступенчатой диссоциации $Pb(OH)_2$ и H_3BO_3 и выражения для констант диссоциации по каждой из ступеней.

Вариант 10

1. Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и молярную долю вещества в водном растворе с массовой долей сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ 25%. Плотность раствора $\rho = 1,26 \text{ г/см}^3$.

2. Коэффициент растворимости KNO_3 при 35 и 75°C соответственно равен 55 и 150. Соль какой массы потребуется для приготовления насыщенного при этих температурах растворов массой 60 г каждый?

3. Какова масса растворенного в 1,5 л раствора анилина $C_6H_5NH_2$, если осмотическое давление такого раствора при 17°C равно 193 кПа?

4. Водно-спиртовой раствор, содержащий 15% спирта ($\rho = 0,97 \text{ г/мл}$) кристаллизуется при -10,26°C. Найти молекулярную массу спирта и осмотическое давление раствора при 293 К.

5. Найдите молярную концентрацию раствора электролита, если степень его диссоциации в этом растворе равна:

- а) HF – 0,15; б) NH_4OH – 0,1; в) $HCOOH$ – 0,05.

Вариант 11

1. Какой объем 2 М HCl потребуется для нейтрализации 14 г KOH , содержащихся в 1 л раствора? Чему равна молярная концентрация эквивалента такого раствора щелочи?

2. В насыщенном при 90°C растворе $K_2Cr_2O_7$ массовая доля соли составляет 45,2%. Какова растворимость $K_2Cr_2O_7$ при этой температуре, выраженная величиной коэффициента растворимости?

3. Будут ли изотоничны водные растворы глюкозы $C_6H_{12}O_6$ и этилового спирта C_6H_5OH , если их массовые доли составляют 15% для глюкозы и 5% для спирта?

4. В 60 г бензола растворено 2,09 г некоторого вещества, элементарный состав [в % (масс.)] которого: C – 50,69, H – 4,23 и O – 45,08. Раствор кристаллизуется при 4,25°C. Установить молекулярную формулу вещества. Чистый бензол кристаллизуется при 5,5°C.

5. При какой молярной концентрации H_2SO_4 недиссоциированными остаются:

- а) 50% молекул кислоты;
б) 80% молекул кислоты?

Вариант 12

1. Какова массовая доля и молярная доля H_3PO_4 в растворе, который содержит 100 г H_3PO_4 в 100 молях воды?

2. Какая масса KNO_3 выделится из раствора массой 1,344 кг, насыщенного при 80°C и охлажденного до 10°C, если растворимость соли при этих температурах соответственно равна 169 и 21,2 г?

3. Как изменится осмотическое давление раствора неэлектролита концентрации 0,5 моль/л при его нагревании от 25°C до 75°C?

4. При растворении 3,24 серы в 40 г бензола температура кипения последнего повысилась на 0,81 К. Из скольких атомов состоит молекула серы в растворе?

5. В 0,05 M растворе $HSCN$ степень диссоциации равна $1,26 \cdot 10^{-4}$. При какой концентрации раствора она увеличится в пять раз?

Вариант 13

1. Рассчитайте молярную концентрацию, моляльность, молярную долю вещества и титр раствора ортофосфорной кислоты H_3PO_4 с массовой долей вещества 30% и плотностью $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$.

2. Для получения насыщенного при 75°C раствора $NaNO_3$ была взята вода объемом 500 мл. Полученный раствор охлажден до 10°C . Определите выход перекристаллизованной соли, если для нее коэффициент растворимости при указанных температурах соответственно равен 142 и 80 г.

3. Чему равна масса этилового спирта C_2H_5OH , содержащегося в 1 л раствора, если этот раствор при 20°C изотоничен раствору анилина $C_6H_5NH_2$, в 4 л которого содержится 18,6 г анилина?

4. При растворении 13,0 г неэлектролита в 400 г диэтилового эфира $(C_2H_5)_2O$ температура кипения повысилась на 0,453 K. Определить молекулярную массу растворенного вещества.

5. Чему равны $[H^+]$ и $[OH^-]$ в 0,01 M растворах: а) CH_3COOH ; б) $HBrO$; в) NH_4OH ?

Вариант 14

1. Сколько молей воды и хлористого аммония NH_4Cl нужно взять для приготовления 200 мл раствора с массовой долей соли 25% и плотностью $1,07 \text{ г/см}^3$.

2. Какой массы NH_4Cl надо взять для перекристаллизации, если выход чистой соли должен определяться массой 400 г при температуре в интервале $90^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}$? Какой объем воды потребуется и какую массовую долю составят неизбежные потери? Растворимость NH_4Cl при 90°C равна 70, при 0°C – 30 г на 100 г H_2O .

3. Осмотическое давление раствора, в 250 мл которого содержится 2,3 г растворенного неэлектролита, при 27°C равно 249 кПа. Вычислить молярную массу растворенного вещества.

4. При растворении 5,0 г вещества в 100 г воды получается не проводящий тока раствор, кристаллизующийся при $-1,45^\circ\text{C}$. Определить молекулярную массу растворенного вещества.

5. Найдите равновесные концентрации продуктов диссоциации по 1-ой и 2-ой ступеням в 0,01 M растворе угольной кислоты H_2CO_3 .

Вариант 15

1. Сколько молей HNO_3 содержится в 250 мл раствора с массовой долей кислоты 30% и плотностью $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$?

2. Растворимость $K_2Cr_2O_7$ при 70°C составляет 36,2%. Найдите массу соли, которая останется нерастворенной, если для получения насыщенного при 70°C раствора были взяты 60 г дихромата калия и 80 мл воды.

3. При 20°C осмотическое давление водного раствора некоторого электролита равно $4,38 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Чему будет равно осмотическое давление, если раствор разбавить в три раза, а температуру повысить до 40°C ?

4. В радиатор автомобиля налили 9 л воды и прибавили 2 л метилового спирта ($\rho = 0,8 \text{ г/мл}$). При какой наиминимальной температуре можно после этого оставлять автомобиль на открытом воздухе, не опасаясь, что вода в радиаторе замерзнет?

5. В $0,06 \text{ М}$ растворе слабого бинарного электролита осталось недиссоциированных $0,055 \text{ моль/л}$ молекул. Рассчитать степень диссоциации в таком растворе.

Вариант 16

1. В 500 мл раствора содержится 7,1 г сульфата натрия Na_2SO_4 . Найдите молярную и массовую (в г/л) концентрацию ионов Na^+ и SO_4^{2-} в таком растворе.

2. Коэффициент растворимости KNO_3 при 0 и 75°C соответственно равен 13 и 150 г. Какой выход чистой соли можно получить перекристаллизацией загрязненного нитрата массой 1 кг в указанном интервале температуры? Какова массовая доля неизбежных потерь?

3. Объясните неограниченную растворимость воды в серной кислоте и ограниченную – в керосине.

4. В каком отношении должны находиться массы воды и этилового спирта, чтобы при их смешении получить раствор, кристаллизующийся при -20°C ?

5. Как изменится pH $0,03 \text{ М}$ раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при разбавлении его в 10 раз?

Вариант 17

1. Найти массовую долю глюкозы в растворе, содержащем 280 г воды и 40 г глюкозы.

2. Найдите массу KClO_3 , который выделится из 32%-ного раствора массой 200 г, насыщенного при 100°C , если охладить его до 0°C . Коэффициент растворимости соли при указанных температурах соответственно равен 58 и 3,3 г. Какой массовой долей выразится растворимость KClO_3 при 0°C ?

3. Объясните неограниченную растворимость толуола в бензоле, неограниченную растворимость воды в этиловом спирте и ограниченную растворимость воды в бензоле.

4. Сколько граммов сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ надо растворить в 100 г воды, чтобы:

а) понизить температуру кристаллизации на 1 градус?

б) повысить температуру кипения на 1 градус?

5. Рассчитайте, как изменится pH $0,001 \text{ М}$ раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при добавлении в него $0,04 \text{ моль/л}$ BaCl_2 ?

Вариант 18

1. Сколько граммов Na_2SO_3 потребуется для приготовления 5 л 8%-ного (по массе) раствора ($\rho = 1,075 \text{ г/мл}$)?

2. Определите массу насыщенного раствора сульфата магния, приготовленного при 70°C ($K = 58 \text{ г}$), если его охлаждение до 20°C ($K = 38 \text{ г}$) сопровождается выделением кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 228 г .

3. Растворимость кислорода в воде при 293 K и $p = 101,3 \text{ кПа}$ составляет $0,031 \text{ (м}^3/\text{м}^3\text{)}$. При каком давлении растворимость кислорода в воде

- возрастет в два раза;
- уменьшится в пять раз?

4. При какой приблизительно температуре будет кристаллизоваться 40%-ный (по массе) раствор этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$?

5. Чему равна молярная концентрация раствора уксусной кислоты, pH которого равен $5,2$?

Вариант 19

1. 1 мл 25%-ного (по массе) раствора содержит $0,458 \text{ г}$ растворенного вещества. Какова плотность этого раствора?

2. Для перекристаллизации был взят медный купорос массой 1 кг , в котором массовая доля примесей составляет 2% . Какой выход чистого кристаллогидрата должен быть получен при охлаждении до 10°C раствора, насыщенного при 100°C ? Коэффициент растворимости CuSO_4 при указанных температурах: 16 и 72 г .

3. Растворимость аммиака в воде при 293 K и $101,3 \text{ кПа}$ составляет $710 \text{ (м}^3/\text{м}^3\text{)}$. Сколько граммов аммиака может раствориться в 5 л воды при таких условиях?

4. При какой приблизительно температуре будет кипеть 50%-ный раствор сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$?

5. Вычислить pH следующих растворов слабых электролитов:

- $0,02 \text{ M NH}_4\text{OH}$;
- $0,1 \text{ M HCN}$;
- $0,05 \text{ M HCOOH}$;
- $0,01 \text{ M CH}_3\text{COOH}$.

Вариант 20

1. Из 400 г 50%-ного (по массе) раствора H_2SO_4 выпариванием удалили 100 г воды. Чему равна массовая доля H_2SO_4 в оставшемся растворе?

2. Массовое соотношение соли и воды в растворах NiSO_4 , насыщенных при 70 и 10°C , соответственно равно $6,1 : 10$ и $3,3 : 10$. Найдите массу чистого сульфата в расчете на безводную соль и на кристаллогидрат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, который выделится при охлаждении до 10°C насыщенного при 70°C раствора массой 805 г .

3. Растворимость газов ($\text{м}^3/\text{м}^3 \text{ H}_2\text{O}$) при 273 K и $p = 101,3 \text{ кПа}$ составляет: для H_2 – $0,022$; для H_2S – $4,67$; для NH_3 – 1300 . Объясните наблюдаемую закономерность.

4. На сколько градусов повысится температура кипения воды, если в 100 г воды растворить 9 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?

5. Определить $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ в растворе, pH которого равен $6,2$.

Вариант 21

1. Сколько граммов 30%-ного (по массе) раствора $NaCl$ нужно добавить к 300 г воды, чтобы получить 10%-ый раствор соли?

2. При некоторой температуре растворимость H_2S в спирте ($\rho = 0,8$ г/мл) выражается объемным соотношением 10 : 1. Найдите массовую долю H_2S в таком растворе.

3. Растворимость газов ($м^3/м^3 H_2O$) при 273 К и $p = 101,3$ кПа составляет: для N_2 – 0,017; для O_2 – 0,031; для HCl – 442. Выскажите предположения по факту очень высокой растворимости хлороводорода.

4. Сахарозу какой массы надо растворить в воде объемом 100 мл, чтобы:

а) понизить температуру ее замерзания на 1°С;

б) повысить температуру кипения на 1°С?

5. Во сколько раз концентрация ионов водорода в крови ($pH = 7,36$) больше, чем в спинномозговой жидкости ($pH = 7,53$)?

Вариант 22

1. В какой массе воды надо растворить 67,2 л HCl (объем измерен при нормальных условиях), чтобы получить 9%-ный (по массе) раствор HCl ?

2. Растворимость в воде кислорода и азота выражается соответственно 1 : 0,024. Вычислите объемные доли (%) кислорода и азота, содержащихся в воздухе, растворенном в воде.

3. Растворимость кислорода (в $м^3/м^3 H_2O$) составляет 0,049 – при 273 К; 0,031 – при 293 К и 0,016 – при 313 К. Объясните наблюдаемую закономерность с позиций термодинамики растворения.

4. При какой температуре должен кипеть и замерзать водный раствор, в котором массовая доля сахарозы равна: а) 1% и б) 50%.

5. Определить pH раствора, в 1 л которого содержится 0,1 г $NaOH$. Диссоциацию щелочи считать полной.

Вариант 23

1. Какую массу 20%-ного (по массе) раствора KOH надо добавить к 1 кг 50%-ного (по массе) раствора, чтобы получить 25%-ный раствор?

2. При комнатной температуре и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па растворимость в воде CO_2 характеризуется объемным отношением 1 : 1. Под каким давлением надо растворять CO_2 при той же температуре для того, чтобы получить растворы, в которых массовая доля CO_2 была равной 2% и 0,88%.

3. а) Растворимость азота в воде при температуре 273 К и давлении 101,3 кПа составляет 0,0239 л/л H_2O . Чему равна масса N_2 в 20 л воды при этой температуре и давлении азота 1519 кПа?

б) Насколько уменьшится содержание азота в указанном выше объеме воды при давлении 1519 кПа, если повысить температуру на 40°С? Растворимость N_2 в воде при 373 К равна 0,0118 л/л H_2O .

4. Какой объем раствора, в котором массовая доля серной кислоты равна 90%, надо взять для приготовления раствора объемом 600 мл молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/л?

5. Вычислить pH 0,01N раствора уксусной кислоты, в котором степень диссоциации кислоты равна 0,042.

Вариант 24

1. Какой объем воды надо прибавить к 100 мл 20%-ного (по массе) раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,14$ г/мл), чтобы получить 5%-ный раствор?

2. В 500 г воды растворено при нагревании 300 г NH_4Cl . Какая масса NH_4Cl выделится из раствора при охлаждении его до $50^\circ C$, если растворимость NH_4Cl при этой температуре равна 50 г в 100 г воды?

3. Растворимость аммиака при $20^\circ C$ равна 702 мл в 1 мл воды. Найти массовую долю аммиака в насыщенном растворе. Парциальное давление NH_3 считать равным нормальному атмосферному давлению.

4. Чему равна молярная концентрация раствора, в котором массовая доля KOH составляет 8%?

5. Вычислить pH растворов, в которых концентрация ионов OH^- (в моль/л) равна: а) $4,6 \cdot 10^{-4}$; б) $5 \cdot 10^{-6}$; в) $9,3 \cdot 10^{-9}$.

Вариант 25

1. К 500 мл 32%-ной (по массе) HNO_3 ($\rho = 1,20$ г/мл) прибавили 1 л воды. Чему равна массовая доля HNO_3 в полученном растворе?

2. Сколько граммов нитрата калия выкристаллизуется из 105 г насыщенного при $60^\circ C$ раствора, если охладить его до $0^\circ C$? Коэффициенты растворимости соли при указанных температурах соответственно равны 110 и 13 г в 100 г H_2O .

3. В 1 л воды при $0^\circ C$ растворяется 4,62 л H_2S . Под каким давлением надо растворить H_2S , чтобы получить 5%-ный (по массе) раствор?

4. Найдите массовую долю серной кислоты в ее растворе, для которого молярная концентрация эквивалента равна 2,0 моль/л.

5. Найти молярную концентрацию ионов H^+ в водных растворах, в которых концентрация гидроксид-ионов (в моль/л) составляет: а) 10^{-4} ; б) $3,2 \cdot 10^{-6}$; в) $7,4 \cdot 10^{-11}$.

8. Окислительно–восстановительные реакции. Основы электрохимии

8.1 Степень окисления. Окислительно–восстановительные реакции.

Число электронов, отданных атомом данного элемента или присоединенных к атому данного элемента в соединении, называют *степенью окисления*.

Положительная степень окисления - это число электронов, которые покидают данный атом. Например, в реакции окисления $Cu - 2\bar{e} \rightarrow Cu^{2+}$ степень окисления меди равна +2.

Отрицательная степень окисления – это число электронов, которые присоединяются к данному атому. Например, в реакции $Cl + \bar{e} \rightarrow Cl^-$ степень окисления хлора равна -1.

Степень окисления в соединениях с неполярными связями равна нулю. Например, в молекулах, состоящих из одинаковых атомов (O_2, N_2, H_2). Степень окисления металлов в элементарном состоянии также равна нулю, так как распределение электронной плотности в них равномерно.

В простых ионных соединениях степень окисления входящих в него элементов равна электрическому заряду ионов, на которые соединение может диссоциировать. Например, $Na^+Cl^-, Mg^{+2}Cl_2^-, Zr^{+4}Br_4^-$. Фтор в соединениях всегда имеет постоянную степень окисления -1. Для кислорода характерна степень окисления -2, в пероксидах -1. Щелочные и щелочноземельные элементы всегда имеют положительную степень окисления, равную соответственно +1 и +2. Постоянную степень окисления (+1) в большинстве соединений проявляет водород. Например, $H^+Cl^-, H_2^+O^{-2}$. Однако, в гидридах металлов степень окисления водорода -1, например, $Li^+H^{-1}, Ca^{+2}H_2^{-1}$.

Большинство элементов могут проявлять разную степень окисления. Например, азот в различных соединениях имеет различную степень окисления от -3 до +5: $N^{-3}H_3^{+1}; N_2^{-2}H_4^{+1}; N_2^0; N_2^{+1}O^{-2}; Na^{+1}N^{+3}O_2^{-2}; N^{+4}O_2^{-2}; K^{+1}N^{+5}O_3^{-2}$..

При определении степени окисления элементов пользуются правилом, согласно которому сумма степеней окисления всех элементов в электронейтральных молекулах равна нулю, а в сложных ионах – заряду этих ионов.

Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из процессов окисления и восстановления. **Окисление** – это отдача электронов веществом, то есть повышение степени окисления. Вещества, отдающие свои электроны в процессе реакции, называют **восстановителями**. Например, $Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{+2}$, Zn – является восстановителем.

Восстановление – это присоединение электронов к веществу или понижение степени окисления элемента. Вещество, принимающее электроны, называется **окислителем**. Например, в процессе $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2^0$ окислителем будет ион H^+ .

В химических окислительно-восстановительных реакциях процессы окисления и восстановления взаимосвязаны. В ходе этих реакций восстано-

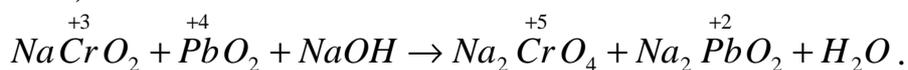
тель отдает свои электроны окислителю. Например, в реакции окисления углерода кислородом электроны перемещаются от углерода к кислороду: $C^0 + O_2^0 = C^{+4}O_2^{-2}$.

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций (ОВР) и определении в них стехиометрических коэффициентов часто пользуются *методом электронного баланса*.

При использовании этого метода необходимо определить восстановитель и окислитель, составить электронные уравнения для процессов восстановления и окисления по изменению степеней окисления, найти стехиометрические коэффициенты для восстановителя и окислителя с учетом того, что число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем.

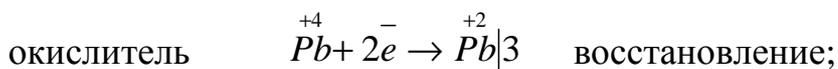
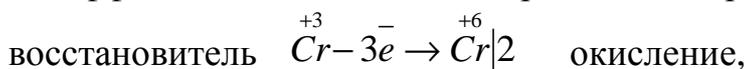
Пример 1.

Найти стехиометрические коэффициенты в ОВР, протекающей по схеме (среда щелочная):

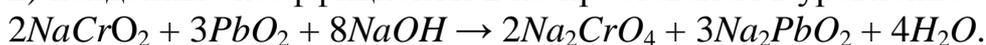


Решение

1) в начале определяем восстановитель и окислитель, а затем находим для них коэффициенты на основании правила электронного баланса



2) найденные коэффициенты 2 и 3 проставляем в уравнение:



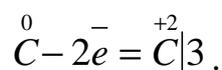
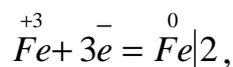
3) коэффициент перед щелочью ($NaOH$) подсчитываем по разности числа ионов натрия правой и левой частей уравнения реакции. Коэффициент этот должен быть равен 8. Затем находим число молекул воды – оно равно 4.

Пример 2.

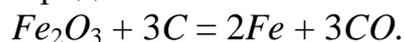
Составить уравнение реакции восстановления оксида железа (III) углем. Реакция протекает по схеме: $Fe_2O_3 + C \rightarrow Fe + CO$.

Решение

Железо восстанавливается, понижая степень окисления от +3 до 0; углерод окисляется, его степень окисления повышается от 0 до +2. Составим схемы этих процессов, указывая степень окисления элементов:



Отношение чисел электронов, участвующих в восстановлении и окислении, равно 3 : 2. Следовательно, в реакции каждые два атома железа восстанавливаются тремя атомами углерода. Окончательный вид уравнения:



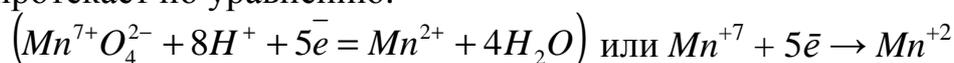
Эквиваленты окислителей и восстановителей.

Эквивалентом окислителя (восстановителя) называется такое его количество, которое восстанавливаясь (окисляясь), присоединяет (высвобождает) 1 моль электронов.

В соответствии с этим, эквивалентная масса окислителя (восстановителя) $m_{\text{э}}$ равна его молекулярной массе M , деленной на число электронов n , которые присоединяет (высвобождает) одна молекула окислителя (восстановителя) в данной реакции:

$$m_{\text{э}} = \frac{M}{n} \quad (\text{г/моль}).$$

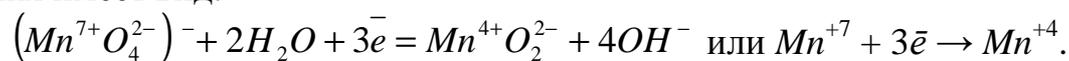
Поскольку одно и то же вещество в разных реакциях может отдавать или присоединять разное число электронов, то и его эквивалентная масса может иметь различные значения. Например, $KMnO_4$ ($M = 158,0$ г/моль) в зависимости от кислотности среды восстанавливается по разному. В кислой среде восстановление протекает по уравнению:



Здесь $n = 5$, эквивалент $KMnO_4$ равен $1/5$ моль, а его эквивалентная масса

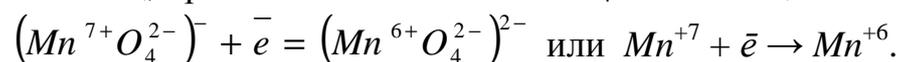
$$m_{\text{э}} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль}.$$

В нейтральной и слабо щелочной средах уравнение полуреакции восстановления имеет вид:



Откуда следует, что $n = 3$, эквивалент $KMnO_4$ равен $1/3$ моль, а $m_{\text{э}} = 158/3 = 52,7$ г/моль.

Наконец, при восстановлении $KMnO_4$ в сильнощелочной среде



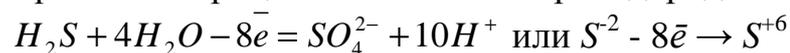
$n = 1$, эквивалент $KMnO_4$ равен 1 моль, $m_{\text{э}} = 158,0 / 1 = 158$ г/моль.

Пример 3

Вычислить эквивалент и эквивалентную массу H_2S , если он окисляется до H_2SO_4 .

Решение.

Уравнение процесса окисления сероводорода:



Поскольку одна молекула H_2S , окисляясь отдает 8 электронов (степень окисления серы меняется от 2- до 6+), то эквивалент сероводорода равен $1/8$ и $m_{\text{э}} = 34,08/8 = 4,26$ г/моль.

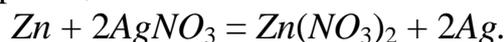
8.2 Гальванические элементы

Устройства, в которых процессы окисления и восстановления разделены и обеспечена возможность перехода электронов от восстановителя к окислителю по проводнику (внешней цепи), называется *гальваническими элементами* (ГЭ). При этом во внешней цепи возникает направленное перемещение элект-

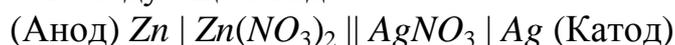
тронов – электрический ток, и энергия химической окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую энергию.

Всякий ГЭ состоит из растворов электролитов и погруженных в них двух электродов – *анода*, на котором в ходе реакции происходит окисление, и *катода*, на котором осуществляется восстановление.

При схематическом изображении ГЭ граница раздела между электродом и раствором обозначается вертикальной чертой, граница между растворами электролитов – двойной вертикальной чертой. Например, схема ГЭ, в основе работы которого лежит реакция

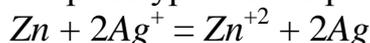


Изображается в следующем виде:



или в упрощенной форме: А : $\text{Zn} | \text{Zn}^{+2} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$: К

На аноде цинк окисляется $\text{Zn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{+2}$ и в форме ионов переходит в раствор, а на катоде серебро восстанавливается $\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}$ и в виде металла осаждается на электроде. Суммарное уравнение реакции имеет вид:



Максимальное напряжение ГЭ, отвечающее протеканию в нем реакции, называется *электродвижущей силой* (э.д.с.) гальванического элемента $E_{\text{ГЭ}}$.

Э.д.с. ГЭ представлена как разность двух электродных потенциалов E , каждый из которых отвечает реакции, протекающей на одном из электродов:

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}.$$

Например, для серебряно-цинкового элемента э.д.с. выражается следующим образом:

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+} - E_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}$$

где $E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+}$; $E_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}$ – потенциалы, отвечающие электронным процессам соответственно на серебряном и цинковом электродах.

Кроме того, э.д.с. ГЭ может быть выражена через изменение энергии Гиббса при протекании реакции:

$$E_{\text{ГЭ}} = -\frac{\Delta G}{n \cdot F},$$

где n – число электронов, участвующих в процессе,

F – постоянная Фарадея, показывающая суммарный заряд, образующийся при электрохимическом преобразовании 1 моля вещества (катодном восстановлении или анодном окислении). $F = 96484 \text{ Кл/моль}$. Это уравнение показывает связь между химической (ΔG) и электрической $E_{\text{ГЭ}}$ формами энергий. При известных значениях энергии Гиббса реакции ΔG можно рассчитать величину $E_{\text{ГЭ}}$ и наоборот. Электродный потенциал E металла зависит не только от его природы, но также от концентраций ионов металла в растворе электролита и от температуры. Это выражается *уравнением Нернста*:

$$E_{\text{Me}|\text{Me}^{n+}} = E_{\text{Me}|\text{Me}^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Me}^{n+}],$$

где $E_{Me|Me^{n+}}^0$ - стандартный электродный потенциал, определяемый как потенциал данного электрода при концентрациях веществ, участвующих в электродном процессе, равных единице,

$[Me^{n+}]$ - концентрация ионов металла в растворе электролита.

При $T = 298 K$, подстановке значений (R, F) и преобразовании натурального логарифма в десятичный ($\ln [Me^{n+}] = 2,3 \lg [Me^{n+}]$) уравнение Нернста приобретает следующий вид:

$$E_{Me|Me^{n+}} = E_{Me|Me^{n+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}].$$

ГЭ может быть составлен не только из различных, но и из одинаковых электродов, погруженных в растворы одного и того же электролита, различающиеся только концентрацией. Такие ГЭ называются **концентрационными**. Э.д.с. такого элемента определяется по уравнению:

$$E_{ГЭ} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_1}{C_2},$$

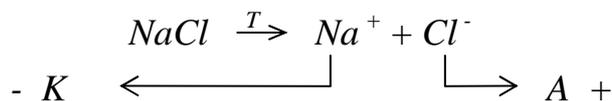
где C_1 и C_2 – концентрации растворов соответственно, вблизи катода и анода, причем $C_1 > C_2$.

8.3 Электролиз

Электролизом называют процессы, происходящие на электродах под действием постоянного электрического тока, подаваемого от внешнего источника. При электролизе происходит превращение электрической энергии в энергию химических превращений. Различают электролиз в растворе и расплаве.

Электролиз в расплаве

В расплавах различных соединений происходит термическая диссоциация с образованием катионов и анионов, которые под действием приложенного между электродами электрического поля приобретают направленное движение к электродам. Например, электролиз расплава $NaCl$ проходит по следующей схеме:



На катоде идет процесс восстановления ионов Na^+ K: $Na^+ + \bar{e} \rightarrow Na^0$.

На аноде – окисление ионов Cl^- до свободного хлора A: $Cl^- - \bar{e} \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2$.

Таким образом, анодное окисление и катодное восстановление составляют суть электролиза, при этом электрическая энергия переходит в энергию химических превращений.

Электролиз в растворе

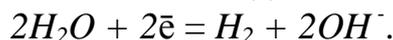
Катодные и анодные процессы в растворе электролитов будут более сложными, т.к. в этих процессах помимо электронов и ионов могут участвовать

и молекулы воды. Следует учитывать особенности катодных и анодных процессов электролиза водных растворов.

Катодные процессы

При электролизе водных растворов, содержащих катионы металлов, возможны три случая:

1) Катионы активных металлов, имеющих низкое значение стандартного электродного потенциала (в ряду активности от *Li* до *Al* включительно) не восстанавливаются на катоде, а вместо этого идет восстановление молекул воды:



2) Катионы умеренно активных металлов, имеющих стандартный потенциал, меньший, чем у водорода, но больший, чем у алюминия (в ряду активностей от *Al* до *H*), при электролизе восстанавливаются на катоде одновременно с молекулами воды. Например:



3) Катионы пассивных металлов, имеющих стандартный электродный потенциал больший, чем у водорода (в ряду активностей от *H* до *Au*), при электролизе практически полностью восстанавливаются на катоде. Например:



Если же водный раствор содержит катионы различных металлов (например Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+}), то при электролизе выделение их на катоде происходит в порядке уменьшения величины стандартного электродного потенциала соответствующего металла: сначала восстанавливается серебро ($E_{Ag^+/Ag}^0 = +0,8 \text{ \AA}$), затем медь ($E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34 \text{ \AA}$) и потом железо ($E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44 \text{ \AA}$).

Анодные процессы

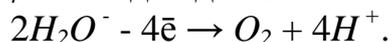
Особенности и характер анодного процесса зависят как от природы аниона, так и от вещества, из которого выполнен анод. В этой связи различают нерастворимые и растворимые аноды.

К материалам нерастворимых (не окисляющихся) анодов относятся: уголь, графит, платина, золото, PbO_2 . При электролизе с нерастворимым анодом возможны следующие случаи:

1) При электролизе водных растворов бескислородных кислот и их солей (кроме HF и фторидов) у анода разряжаются анионы этих кислот. Например:



2) При электролизе водных растворов щелочей, кислородсодержащих кислот и их солей, а также HF и фторидов происходит электрохимическое окисление воды (в нейтральных и кислых средах) или разрядка гидроксильных ионов (в щелочных средах) с выделением кислорода. Например, в случае гидролиза водного раствора H_2SO_4 на аноде идет окисление воды:



При электролизе раствора щелочи $NaOH$ на аноде идет разряжение гидроксильных ионов: $4OH^- - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 2H_2O$.

В случае растворимого анода окисляется (растворяется) сам материал анода. Например, в случае медного анода процесс сводится к анодному окислению меди и к катодному восстановлению ионов меди, т. е. к переносу меди с анода на катод. При этом состав электролита автоматически регулируется и практически остается постоянным.

При электролизе водных растворов электродные процессы осложняются за счет перенапряжения (поляризации) и вторичных реакций в приэлектродном пространстве.

Закон Фарадея.

Количественная характеристика процессов электролиза определяется *законом Фарадея*: *масса электролита, подвергшегося превращению при электролизе, а также массы образующихся при электролизе веществ, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита, и эквивалентным массам соответствующих веществ.*

Закон Фарадея выражается следующим уравнением:

$$m = \frac{m_{\text{э}} \cdot I \cdot t}{F},$$

где m – масса образовавшегося или подвергшегося превращению вещества, $m_{\text{э}}$ – его эквивалентная масса, I – сила тока, t – время, $F = 96484$ Кл/моль, постоянная Фарадея (количество электричества, необходимое для электрохимического превращения одного эквивалента вещества).

Выход по току

При практическом проведении электролиза количество выделившегося при электролизе вещества всегда оказывается меньше его теоретически рассчитанного значения, а действительный расход тока вследствие протекания побочных (поляризационных) процессов обычно превышает его количество, рассчитанное согласно закону Фарадея. Отношение массы практически полученного вещества ($m_{\text{пр}}$) к массе, вычисленной теоретически ($m_{\text{теор}}$) называется **выходом по току η** .

$$\eta = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%.$$

Выход по току имеет смысл своеобразного коэффициента полезного действия процесса электролиза, и характеризует его эффективность в данных условиях.

8.4 Коррозия

Коррозия – это разрушение металлов в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой.

Коррозия – самопроизвольный процесс и протекает с уменьшением энергии Гиббса системы, $\Delta G < 0$. Энергия реакции коррозионного разрушения металлов выделяется в виде теплоты и рассеивается в окружающем пространстве.

По механизму протекания коррозионного процесса различают **химическую и электрохимическую коррозию**.

Химическая коррозия

Химическая коррозия – окисление металла, не сопровождающееся возникновением электрического тока в системе. Такой механизм наблюдается при взаимодействии металлов с агрессивными газами при высокой температуре (газовая коррозия) и с органическими жидкими неэлектролитами (коррозия в неэлектролитах: толуоле, бензине, нефти и т. д.). Сами по себе чистые углеводороды не разрушают металлы, их коррозионное действие обусловлено наличием примесей, особенно серы и её соединений. При сгорании топлива соединения серы превращаются в SO_2 и SO_3 , являющиеся коррозионно-активными веществами.

Сущность процессов химической коррозии сводится к окислительно-восстановительной реакции, осуществляемой непосредственным переходом электронов металла на окислитель. Например, реакцию окисления металлов кислородом можно записать в следующем виде:



Химической коррозии в атмосфере кислорода может подвергаться большинство металлов.

Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия – это разрушение металла в среде электролита в результате анодного окисления и катодного восстановления.

На аноде идет окисление $Me - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$, на катоде восстановление окислителя (O_x) $O_x + n\bar{e} \rightarrow Red$, где Red – восстановленная форма окислителя. Процесс анодного окисления металла и составляет суть электрохимической коррозии. Окислителями при коррозии служат молекулы кислорода O_2 , хлора Cl_2 , ионы H^+ , Fe^{3+} , NO_3^- и др. Наиболее часто при коррозии наблюдается ионизация (восстановление) кислорода в присутствии воды: $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$, и восстановление ионов водорода: $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$. В первом случае процесс называют коррозией с **кислородной**, а во втором – с **водородной деполяризацией**.

Кроме анодных и катодных реакций, при электрохимической коррозии происходит движение электронов в металле и ионов в электролите.

Электролитами могут быть растворы солей, кислот и оснований, морская вода, почвенная вода, вода атмосферы, содержащая CO_2 , SO_2 , O_2 и другие газы.

Устойчивость металлов к коррозии

Отношение металлов к электрохимической коррозии определяется значениями их нормальных электродных потенциалов, согласно которым все металлы делят на 4 группы:

A – металлы повышенной активности, от щелочных металлов до кадмия ($E^0 \leq -0,4$ В), корродируют даже в нейтральных средах без кислорода и окислителей;

B – металлы средней, от кадмия до водорода ($E^0 = 0$ В), устойчивы в нейтральных средах при отсутствии кислорода и неустойчивы в кислых средах;

B – металлы малой активности – *Bi, Cu, Sb, As, Ag, Hg, Rh* (E^0 от 0 до +0,8 В), в отсутствие кислорода и других окислителей устойчивы не только в нейтральных, но и в кислых средах;

G – благородные металлы *Au, Pt, Pd, Ir* – устойчивые во всех средах, кроме кислых, в присутствии сильных окислителей.

Ряд металлов, несмотря на достаточно низкий стандартный электродный потенциал (*Al, Zn, Ni, Ti, Ta, Cr*), отличаются высокой коррозионной стойкостью благодаря склонности к **пассивации** – образованию на поверхности металла прочных и плотных защитных оксидных и иных слоев.

Некоторые ионы, например ионы *Cl*, наоборот активизируют металлы, препятствуя их пассивации. Причиной является высокая адсорбирующая способность ионов *Cl* на металле и высокая растворимость хлоридов металла. Ионы *Cl*, способствуют растворению пассивирующих пленок и облегчают переход ионов металла в раствор. Поэтому, в присутствии в растворе ионов *Cl* и других активаторов, у многих металлов способность к пассивации уменьшается или вообще исчезает. Например, коррозия *Al*, даже покрытого пассивирующей пленкой Al_2O_3 , значительно ускоряется в водном растворе *NaCl*.

8.5 Примеры решения типовых задач

8.5.1 Задачи по расчету гальванических элементов (ГЭ)

Задача 1

Составить два гальванических элемента, в одном из которых олово являлось бы анодом, а в другом – катодом. Написать соответствующие уравнения реакций, происходящих при работе этих ГЭ и рассчитать их ЭДС (условия стандартные).

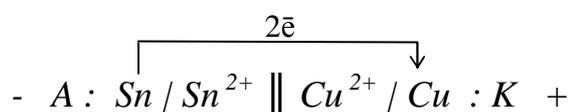
Решение

Олово имеет стандартный электродный потенциал:

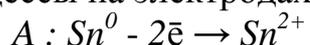
$$E_{Sn / Sn^{2+}}^0 = -0,14 \text{ \AA} .$$

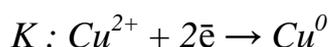
Обычно в гальванических элементах анодом является более активный металл, т.е. тот, у которого стандартный электродный потенциал ниже. Следовательно, чтобы олово было анодом, нужно подобрать такой металл, стандартный электродный потенциал которого был бы выше. Возьмем, например, медь ($E_{Cu / Cu^{2+}}^0 = +0,34 \text{ \AA}$) Наоборот, чтобы в ГЭ олово являлось катодом, нужно подобрать такой металл, стандартный электродный потенциал которого был бы ниже, чем у олова. Возьмем, например, цинк ($E_{Zn / Zn^{2+}}^0 = -0,76 \text{ \AA}$) .

Составим схему ГЭ и уравнения реакций на электродах, когда олово является анодом.



Процессы на электродах:

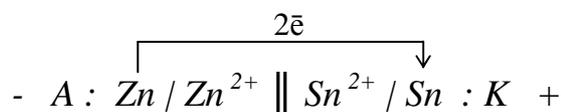




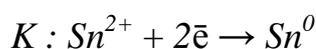
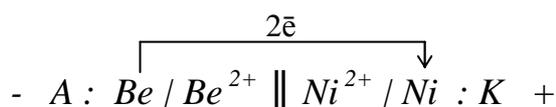
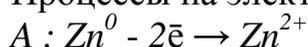
Рассчитаем ЭДС ГЭ: $E_{\bar{A}\bar{Y}} = E_{\hat{e}} - E_{\hat{a}} = E_{Cu/Cu^{2+}}^0 - E_{Sn/Sn^{2+}}^0$.

$$E_{ГЭ} = +0,34 - (-0,14) = 0,48 \text{ В.}$$

Во втором случае:



Процессы на электродах:



$$E_{\bar{A}\bar{Y}} = E_{\hat{e}} - E_{\hat{a}} = E_{Sn/Sn^{2+}}^0 - E_{Zn/Zn^{2+}}^0 = -0,14 - (-0,76) = 0,62 \text{ В.}$$

Задача 2

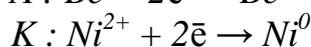
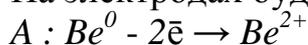
Определить, какой из электродов будет отрицательным в паре Ni/Ni^{2+} и Be/Be^{2+} . Составить схему ГЭ, написать уравнения происходящих реакций и определить ЭДС этого элемента.

$$E_{Ni/Ni^{2+}}^0 = -0,14 \text{ В}, \quad E_{Be/Be^{2+}}^0 = -1,85 \text{ В}.$$

Решение

Сравнивая электродные потенциалы обоих электродов, можно утверждать, что электрод, имеющий более отрицательный электродный потенциал, будет в ГЭ выполнять роль анода и будет более отрицательным. Таким образом, бериллий будет анодом, а никель – катодом. Схема гальванического элемента будет иметь следующий вид:

На электродах будут протекать реакции:

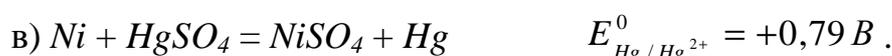


Определим ЭДС этого ГЭ:

$$E_{\bar{A}\bar{Y}} = E_{\hat{e}} - E_{\hat{a}} = E_{Ni/Ni^{2+}}^0 - E_{Be/Be^{2+}}^0 = -0,14 - (-1,85) = 1,71 \text{ В.}$$

Задача 3

Как должны быть составлены цепи ГЭ, чтобы в них протекали реакции:

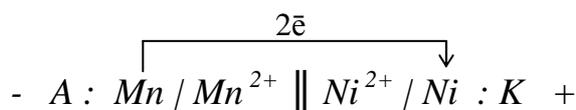


Чему будет равна ЭДС этих реакций (условия стандартные).

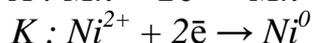
Решение

а) В воде молекулы солей подвергаются электролитической диссоциации на ионы. При диссоциации солей происходит их разложение на составные части – ионы: $NiSO_4 \rightarrow Ni^{2+} + SO_4^{2-}$; $MnSO_4 \rightarrow Mn^{2+} + SO_4^{2-}$. Согласно приведенно-

му уравнению Mn окисляется, т.е. играет роль анода, Ni восстанавливается, т.е. является катодом ГЭ. Схема ГЭ будет иметь вид:



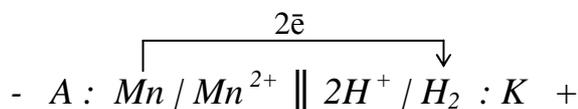
Уравнения электродных реакций:



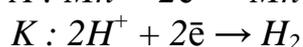
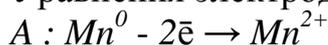
ЭДС гальванического элемента:

$$E_{\bar{A}\bar{Y}} = E_{\bar{e}} - E_{\bar{a}} = E_{Ni^{2+}/Ni}^0 - E_{Mn/Mn^{2+}}^0 = -0,23 - (-1,17) = 0,94 \text{ В.}$$

б) По приведенному уравнению Mn – окисляется, т.е. является анодом, ионы H^+ восстанавливаются, т.е. водород выполняет роль катода. Схема ГЭ будет следующей:



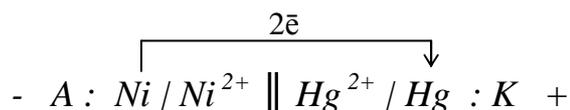
Уравнения электродных реакций:



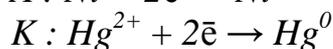
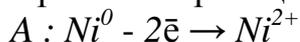
ЭДС гальванического элемента:

$$E_{ГЭ} = E_{\kappa} - E_{\alpha} = E_{2H^+/H_2}^0 - E_{Mn/Mn^{2+}}^0 = 0 - (-1,17) = 1,17 \text{ В.}$$

в) При диссоциации солей происходит разделение их молекул на составные части – ионы: $HgSO_4 \rightarrow Hg^{2+} + SO_4^{2-}$; $NiSO_4 \rightarrow Ni^{2+} + SO_4^{2-}$. Согласно представленному уравнению реакции никель окисляется, т.е. выполняет роль анода, ртуть восстанавливается, т.е. является катодом. Схема ГЭ:



Уравнения реакций на электродах:



ЭДС гальванического элемента:

$$E_{\bar{A}\bar{Y}} = E_{\bar{e}} - E_{\bar{a}} = E_{Hg/Hg^{2+}}^0 - E_{Ni/Ni^{2+}}^0 = +0,79 - (-0,23) = 1,02 \text{ В.}$$

Поскольку рассчитанные значения $E_{ГЭ}$ во всех уравнениях имеют положительные значения, то схемы представленных ГЭ составлены верно и реакции во всех случаях будут протекать самопроизвольно.

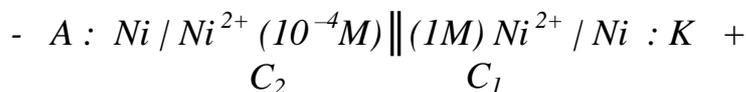
Задача 4

Никелевые пластины опущены в растворы $NiSO_4$ с концентрациями $C_1 = 1 \text{ М}$ (моль/л), $C_2 = 10^{-4} \text{ М}$ при $T = 298 \text{ К}$. Определить, к какому типу относится этот гальванический элемент. Составить его схему и записать уравнения происходящих реакций. Рассчитать ЭДС этого элемента.

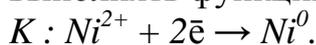
$$E_{Ni / Ni^{2+}}^0 = -0,23 \text{ В} .$$

Решение

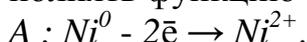
Поскольку оба электрода выполнены из одного металла, но опущены в растворы его соли с различными концентрациями, то этот ГЭ будет концентрационным. Схема ГЭ:



Электрод, погруженный в раствор с большей концентрацией ионов, будет выполнять функцию катода, на нем будет восстановление ионов:



Электрод, погруженный в раствор с меньшей концентрацией ионов, будет выполнять функцию анода, на нем будет проходить окисление никеля:



Для определения ЭДС ГЭ воспользуемся уравнением Нернста: $E_{ГЭ} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2}$

$$\text{или } E_{ГЭ} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_1}{C_2}, \quad n=2, \quad E_{ГЭ} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{10^{-4}} = 0,118 \text{ В} .$$

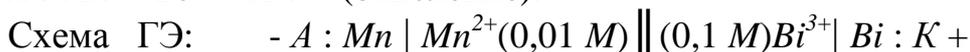
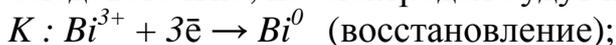
Задача 5

Определить, какой из электродов будет отрицательным в паре Mn/Mn^{2+} и Bi/Bi^{3+} . Составить схему ГЭ и определить его ЭДС, если известно, что каждый из металлов погружен в раствор своей соли с концентрациями: $[Mn^{2+}] = 0,01 \text{ М}$, $[Bi^{3+}] = 0,1 \text{ М}$. Сравнить ЭДС этой цепи с ЭДС ГЭ, образованного нормальными электродами из этих же металлов. $[Mn^{2+}] = 10^{-1} \text{ М}$, $[Bi^{3+}] = 10^{-2} \text{ М}$, $E_{Mn / Mn^{2+}}^0 = -1,17 \text{ В}$, $E_{Bi / Bi^{3+}}^0 = +0,22 \text{ В}$.

Решение

Сравнивая стандартные электродные потенциалы обоих электродов, можно утверждать, что положительным электродом (катодом) будет висмут, а отрицательным (анодом) – марганец.

Следовательно, на электродах будут проходить следующие реакции:



$$\text{ЭДС ГЭ: } E_{ГЭ} = E_{\kappa} - E_{a} .$$

$$E_{\kappa} = E_{Bi / Bi^{3+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg 0,1, \quad n=3,$$

$$E_{\kappa} = 0,22 + \frac{0,059}{3} (-1) = 0,2 \text{ В};$$

$$E_{a} = E_{Mn / Mn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg 0,01, \quad n=2,$$

$$E_a = -1,17 + \frac{0,059}{2}(-2) = -1,23 \text{ В};$$

$$E_{\Gamma\Xi} = 0,2 - (-1,23) = 1,43 \text{ В}.$$

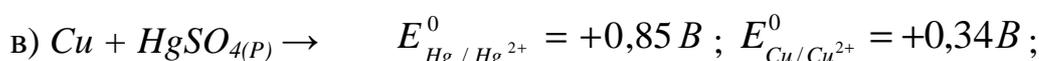
Определим ЭДС ГЭ, образованного нормальными электродами:

$$E_{\tilde{A}\tilde{Y}}^0 = E_{\tilde{e}} - E_{\tilde{a}} = E_{\text{Bi} / \text{Bi}^{3+}}^0 - E_{\text{Mn} / \text{Mn}^{2+}}^0 = 0,22 - (-1,17) = 1,39 \text{ В}.$$

Отсюда видно, что в ГЭ с разными концентрациями раствора у электродов ЭДС больше, чем в ГЭ, образованным нормальными электродами.

Задача 6

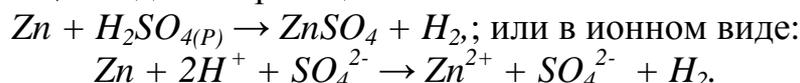
Указать, какие из данных реакций возможны:



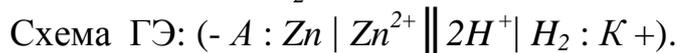
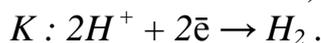
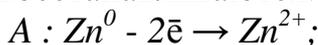
Для подтверждения вывода о возможности реакций определить ЭДС для каждой реакции.

Решение

а) Допустим, что данная реакция возможна



В ходе этой реакции цинк окисляется, т.е. играет роль анода, ионы водорода восстанавливаются.



ЭДС гальванического элемента:

$$E_{\Gamma\Xi} = E_K - E_a = E_{2\text{H}^+ / \text{H}_2}^0 - E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}}^0 = 0 - (-0,76) = 0,76 \text{ В}.$$

Поскольку рассчитанное значение $E_{\Gamma\Xi} > 0$, то сделанное предположение о возможности данной реакции верно.

б) Допустим, что данная реакция возможна

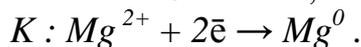
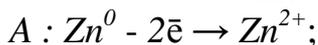
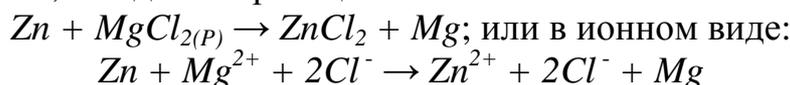


Схема ГЭ:



ЭДС гальванического элемента:

$$E_{\Gamma\Xi} = E_K - E_a = E_{\text{Mg} / \text{Mg}^{2+}}^0 - E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}}^0 = -2,31 - (-0,76) = -1,55 \text{ В}.$$

Поскольку рассчитанное значение $E_{\Gamma\Xi} < 0$, то сделанное предположение о возможности данной реакции не верно. Данная реакция не возможна.

в) Допустим, что данная реакция возможна

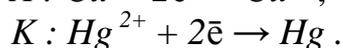
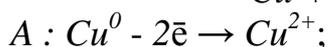
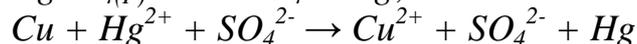
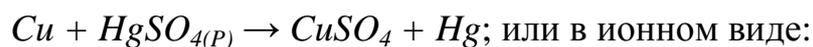


Схема ГЭ: $(- A : Cu | Cu^{2+} || Hg^{2+} | Hg : K +)$.

ЭДС гальванического элемента:

$$E_{ГЭ} = E_k - E_a = E_{Hg/Hg^{2+}}^0 - E_{Cu/Cu^{2+}}^0 = 0,85 - 0,34 = 0,51 \text{ В}.$$

Поскольку рассчитанное значение $E_{ГЭ} > 0$, то сделанное предположение о возможности данной реакции верно.

г) Допустим, что данная реакция возможна:

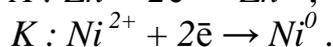
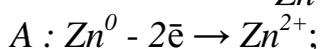
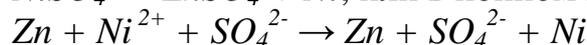
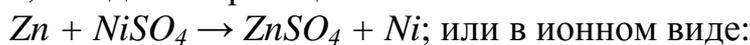


Схема ГЭ: $(- A : Zn | Zn^{2+} || Ni^{2+} | Ni : K +)$.

ЭДС гальванического элемента:

$$E_{\bar{A}\bar{Y}} = E_{\bar{e}} - E_{\bar{a}} = E_{Ni/Ni^{2+}}^0 - E_{Zn/Zn^{2+}}^0 = -0,25 - (-0,76) = 0,51 \text{ В}.$$

Поскольку рассчитанное значение $E_{ГЭ} > 0$, то данная реакция возможна.

8.5.2 Задачи по разделу «Электролиз»

Задача 1

Составить схему электролиза:

а) расплава KI с нерастворимыми электродами;

б) раствора KI с нерастворимыми электродами;

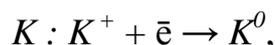
в) раствора KNO_3 с цинковым анодом;

г) раствора $ZnSO_4$ с растворимым (Zn) и нерастворимым (Pt) электродами.

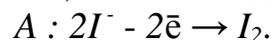
Какой тип поляризации будет наблюдаться при этом? Составить уравнения происходящих реакций на электродах.

Решение

а) При нагревании расплав KI подвергается термической диссоциации $KI \xrightarrow{T} K^+ + I^-$. При наложении электрического поля между электродами происходит перераспределение ионов – катионы K^+ устремляются к катоду, анионы I^- – к аноду. На катоде идет восстановление ионов калия:

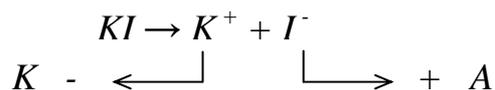


на аноде – разряжение (окисление) ионов йода:

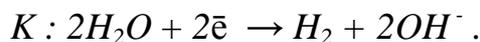


Поскольку в данной системе проходит электролиз с нерастворимыми электродами, и на электродах выделяются различные продукты реакции, то поляризация будет электрохимической.

б) При электролизе раствора KI происходит электролитическая диссоциация и перераспределение ионов по следующей схеме



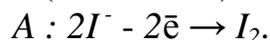
Поскольку катионы активных металлов, к которым относится калий, в водных растворах не восстанавливаются, то на катоде будут восстанавливаться молекулы воды:



Таким образом, на катоде выделяется водород, а вблизи катода образуется раствор щелочи:

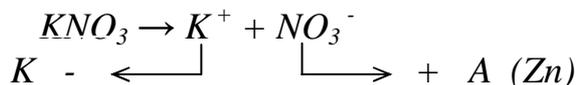


На аноде происходит разряжение (окисление) ионов йода:

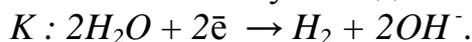


Поляризация электрохимическая, поскольку на электродах выделяются различные продукты.

в) Раствор KNO_3 диссоциирует на ионы, а при электролизе происходит перераспределение ионов по схеме:



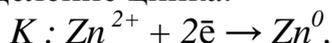
На катоде катионы калия восстанавливаться не будут (калий – активный металл), а будут восстанавливаться молекулы воды:



На аноде будет растворяться (окисляться) цинк:

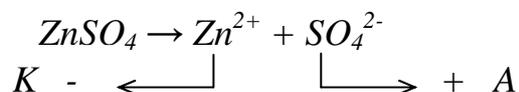


После достаточного насыщения раствора ионами цинка одновременно с водородом на катоде начнется выделение цинка:

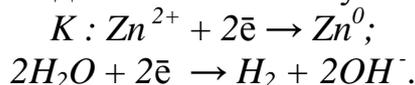


Поляризация в начальный период реакции – электрохимическая, затем – концентрационная.

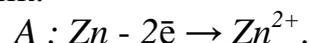
г) При электролизе раствора $ZnSO_4$ с растворимым (Zn) анодом происходит перераспределение ионов между электродами по схеме



Поскольку цинк относится к умеренно активным металлам, его ионы будут восстанавливаться на катоде вместе с молекулами воды:

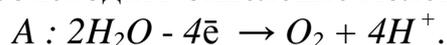


На аноде будет окисляться цинк:

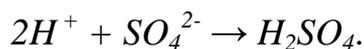


В этом случае будет наблюдаться концентрационная поляризация.

В случае электролиза раствора $ZnSO_4$ с нерастворимым (Pt) анодом поскольку $ZnSO_4$ представляет собой соль кислородосодержащей кислоты (H_2SO_4), на аноде будет происходить окисление молекул воды:



Вблизи анода будет образовываться серная кислота:



Поляризация электрохимическая.

Задача 2

Определить массу цинка, выделившегося на катоде при электролизе раствора $ZnSO_4$ в течение 1 часа при токе 26,8 А, если выход по току равен 50 %.

Решение

Согласно закону Фарадея, расчетная (теоретическая) масса вещества, выделившегося на электроде:

$$m_{(T)} = \frac{m_{\text{э}} \cdot I \cdot t}{F},$$

где $m_{\text{э}}$ – эквивалентная масса (масса моля эквивалента),

I – ток, t – продолжительность электролиза,

F – постоянная Фарадея ($F = 26,8 \text{ А час/моль}$).

Эквивалентная масса цинка рассчитывается по формуле:

$$m_{\text{э}} = \frac{A_m}{n},$$

где A_m – атомная масса (63,38 г/моль), n – валентность (2).

Масса практически выделяемого вещества связана с теоретической выражением:

$$m_{\text{пр}} = \frac{m_{(T)} \cdot \eta}{100\%},$$

где η – выход по току.

Таким образом, масса цинка, выделившегося на катоде, определяется выражением:

$$m_{\text{ид}} = \frac{A_m \cdot I \cdot t \cdot \eta}{n \cdot F \cdot 100\%}.$$

Подставив численные значения всех параметров в данное выражение, получим:

$$m_{\text{пр}} = \frac{63,38 \cdot 26,8 \cdot 1 \cdot 50\%}{2 \cdot 26,8 \cdot 100\%} = 16,345 \text{ г}.$$

Масса цинка, выделившегося на катоде, 16,345 г.

Задача 3

Сколько времени нужно пропускать через раствор серебряной соли ток силой 3 А, чтобы покрыть предмет с площадью поверхности 100 см^2 слоем толщиной 0,005 мм (плотность серебра $10,5 \text{ г/см}^3$).

Решение

Определим объем слоя серебра $V = S \cdot d = 100 \cdot 0,0005 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3$.

Определим массу серебряного покрытия:

$$m = \rho \cdot V = 10,5 \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 0,525 \text{ г}.$$

Учитывая, что выход по току процесса 100 %, запишем выражение для массы выделившегося серебра (закон Фарадея)

$$m_{(T)} = \frac{m_{\text{э}} \cdot I \cdot t}{F},$$

эквивалентная масса:

$$m_{\text{э}} = \frac{A_m}{n},$$

где A_m – атомная масса серебра (107,87 г/моль), n – валентность (1).

Учитывая, что постоянная Фарадея $F = 96484 \text{ А} \cdot \text{с/моль}$, определяем продолжительность процесса

$$t = \frac{m \cdot n \cdot F}{A_m \cdot I} = \frac{0,525 \cdot 96484 \cdot 1}{107,87 \cdot 3} = 156,5 \text{ с.}$$

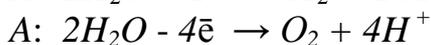
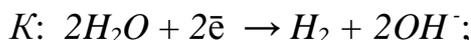
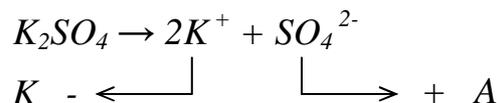
Продолжительность процесса 156,5 с.

Задача 4

Сколько граммов щелочи образовалось у катода при электролизе раствора K_2SO_4 , если на аноде выделилось 11,2 л кислорода, измеренного при нормальных условиях?

Решение

Представим схему электролиза:



Таким образом, при электролизе раствора K_2SO_4 на катоде выделяется водород, и вблизи него образуется раствор KOH , на аноде выделяется кислород, и вблизи него образуется серная кислота.

Согласно второму закону Фарадея, при пропускании равного количества электричества, массы каждого из веществ, претерпевших превращения, относятся между собой, как их эквивалентные массы. Таким образом,

$$\frac{m(KOH)}{m(O_2)} = \frac{m_{\text{э}}(KOH)}{m_{\text{э}}(O_2)}$$

$$m_{\text{э}}(KOH) = \frac{M(KOH)}{k(OH)} = \frac{39 + 16 + 1}{1} = 56 \text{ г/моль},$$

где $k(OH)$ – кислотность основания (число групп OH).

$$m_{\text{э}}(O_2) = \frac{M(O_2)}{n(O_2) \cdot k(O_2)} = \frac{32}{2 \cdot 2} = 8 \text{ г/моль},$$

где $n(O_2)$ – валентность кислорода,

$k(O_2)$ – число атомов кислорода в молекуле O_2 ,

$m(O_2)$ определяем из объема кислорода.

Поскольку при нормальных условиях 1 моль кислорода имеет массу 32 г и занимает объем 22,4 л, то составим пропорцию:

$$32 \text{ г} - 22,4 \text{ л}$$

$$m(O_2) - 11,2 \text{ л}$$

Тогда
$$m(O_2) = \frac{32 \cdot 11,2}{22,4} = 16 \text{ г}.$$

Полученные численные значения подставим в выражение второго закона Фарадея и получим:

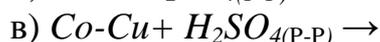
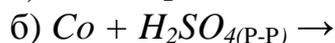
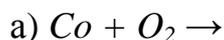
$$m(KOH) = \frac{m(O_2)m_3(KOH)}{m_3(O_2)} = \frac{16 \cdot 56}{8} = 112 \text{ г}.$$

У катода образуется 112 г KOH .

8.5.3 Задачи по разделу «Коррозия»

Задача 1

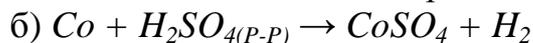
Указать тип коррозии при контакте. Составить уравнения реакций.



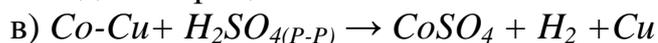
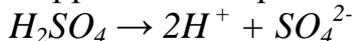
Решение



Коррозия химическая, так как протекает в среде газа (не электролита).



Коррозия электрохимическая, так как серная кислота является электролитом.



Система $Co-Cu$ представляет собой гальванопару, где Co , имеющий более низкий электродный потенциал ($E_{Co/Co^{2+}}^0 = -0,28 \text{ \AA}$) является анодом, а Cu , имеющий более высокий электродный потенциал ($E_{Cu/Cu^{2+}}^0 = +0,34 \text{ \AA}$) – катодом.



Коррозия электрохимическая.

Задача 2

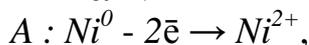
Какие металлы в гальванических парах $Ni - Bi$, $Zn - Cu$ являются анодом, какие катодом? Какие процессы будут происходить в случае коррозии, если электролитами будут: а) вода, б) раствор H_2SO_4 ?

Решение

В паре $Ni - Bi$ элемент, имеющий более низкий потенциал, является анодом, а более высокий - катодом. Ni – анод ($E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,23 \text{ \AA}$), Bi – катод ($E_{Bi^{3+}/Bi}^0 = -0,32 \text{ \AA}$).

В паре $Zn-Cu$ соответственно анодом будет Zn ($E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 \text{ \AA}$), катодом – Cu ($E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34 \text{ \AA}$).

а) Если электролит – вода, то при коррозии в первом случае будет окисляться никель:



во втором случае будет окисляться цинк:

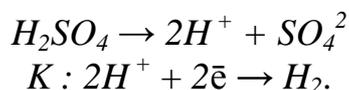


Катодный процесс в обоих случаях будет выражаться деполяризацией кислорода, растворенного в воде:



б) Если электролит – раствор серной кислоты, то анодные процессы будут те же, что в п. а).

Катодные процессы в обоих случаях будут выражаться деполяризацией водорода



Задача 3.

Анодным или катодным покрытием является никель и серебро для железа? Составить уравнения процессов коррозии, если электролит – соляная кислота. Рассмотреть случаи неповрежденного и поврежденного покрытий.

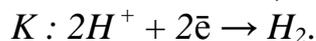
Решение.

а) Никелевое покрытие по отношению к железу является катодным, поскольку стандартный электродный потенциал Ni ($E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25 \text{ В}$) выше, чем у Fe ($E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44 \text{ \AA}$).

В случае обеспечения целостности покрытия железо не будет контактировать с кислотой и корродировать. В этом случае окисляться (корродировать) будет никель:



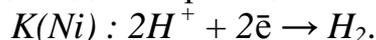
Катодный процесс будет выражаться водородной деполяризацией:



При малейшем повреждении никелевого покрытия железо при контакте с кислотой играет роль анода и окисляется (корродирует):



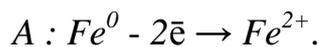
Катодом в этом случае служит Ni , на поверхности которого проходит водородная деполяризация.



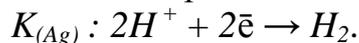
б) Серебро для железа также является катодным покрытием, поскольку его стандартный электродный потенциал ($E_{Ag^+/Ag}^0 = +0,8 \text{ \AA}$) выше, чем у железа.

В случае целостности покрытия железо не будет корродировать. Серебро тоже не будет окисляться, поскольку имеет электродный потенциал выше, чем у водорода, т.е. не может вытеснить водород из разбавленной кислоты.

При повреждении серебряного покрытия железо играет роль анода и окисляется (корродирует):



Катодом в этом случае служит Ag , на поверхности которого проходит водородная деполяризация.



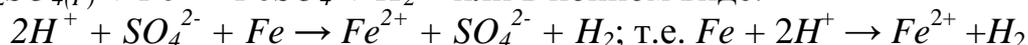
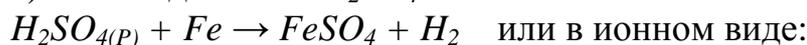
Задача 4

Определить, какой из металлов (железо, никель, магний, медь) лучше взаимодействует с разбавленной серной кислотой? Ответ дать на основании значений ЭДС гальванических элементов, составленных на основании реакции $Me + H_2SO_{4(P)} \rightarrow$. Составить схему гальванического элемента, написать уравнения электродных процессов и подсчитать ЭДС элемента, если: $E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44 \text{ В}$, $E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25 \text{ В}$, $E_{Mg/Mg^{2+}}^0 = -2,36 \text{ В}$, $E_{Cu/Cu^{2+}}^0 = +0,34 \text{ В}$.

Решение

При воздействии на металлы разбавленной серной кислоты окислителем является ион водорода. Но этот ион может окислять только металлы, стоящие в ряду активности перед водородом. На металлы, стоящие после водорода (например, Cu), разбавленная серная кислота не действует. Докажем это с помощью расчетов.

а) Взаимодействие H_2SO_4 с Fe .



анодный процесс: $A : Fe^0 - 2\bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$ (окисление железа);

катодный процесс: $K : 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$ (восстановление H^+).

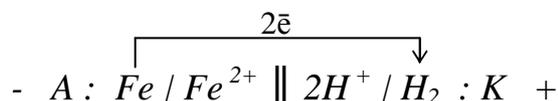
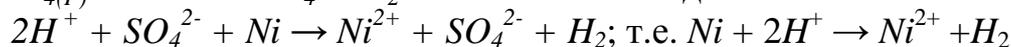
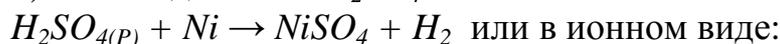


Схема ГЭ:

$$E_{ГЭ} = E_{к} - E_{а} = 0 - (-0,44) = 0,44 \text{ В}.$$

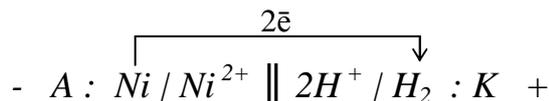
б) Взаимодействие H_2SO_4 с Ni .



анодный процесс $A : Ni^0 - 2\bar{e} \rightarrow Ni^{2+}$;

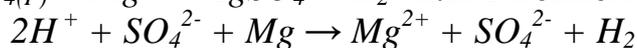
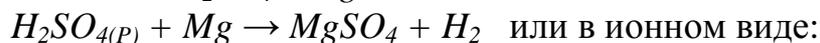
катодный процесс: $K : 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$.

Схема ГЭ:



$$E_{ГЭ} = E_{к} - E_{а} = 0 - (-0,25) = 0,25 \text{ В}.$$

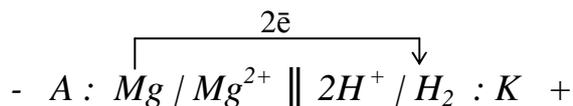
в) Взаимодействие H_2SO_4 с Mg .



анодный процесс: $A : Mg^0 - 2\bar{e} \rightarrow Mg^{2+}$;

катодный процесс: $K : 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$.

Схема ГЭ:



$$E_{ГЭ} = E_k - E_a = 0 - (-2,36) = 2,36 \text{ В.}$$

г) Взаимодействия H_2SO_4 с Cu не будет. Действительно, если даже предположить, что данная реакция возможна, то медь должна окисляться и являться анодом. Катодом же должен быть водород.

Тогда, $E_{ГЭ} = E_k - E_a = 0 - 0,34 = -0,34 \text{ В.}$

Поскольку $E_{ГЭ} < 0$, то данная реакция проходить не может.

Сравнивая рассчитанные значения $E_{ГЭ}$ для различных металлов, получаем, что наибольшее его значение наблюдается у Mg , затем у Fe и Ni . Следовательно, лучше всего будет взаимодействовать с серной кислотой магний.

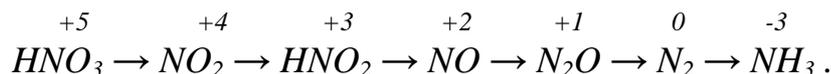
Задача 5

Определить, какой из металлов (Ca , Ni , Bi) будет лучше взаимодействовать с разбавленной HNO_3 . Ответ дать на основании значений ЭДС ГЭ, составленных по реакции $Me + HNO_3 \rightarrow$. Составить уравнения электродных процессов.

$$E_{Ca^{2+}/Ca}^0 = -2,81 \text{ \AA}, \quad E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,23 \text{ \AA}, \quad E_{Bi^{3+}/Bi}^0 = +0,32 \text{ \AA},$$

$$E_{NO_3^-/NO}^0 = +0,957 \text{ \AA}, \quad E_{NO_3^-/N_2O}^0 = +1,116 \text{ \AA}, \quad E_{NO_3^-/NH_4^+}^0 = +0,87 \text{ \AA}.$$

Решение Окислительные свойства азотной кислоты обуславливаются неустойчивостью ее молекул и присутствием в них азота в его высшем состоянии окисления, обладающем положительной валентностью, равной пяти (N^{+5}). Производя окисление, азотная кислота последовательно восстанавливается:



Степень ее восстановления зависит как от концентрации кислоты, так и от активности восстановителя. Чем больше кислота разбавлена, тем сильнее она восстанавливается.

Концентрированная HNO_3 всегда восстанавливается до NO_2 , разбавленная – до NO или при действии более активных металлов (например, Fe , Zn , Mg) до закиси азота N_2O .

Если же азотная кислота очень разбавлена, то главным продуктом ее восстановления является аммиак, образующий с избытком кислоты аммонийную соль NH_4NO_3 . При действии разбавленной азотной кислоты на металлы водород, как правило, не выделяется.

Исходя из указанных особенностей при взаимодействии HNO_3 с Ca , Ni , Bi будут протекать следующие реакции:



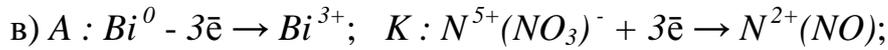
Соответственно электродные процессы и значения ЭДС ГЭ будут представлены следующим образом:



$$E_{\bar{A}\bar{Y}} = E_{\bar{e}} - E_{\bar{a}} = E_{NO_3^- / N_2O}^0 - E_{Ca / Ca^{2+}}^0 = 1,116 - (-2,81) = 3,926 \text{ В} . .$$



$$E_{\bar{A}\bar{Y}} = E_{\bar{e}} - E_{\bar{a}} = E_{NO_3^- / NO}^0 - E_{Ni / Ni^{2+}}^0 = 0,957 - (-0,23) = 1,187 \text{ В} .$$



$$E_{\bar{A}\bar{Y}} = E_{\bar{e}} - E_{\bar{a}} = E_{NO_3^- / NO}^0 - E_{Bi / Bi^{2+}}^0 = 0,957 - 0,32 = 0,637 \text{ В} .$$

Сравнивая рассчитанные значения $E_{ГЭ}$, получаем, что наибольшее его значение наблюдается при взаимодействии с азотной кислотой Ca , затем Ni и Bi . Таким образом, лучше всего с азотной кислотой будет взаимодействовать Ca .

8.6 Варианты контрольных заданий

Вариант 1

1. Определить, какой из электродов будет отрицательным в паре Al/Al^{3+} и Ni/Ni^{2+} . Составить гальванический элемент, написать электродные процессы, которые происходят у электродов; какая реакция лежит в основе гальванического элемента и определить ЭДС этого элемента, если:

$$E_{Al / Al^{3+}}^0 = -1,66 \text{ В} , \quad E_{Ni / Ni^{2+}}^0 = -0,25 \text{ В} .$$

2. Определить, какой из металлов – цинк, марганец, или магний лучше взаимодействует с разбавленной серной кислотой. Ответ дать на основании значений ЭДС гальванических элементов, составленных на основании реакции $Me + H_2SO_4 \rightarrow$. Написать схемы гальванических элементов, уравнения электродных процессов и подсчитать ЭДС, если:

$$E_{Zn / Zn^{2+}}^0 = -0,76 \text{ В} ; \quad E_{Mn / Mn^{2+}}^0 = -1,17 \text{ В} ; \quad E_{Mg / Mg^{2+}}^0 = -2,36 \text{ В} .$$

3. Какие процессы будут протекать на электродах при электролизе растворов:

а) $ZnCl_2$ с платиновым анодом;

б) $ZnSO_4$ с цинковым анодом?

Какие поляризационные процессы возможны при этом?

4. Сколько времени нужно пропускать через раствор серебряной соли ток силой 3 А, чтобы покрыть предмет с поверхностью 80 см² слоем серебра толщиной 0,005 мм (плотность серебра 10,5 г/см³).

5. На пищевых предприятиях медные котлы покрывают слоем олова (лудят). Объяснить, почему олово защищает медь от коррозии даже в том случае, когда в покрытии образовалась трещина. Составить схему ГЭ и указать процессы, которые будут происходить. Какой это тип защиты?

Вариант 2

1. Составить схему двух элементов, в одном из которых серебро являлось бы анодом, а в другом – катодом. Написать соответствующие уравнения реакций, происходящих при работе этих элементов и рассчитать их ЭДС (по нормальным значениям электродных потенциалов).

2. Рассчитать ЭДС окислительно-восстановительной реакции:



Составить схему гальванического элемента, написать электродные процессы, если электроды *Pt* (нерастворимые),

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}}^0 = 0,15 \text{ \AA} \text{ и } E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 = 0,77 \text{ \AA}.$$

3. Какие процессы будут протекать на электродах при электролизе растворов:

а) CdCl_2 с платиновым анодом;

б) CdSO_4 с растворимым и нерастворимым анодами?

Какие поляризационные процессы возможны при этом?

4. При электролизе раствора азотнокислого хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ за 10 минут на катоде выделилось 0,26 г хрома. Какова была сила тока? Какое вещество образуется на аноде и сколько (условия нормальные)? Анод платиновый.

5. Какой металл будет корродировать при нарушении поверхности, если железо покрыто кадмием во влажной среде:

а) содержащей кислород;

б) содержащей пары HCl ?

Каков тип защиты железа кадмием?

Вариант 3

1. Определить электродные потенциалы у металлов *Al* и *Cu* по водородному электроду. Составить электродную цепь, электродные процессы, ионные и молекулярные уравнения реакций. ЭДС ГЭ соответственно равны $E_1 = 1,66 \text{ В}$; $E_2 = 0,34 \text{ В}$.

2. Определить, какой из металлов – кадмий, свинец, или цинк лучше взаимодействует с разбавленной азотной кислотой. Ответ дать на основании ЭДС ГЭ, составленных по реакции $\text{Me} + \text{HNO}_3 \rightarrow$. Составить электродные процессы, ионные и молекулярные уравнения.

$$E_{\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}}^0 = -0,40 \text{ \AA}; \quad E_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}}^0 = -0,13 \text{ \AA}; \quad E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76 \text{ \AA}$$

$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^0 = -0,957 \text{ \AA}; \quad E_{\text{NO}_3^-/\text{N}_2\text{O}}^0 = 1,116 \text{ \AA}.$$

3. При электролизе раствора сульфата никеля на катоде, поверхность которого равна 200 см^2 , образовался слой никеля толщиной 0,05 мм и выделилось 1030 см^3 водорода (при 20°C и давлении 760 мм рт.ст.). Определить выход никеля по току, если электролиз продолжался 10 часов. Плотность никеля равна 9 г/см^3 .

4. Составить схему электролиза:

а) в расплаве NaBr ;

б) в растворе NaBr с угольными и медными электродами;

в) в растворе CuSO_4 с растворимым и нерастворимым анодами.

Будет ли наблюдаться поляризация? Какая? Составить уравнения происходящих процессов.

5. Какой из процессов коррозии технического цинка носит электрохимический характер:

а) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ разб.;

б) $\text{Zn} + \text{Cl}_2 \rightarrow$;

в) $\text{Zn} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$.

Составить уравнения реакций.

Вариант 4

1. Определить, какой из электродов будет отрицательным в паре Mg/Mg^{2+} и Be/Be^{2+} . Составить схему ГЭ и определить его ЭДС. Составить уравнения происходящих реакций.

$$E_{Mg/Mg^{2+}}^0 = -2,36 \text{ \AA}, \quad E_{Be/Be^{2+}}^0 = -1,85 \text{ \AA}$$

2. Определить, какой из металлов – цинк, магний или марганец лучше взаимодействует с разбавленной азотной кислотой. Ответ дать на основании значений ЭДС ГЭ, в работе которых лежит реакция $Me + HNO_{3(p)} \rightarrow$. Составить электродные процессы, ионные и молекулярные уравнения.

$$E_{Mg/Mg^{2+}}^0 = -2,36 \text{ \AA}; \quad E_{Mn/Mn^{2+}}^0 = -1,17 \text{ \AA}; \quad E_{Zn/Zn^{2+}}^0 = -0,76 \text{ \AA};$$

$$E_{NO_3^-/NO}^0 = -0,957 \text{ \AA}; \quad E_{NO_3^-/N_2O}^0 = 1,116 \text{ \AA}; \quad E_{NO_3^-/NH_4}^0 = 0,87 \text{ \AA}.$$

3. При пропускании одного и того же количества электричества через растворы $AgNO_3$ и $Bi(NO_3)_3$, в первом из них выделилось на катоде 0,9 г серебра. Рассчитать, сколько граммов висмута выделилось из второго раствора. Составить схему процесса электролиза.

4. Какие процессы будут протекать на электродах при электролизе растворов:

- $CoCl_2$ с платиновым анодом;
- $CuSO_4$ с кобальтовым анодом?

Какие поляризационные процессы возможны при этом? Составить уравнения всех происходящих процессов.

5. Если поместить в соляную кислоту кусочек серебра, то никакой реакции не наблюдается. Однако, если прикоснуться к серебру цинковой палочкой, то на серебре начинается бурное выделение водорода. Объяснить почему? Составить уравнения происходящих процессов.

Вариант 5

1. Определить нормальный электродный потенциал у металлов магния и серебра по водородному электроду. Составить гальванические цепи, уравнения электродных процессов, ионные и молекулярные уравнения реакций. ЭДС элементов соответственно равны - $E_1 = 2,34 \text{ В}$ и $E_2 = 0,80 \text{ В}$.

2. Определить, какой из металлов – цинк, марганец или медь лучше взаимодействует с разбавленной HNO_3 . Ответ дать на основании значений ЭДС ГЭ, составленных по реакции $Me + HNO_{3(p)} \rightarrow$

$$E_{NO_3^-/N_2O}^0 = 1,116 \text{ \AA}; \quad E_{Zn/Zn^{2+}}^0 = -0,76 \text{ \AA}; \quad E_{Mn/Mn^{2+}}^0 = -1,17 \text{ \AA};$$

$$E_{Cu/Cu^{2+}}^0 = 0,34 \text{ \AA}; \quad E_{NO_3^-/NO}^0 = -0,957 \text{ \AA}$$

Составить электродные процессы, ионные и молекулярные уравнения.

3. Составить схему электролиза:

- в расплаве $NaOH$;
- в растворе $NaOH$ с Pt электродами;
- в растворе $CdCl_2$ с Pt электродами;

г) в растворе $CdCl_2$ с Cd -анодом.

Какие поляризационные процессы возможны в случаях «в» и «г»? Составить уравнения происходящих процессов.

4. Найти эквивалент олова, зная, что при токе силой $2,5 \text{ A}$ из раствора $SnCl_2$ за 30 минут выделится $2,77 \text{ г}$ олова.

5. Какие металлы в гальванических парах $Zn-Fe$; $Cu-Fe$ являются анодом, какие – катодом? Какие процессы будут происходить в случае коррозии, если электролитом является вода и раствор KCl ? Составить уравнения происходящих процессов.

Вариант 6

1. Определить, какой из электродов будет отрицательным в паре Ni/Ni^{2+} и Cu/Cu^{2+} ? Составить схему ГЭ, определить ЭДС этого элемента, составить уравнения электродных процессов (ионное и молекулярное).

$$E^0_{Ni/Ni^{2+}} = -0,25 \text{ В}; \quad E^0_{Cu/Cu^{2+}} = 0,34 \text{ В}.$$

2. Определить, какой из металлов – олово, никель или хром лучше взаимодействует с разбавленной серной кислотой. Ответ дать на основании значений ЭДС ГЭ, составленных по реакции $Me + H_2SO_{4(p)} \rightarrow$. Составить уравнения электродных процессов, ионные и молекулярные уравнения.

$$E^0_{Sn/Sn^{2+}} = -0,13 \text{ В}; \quad E^0_{Ni/Ni^{2+}} = -0,25 \text{ В}; \quad E^0_{Cr/Cr^{2+}} = -0,913 \text{ В}.$$

3. Составить схему электролиза:

а) в расплаве $ZnCl_2$;

б) в растворе $ZnCl_2$ (Pt анод);

в) в растворе $ZnCl_2$ с цинковым анодом.

Какие поляризационные процессы возможны в случаях «б» и «в»? Составить уравнения происходящих процессов.

4. Металлическая деталь, поверхность которой равна 100 см^2 должна быть покрыта слоем электролитически осажденного никеля толщиной $0,3 \text{ мм}$. Сколько времени должно длиться осаждение при силе тока 3 A ? Сколько времени потребуется на осаждение этого же количества никеля, если выход по току 90% ? Плотность никеля 9 г/см^3 .

5. Анодным или катодным покрытием является олово для железа? Для меди? Составить уравнения процессов коррозии, если электролит: а) вода, б) раствор соляной кислоты.

Вариант 7

1. Серебряные пластинки опущены в растворы $AgNO_3$ с концентрациями $C_1 = 1 \text{ M}$ и $C_2 = 0,001 \text{ M}$. Какой это гальванический элемент? Составить схему ГЭ, определить его ЭДС и написать уравнения электродных процессов.

$$E^0_{Ag/Ag^+} = 0,799 \text{ В}.$$

2. Как должны быть составлены цепи ГЭ, чтобы в них протекали реакции:

а) $Cd + CuSO_4 = CdSO_4 + Cu$; $E^0_{Cd/Cd^{2+}} = -0,40 \text{ В}$; $E^0_{Cu/Cu^{2+}} = 0,34 \text{ В}$;

б) $Ag^+ + H_2 = 2Ag + 2H^+$; $E^0_{Ag/Ag^+} = 0,8 \text{ В}$; $E^0_{Al/Al^{3+}} = -1,66 \text{ В}$;

в) $Al + 3H^+ = Al^{3+} + 3/2 H_2$.

2. Определить, какой из металлов – цинк, магний или медь лучше взаимодействует с концентрированной серной кислотой. Ответ дать на основании значений ЭДС ГЭ, составленных по реакции $Me + H_2SO_{4(к)}$. Составить уравнения электродных процессов ионные и молекулярные уравнения.

$$E_{Zn/Zn^{2+}}^0 = -0,76 \text{ \AA} ; \quad E_{Cu/Cu^{2+}}^0 = 0,34 \text{ \AA} ; \quad E_{Mg/Mg^{2+}}^0 = -2,36 \text{ \AA} ;$$

$$E_{SO_4^{2-}/SO_2}^0 = 0,176 \text{ \AA} ; \quad E_{SO_4^{2-}/H_2S}^0 = 0,903 \text{ \AA} .$$

3. Составить схему электролиза:

а) в расплаве KOH ;

б) в растворе KCl ;

в) в растворе $CuCl_2$ с растворимым и нерастворимым анодами.

Будет ли наблюдаться поляризация? Какая? Составить уравнения происходящих процессов.

4. При электролизе раствора $NaCl$ в ванне, работающей при силе тока 1050 A в течение 24 секунд выделилось 9 г хлора. Определить выход по току.

5. Какая коррозия будет наблюдаться при контакте:

а) $Cu + Cl_2 \rightarrow$; в) $Cu/Ni + HCl \rightarrow$;

б) $Cu + O_2 \rightarrow$; г) $Cu + HNO_3 \rightarrow$.

Вариант 10

1. Определить электродные потенциалы у металлов Al и Cu по водородному электроду. Составить электродную цепь, уравнения электродных процессов, ионные и молекулярные уравнения реакций. ЭДС ГЭ соответственно равны $E_1 = 1,66 \text{ B}$; $E_2 = 0,34 \text{ B}$.

2. Определить, какой из металлов – кадмий, свинец или цинк лучше взаимодействует с разбавленной азотной кислотой? Ответ дать на основании ЭДС ГЭ, составленных по реакции $Me + HNO_3 \rightarrow$. Составить уравнения электродных процессов, ионные и молекулярные уравнения.

$$E_{Cd/Cd^{2+}}^0 = -0,40 \text{ \AA} ; \quad E_{Pb/Pb^{2+}}^0 = -0,13 \text{ \AA} ; \quad E_{Zn/Zn^{2+}}^0 = -0,76 \text{ \AA} ;$$

$$E_{NO_3^-/NO}^0 = -0,957 \text{ \AA} ; \quad E_{NO_3^-/N_2O}^0 = 1,116 \text{ \AA} .$$

3. При электролизе раствора сульфата никеля на катоде, поверхность которого равна 200 см^2 , образовался слой никеля толщиной $0,05 \text{ мм}$ и выделилось 1030 см^3 водорода (при 20°C и давлении 760 мм рт.ст.). Определить выход никеля по току, если электролиз продолжался 10 часов. Плотность никеля равна 9 г/см^3 .

4. Составить схему электролиза:

а) в расплаве $NaBr$;

б) в растворе $NaBr$ с угольными и медными электродами;

в) в растворе $CuSO_4$ с растворимым и нерастворимым анодами.

Будет ли наблюдаться поляризация? Какая? Составить уравнения происходящих процессов.

5. Какой из процессов коррозии технического цинка носит электрохимический характер:

а) $Zn + H_2SO_4(\text{разб.})$;

б) $Zn + Cl_2 \rightarrow$;

в) $Zn + CH_3COOH \rightarrow$. Составьте уравнения реакций.

Вариант 11

1. На основании стандартных значений электродных потенциалов определить, в каком ГЭ ЭДС будет иметь большее значение:

а) $Ni/Ni^{2+} \parallel Al^{3+}/Al$ или

б) $Co/Co^{2+} \parallel Al^{3+}/Al$.

Определить знаки электродов, написать уравнения электродных процессов и молекулярные уравнения:

$$E_{Ni/Ni^{2+}}^0 = -0,25 \text{ \AA}; \quad E_{Co/Co^{2+}}^0 = 0,28 \text{ \AA}; \quad E_{Al/Al^{3+}}^0 = -1,66 \text{ \AA}.$$

2. Определить, какой из металлов – никель, медь или висмут лучше взаимодействует с разбавленной азотной кислотой. Ответ дать на основании значений ЭДС ГЭ, составленных по реакции $Me + HNO_{3(p)} =$. Составить уравнения электродных процессов, ионные и молекулярные уравнения. Металлы по активности расположить в ряд.

$$E_{NO_3^-/NO}^0 = -0,957 \text{ \AA}; \quad E_{Ni/Ni^{2+}}^0 = -0,25 \text{ \AA}; \quad E_{Cu/Cu^{2+}}^0 = 0,34 \text{ \AA};$$

$$E_{Bi/Bi^{3+}}^0 = 0,21 \text{ \AA}.$$

3. Какие процессы происходят у электродов при электролизе сульфата никеля, если оба электрода сделаны из никеля? Как изменится вес анода после пропускания тока силой 2,5 А в течение 1 часа?

4. Составить схему электролиза:

а) расплава $MgCl_2$;

б) раствора $MgCl_2$ (анод угольный);

в) раствора $Pb(NO_3)_2$ с растворимым и нерастворимым анодами.

Будет ли наблюдаться поляризация? Какая? Составить уравнения происходящих процессов.

5. Каким металлом – более или менее активным целесообразнее покрывать металл для защиты его от коррозии? Почему? Привести примеры.

Вариант 12

1. Какие процессы будут происходить у электродов ГЭ, составленного из пластинок меди и цинка, погруженных – первая в 0,01 М раствор $Cu(NO_3)_2$, а вторая в 0,1 М раствор $Zn(NO_3)_2$? Составить схему гальванического элемента. Рассчитать ЭДС этого элемента.

$$E_{Zn/Zn^{2+}}^0 = -0,76 \text{ \AA}; \quad E_{Cu/Cu^{2+}}^0 = 0,34 \text{ \AA}.$$

2. Рассчитать ЭДС ГЭ, в котором электрический ток возникает в результате реакции (электроды платиновые)



Подобрать коэффициенты в уравнении. Составить схему ГЭ, написать уравнение электродных процессов, если

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^0 = 1,46 \text{ \AA}; \quad E_{Cl_2/2Cl}^0 = 1,36 \text{ \AA}.$$

Возможна ли реакция?

3. Через раствор $ZnSO_4$ пропущено 25 ампер-часов. На катоде выделилось 22,6 г цинка, Определить выход по току.

4. Составить схему электролиза:

а) в расплаве $BaCl_2$;

б) в растворе $BaCl_2$ с угольными электродами;

в) в растворе $Cd(NO_3)_2$ с растворимым и нерастворимым анодами.

Будет ли наблюдаться поляризация? Какая? Составить уравнения происходящих реакций.

5. Какие металлы в сплавах $Ni-Sn$, $Cd-Sn$ будут анодом и какие – катодом в процессе коррозии, если:

а) электролит – вода;

б) электролит – соляная кислота (HCl).

Вариант 13

1. Какие процессы имеют место у электродов магниевое концентрационного ГЭ, если у одного из электродов концентрация ионов Mg^{2+} равна 1 моль/л, а у другого – 0,001 моль/л? В каком направлении движутся электроны во внешней цепи? Какова ЭДС этого элемента? $E^0_{Mg/Mg^{2+}} = -2,36 \text{ \AA}$.

2. Определить, какой из металлов – олово, железо или цинк лучше взаимодействует с разбавленной азотной кислотой. Ответ дать на основании значений ЭДС ГЭ, составленных по реакции $Me + HNO_{3(p)} \rightarrow$. Составить уравнения электродных процессов, ионные и молекулярные уравнения.

$$E^0_{Fe/Fe^{3+}} = -0,037 \text{ \AA}; \quad E^0_{Zn/Zn^{2+}} = -0,76 \text{ \AA}; \quad E^0_{NO_3^-/N_2O} = 1,116 \text{ \AA};$$

$$E^0_{NO_3^-/NO} = -0,957 \text{ \AA}.$$

3. При электролизе раствора азотнокислого хрома $Cr(NO_3)_3$ за 20 минут на катоде выделилось 0,26 г хрома. Какова была сила тока? Какое вещество образуется на аноде и в каком количестве (условия нормальные)? Анод платиновый.

4. Какие процессы будут протекать на электродах при электролизе:

а) расплава $CaCl_2$;

б) раствора $CaCl_2$ – с угольными электродами;

в) раствора KNO_3 ;

г) раствора $CdSO_4$ с нерастворимым и растворимым анодами.

Какая поляризация будет наблюдаться в каждом случае? Составить уравнения реакций.

5. Какая коррозия будет наблюдаться:

а) $Sn + Cl_2 \rightarrow$;

б) $Sn + H_2SO_4 \rightarrow$;

в) $Zn + CuSO_4 (H_2SO_{4(p)}) \rightarrow$;

г) $Fe + H_2O + O_2 \rightarrow$;

д) $Mn/Fe + H_2O \rightarrow ?$

Вариант 14

1. На основании стандартных электродных потенциалов определить, в каком гальваническом элементе ЭДС будет больше:

а) $Ni/Ni^{2+} \parallel Al^{3+}/Al$;

б) $Co/Co^{2+} \parallel Al/Al^{3+}$?

Определить знаки электродов. Составить электродные и молекулярные уравнения.

$$E_{Ni/Ni^{2+}}^0 = -0,25 \text{ \AA} ; \quad E_{Al/Al^{3+}}^0 = -1,66 \text{ \AA} .$$

2. Как должны быть составлены цепи ГЭ, чтобы в них протекали реакции:



Чему будет равна ЭДС этих реакций (условия нормальные)?

3. Составить схему электролиза:

а) в расплаве KOH ;

б) в расплаве $CsBr$ – с нерастворимыми электродами;

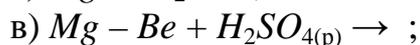
в) в растворе $CsBr$;

г) в растворе $FeSO_4$ с растворимым и нерастворимым анодами.

Какие поляризационные процессы возможны? Составить уравнения происходящих процессов.

4. Определить, чему равна эквивалентная масса кадмия, если для выделения 1 г кадмия из раствора кадмиевой соли надо пропустить через раствор 1717 Кулонов электричества.

5. Какая коррозия будет наблюдаться при контакте:



Составить уравнения происходящих реакций.

Вариант 15

1. Определить электродные потенциалы у металлов Mn и Bi по водородному электроду. Составить схемы гальванических элементов, уравнения электродных процессов, ионные и молекулярные уравнения реакций. ЭДС ГЭ соответственно равны $E_1 = 1,05 \text{ В}$ и $E_2 = 0,23 \text{ В}$.

2. Определить, какой из металлов – стронций, кадмий или хром лучше взаимодействует с разбавленной HNO_3 ? Ответ дать на основании значений ЭДС ГЭ, составленных по реакции $Me + HNO_3 \rightarrow$. Составить уравнения электродных процессов, ионные и молекулярные уравнения.

$$E_{Sr/Sr^{2+}}^0 = -2,88 \text{ \AA} ; \quad E_{Cd/Cd^{2+}}^0 = -0,40 \text{ \AA} ; \quad E_{Cr/Cr^{3+}}^0 = -0,744 \text{ \AA} ;$$

$$E_{NO_3^-/NH_4^+}^0 = 0,87 \text{ \AA} ; \quad E_{NO_3^-/NO}^0 = -0,957 \text{ \AA} .$$

3. Составить схему электролиза:

а) в расплаве $SrCl_2$;

б) в растворе $SrCl_2$ – с нерастворимыми электродами;

в) в растворе $NiSO_4$ с растворимым и нерастворимым анодами.

Какие поляризационные процессы возможны? Составить уравнения происходящих реакций.

4. Раствор хлорида магния $MgCl_2$ подвергался электролизу в течение часа при силе тока 2,5 А. Какие ионы разряжались при этом у катода и анода? Какие продукты и в каком количестве образовались?

5. Какие металлы в гальванических парах – *Mn-Be*; *Bi-Te* являются анодом, какие – катодом? Какие процессы будут происходить в случае коррозии, если электролитом будет:

а) вода;

б) разбавленная азотная кислота?

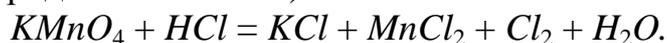
Составить уравнения происходящих процессов.

Вариант 16

1. Какие процессы будут происходить у электродов ГЭ, составленного из пластинок *Mn* и *Bi*, погруженных – первая в 0,1 М раствор $Mn(NO_3)_3$, а вторая в 2 М раствор $Bi(NO_3)_3$. Составить схему гальванического элемента. Рассчитать ЭДС этого элемента.

$$E_{Mn/Mn^{2+}}^0 = -1,17 \text{ В}; \quad E_{Bi/Bi^{3+}}^0 = 0,22 \text{ В}.$$

2. Рассчитать ЭДС ГЭ, в котором электрический ток возникает в результате реакции (электроды платиновые):



Подобрать коэффициенты в уравнении. Составить схему ГЭ, написать электродные процессы, если

$$E_{Mn^{2+}/MnO_4}^0 = 1,51 \text{ В}; \quad E_{Cl_2/2Cl}^0 = 1,36 \text{ В}.$$

3. Раствор хлорида магния $MgCl_2$ подвергался электролизу в течение часа при силе тока 5 А. Какие ионы разряжались при этом у катода и анода? Какие продукты и в каком количестве образовались?

4. Составить схему электролиза:

а) в расплаве $Ca(OH)_2$;

б) в растворе $Ca(OH)_2$ – с нерастворимыми электродами;

в) в растворе $NiCl_2$;

г) в растворе $Cd(NO_3)_2$ – с растворимым и нерастворимым анодами.

Будет ли наблюдаться поляризация? Какая? Составить уравнения происходящих процессов.

5. Какая коррозия будет наблюдаться при контакте:

а) $Zn + O_2 \rightarrow$; б) $Zn + H_2SO_4 \rightarrow$;

в) $Zn + CuSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$.

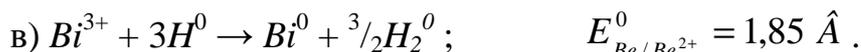
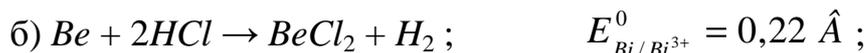
Составить уравнения происходящих реакций. В каком случае цинк будет корродировать быстрее? Объяснить.

Вариант 17

1. Какие процессы имеют место у электродов кадмиевого концентрационного ГЭ, если у одного из электродов концентрация ионов Cd^{2+} равна 1 моль/л, а у другого – 0,0001 моль/л. Составить схему гальванического элемента. В каком направлении движутся электроны во внешней цепи? Какова ЭДС этого элемента? $E_{Cd/Cd^{2+}}^0 = -0,40 \text{ В}$.

2. Как должны быть составлены схемы ГЭ, чтобы в них протекали реакции:





Чему будет равна ЭДС этих реакций? Составить уравнения электродных процессов.

3. Какие процессы происходят у электродов при электролизе сульфата никеля, если оба электрода сделаны из никеля? Как изменится вес анода после пропускания тока силой 5 А в течение 1 часа?

4. Составить схему электролиза:

а) в растворе MgI_2 ;

б) в расплаве MgI_2 – с нерастворимыми электродами;

в) в растворе H_2SO_4 ;

г) в растворе $ZnCl_2$ - с растворимым и нерастворимым анодами.

Какая возможна поляризация? Составить схемы протекающих процессов.

5. Анодным или катодным покрытием являются хром и висмут для железа? Составить уравнения процессов коррозии, если электролит:

а) вода;

б) соляная кислота.

Вариант 18

1. На основании стандартных электродных потенциалов определить, в каком гальваническом элементе ЭДС будет больше:



Определить знаки электродов. Составить электродные и молекулярные уравнения.



2. Как должны быть составлены цепи ГЭ, чтобы в них протекали реакции?



Чему будет равна ЭДС этих реакций (условия нормальные)?

3. Составить схему электролиза:

а) в расплаве KOH ;

б) в расплаве $CsBr$;

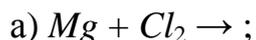
в) в растворе $CsBr$ с нерастворимыми электродами;

г) в растворе $FeSO_4$ – с растворимым и нерастворимым анодами.

Какие поляризационные процессы возможны? Составить уравнения происходящих процессов.

4. Определить, чему равна эквивалентная масса кадмия, если для выделения 1 г кадмия из раствора кадмиевой соли надо пропустить через раствор 1717 Кулонов.

5. Указать, какая коррозия будет наблюдаться при контакте:



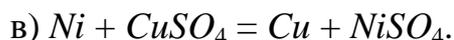
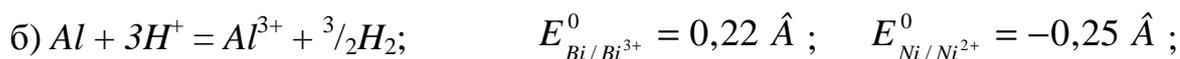


Составить уравнения происходящих реакций.

Вариант 19

1. Никелевые пластинки опущены в растворы $NiSO_4$ с концентрациями $C_1 = 1 M$ и $C_2 = 0,0001 M$ при $25^\circ C$. Какой это ГЭ? Составить схему этого ГЭ и уравнения происходящих реакций. Определить ЭДС этого элемента, если $E^0 Ni/Ni^{2+} = -0,25 V$.

2. Как должны быть составлены ГЭ, чтобы в них протекали реакции?



3. Составить схему электролиза:

а) в расплаве KBr ;

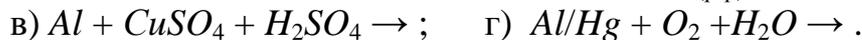
б) в растворе KBr - с нерастворимыми электродами;

в) в растворе $AuCl_3$ с растворимым и нерастворимым анодами.

Какая может быть поляризация при этом? Составить уравнения происходящих процессов.

4. Сколько разложится воды при пропускании через раствор Na_2SO_4 тока силой $5 A$ в течение 1 часа?

5. Указать тип коррозии при контакте:

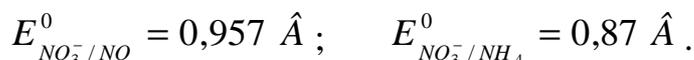
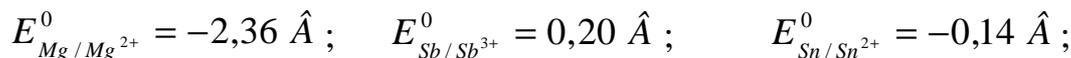


Составить уравнения реакций. В каком случае алюминий корродирует быстрее?

Вариант 20

1. Определить электродный потенциал у металлов Mg и Sb по водородному электроду. Составить схемы гальванических элементов, уравнения электродных процессов, ионные и молекулярные уравнения реакции. Определить знаки электродов. ЭДС ГЭ соответственно равны: $E_1 = 2,37 V$ и $E_2 = 0,20 V$ (условия стандартные).

2. Определить, какой из металлов Mg , Sb или Sn лучше взаимодействует с разбавленной азотной кислотой. Ответ дать на основании расчета ЭДС ГЭ, составленных по реакции $Me + HNO_{3(разб)} \rightarrow$. Составить схему гальванического элемента, уравнения электродных процессов, ионные и молекулярные уравнения.



3. Составить схему электролиза:

а) расплава CaH_2 ;

б) раствора $Ba(OH)_2$ - с нерастворимыми электродами;

в) раствора $Mg(NO_3)_2$;

г) раствора $Sn(NO_3)_2$ с растворимым и нерастворимым анодами.

Какая будет наблюдаться поляризация? Составить уравнения происходящих реакций.

4. Вычислить время, необходимое для выделения 10 г *Cu* из раствора *CuSO₄* при пропускании тока 10 А.

5. Магниева пластина помещена:

- а) в атмосферу *Cl₂*;
- б) в раствор *H₂SO₄*;
- в) в раствор *CuSO₄ + H₂SO₄*;
- г) в раствор *H₂O + NaCl*.

Составить уравнения происходящих реакций. В каком случае коррозия магния будет происходить интенсивнее? Каким будет характер коррозии в каждом случае?

Вариант 21

1. Составить схемы двух элементов, в одном из которых олово являлось бы анодом, в другом – катодом. Написать соответствующие уравнения реакций, происходящих при работе этих ГЭ и рассчитать их ЭДС (условия стандартные).

2. Указать, какие из реакций возможны:

- а) $Zn + H_2SO_{4(p-p)} \rightarrow$; $E_{Zn/Zn^{2+}}^0 = -0,76 \hat{A}$;
- б) $Zn + MgCl_{2(p-p)} \rightarrow$; $E_{Mg/Mg^{2+}}^0 = -2,31 \hat{A}$;
- в) $Cu + HgSO_{4(p-p)} \rightarrow$; $E_{Hg/Hg^{2+}}^0 = 0,85 \hat{A}$; $E_{Cu/Cu^{2+}}^0 = 0,34 \hat{A}$;
- г) $Zn + NiSO_{4(p-p)} \rightarrow$; $E_{Ni/Ni^{2+}}^0 = -0,25 \hat{A}$.

Для подтверждения определить ЭДС для каждой реакции.

3. Составить схему электролиза:

- а) расплава *KI*;
- б) раствора *KI* – с нерастворимыми электродами;
- в) раствора *KNO₃* с цинковым анодом;
- г) раствора *ZnSO₄* с растворимым и нерастворимым анодами.

Какая поляризация будет наблюдаться при этом? Составить уравнения происходящих реакций.

4. Ток силой 5 А проходил в течение 1 часа через разбавленный раствор серной кислоты. Вычислить массу разложившейся воды и объем водорода и кислорода на электродах (условия нормальные).

5. Какая коррозия будет наблюдаться при контакте:

- а) $Co + O_2 \rightarrow$; б) $Co + H_2SO_{4(p-p)} \rightarrow$;
- в) $Co-Cu + H_2SO_{4(p-p)} \rightarrow$.

Составить уравнения реакций.

Вариант 22

1. Определить, какой из электродов будет отрицательным в паре *Co/Co²⁺* и *Be/Be²⁺*. Составить схему ГЭ, написать уравнения происходящих реакций и определить ЭДС этого элемента, если:

$$E_{Co/Co^{2+}}^0 = -0,28 \hat{A}; \quad E_{Be/Be^{2+}}^0 = -1,85 \hat{A}.$$

2. Как должны быть составлены цепи ГЭ, чтобы в них протекали реакции:

- а) $Be + MnSO_4 = BeSO_4 + Mn$; $E_{Be/Be^{2+}}^0 = -1,85 \hat{A}$;
 б) $Bi^{3+} + \frac{3}{2}H_2 = Bi + 3H^+$; $E_{Bi/Bi^{3+}}^0 = 0,22 \hat{A}$; $E_{Cu/Cu^{2+}}^0 = 0,34 \hat{A}$;
 в) $Cu + 2AgNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2Ag$; $E_{Ag/Ag^+}^0 = 0,80 \hat{A}$; $E_{Mn/Mn^{2+}}^0 = -1,17 \hat{A}$.

Чему будет равна ЭДС этих реакций (условия стандартные)? Составить уравнения электродных процессов.

3. Составить схему электролиза:

- а) в расплаве $BeCl_2$;
 б) в растворе $Be(NO_3)_2$ – с нерастворимыми электродами;
 в) в растворе $Be(NO_3)_2$ с кобальтовым анодом;
 г) в растворе $CoCl_2$ с растворимым и нерастворимым анодами.

Какая будет наблюдаться поляризация при этом? Составить уравнения происходящих процессов.

4. Вычислить время, необходимое для выделения 1 г железа из раствора соли $Fe_2(SO_4)_3$, если электролиз проводится током 10 А.

5. Анодным или катодным покрытием является кобальт и бериллий для железа. Составить уравнения процессов коррозии, если электролит:

- а) вода;
 б) разбавленная серная кислота.

Вариант 23

1. Какие процессы имеют место у электродов серебряного концентрационного ГЭ, если у одного из электродов концентрация ионов равна 1 моль/л, а у другого – 10^{-4} моль/л. Составить схему гальванического элемента. Определить знаки зарядов электродов, направление движения электронов во внешней цепи. Какова ЭДС этого элемента? $E_{Ag/Ag^+}^0 = 0,80 \hat{A}$.

2. Как должны быть составлены схемы ГЭ, чтобы в них протекали реакции:

- а) $Ni + 2AgNO_3 \rightarrow Ni(NO_3)_2 + 2Ag$; $E_{Ni/Ni^{2+}}^0 = -0,25 \hat{A}$;
 б) $Ni + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + H_2$;
 в) $2Ag^+ + H_2 \rightarrow 2Ag + 2H^+$; $E_{Ag/Ag^+}^0 = 0,80 \hat{A}$.

Чему будет равна ЭДС этих реакций (условия стандартные)? Составить уравнения электродных процессов.

3. Составить схему электролиза:

- а) расплава $NiCl_2$;
 б) раствора $NiCl_2$ - с угольными электродами;
 в) раствора $AgNO_3$;
 г) раствора $AgNO_3$ с растворимым и нерастворимым анодами.

Какая будет наблюдаться поляризация при этом? Составить уравнения происходящих процессов.

4. Сколько серебра выделится при пропускании через раствор $AgNO_3$ тока 8 А за 15 мин?

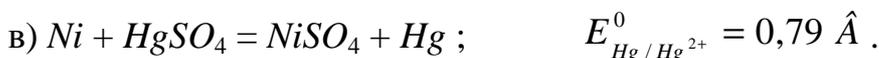
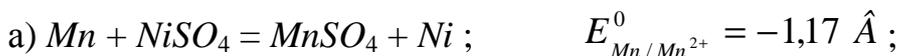
5. Анодным или катодным покрытием является никель и серебро для железа. Составить уравнения процессов коррозии, если электролит – соляная кислота.

Вариант 24

1. Определить, какой из электродов будет отрицательным в паре Mn/Mn^{2+} и Bi/Bi^{3+} . Составить схему ГЭ. Определить ЭДС этого элемента, если каждый из металлов опущен в раствор соли с концентрациями $C_1 = 0,1 M$ и $C_2 = 3 M$ соответственно. Сравнить ЭДС этой цепи с ЭДС ГЭ, образованного нормальными электродами этих же металлов.

$$E_{Mn/Mn^{2+}}^0 = -1,17 \text{ \AA} ; \quad E_{Bi/Bi^{3+}}^0 = 0,22 \text{ \AA} .$$

2. Как должны быть составлены цепи ГЭ, чтобы в них протекали реакции:



Чему будет равна ЭДС этих реакций (условия нормальные)?

3. Составить схему электролиза:

а) в расплаве KBr ;

б) в растворе KBr – с нерастворимыми электродами;

в) в растворе KNO_3 с медным анодом;

г) в растворе $CuSO_4$ с растворимым и нерастворимым анодами.

Какая будет наблюдаться поляризация? Составить уравнения происходящих процессов.

4. При электролизе раствора нитрата хрома (III) за 10 минут на катоде выделилось $0,26 \text{ г Cr}$. Какова была сила тока?

5. Анодным или катодным покрытием является хром для цинка, цинк для железа? Составить уравнения процессов коррозии, если электролит – вода.

Вариант 25

1. Определить нормальный электродный потенциал у металлов никеля и висмута по водородному электроду. Составить схему гальванического элемента, уравнения электродных процессов, ионные и молекулярные уравнения, если ЭДС ГЭ соответственно равны $E_1 = 0,25 V$ и $E_2 = 0,23 V$. Поставить знаки у электродов и показать направление движения электронов.

2. Определить, какой из металлов – кальций, никель или висмут будет лучше взаимодействовать с разбавленной HNO_3 . Ответ дать на основании значений ЭДС ГЭ, составленных по реакции $Me + HNO_3 \rightarrow$. Составить электродные процессы, ионные и молекулярные уравнения.

$$E_{Ca/Ca^{2+}}^0 = -2,81 \text{ \AA} ; \quad E_{Ni/Ni^{2+}}^0 = -0,23 \text{ \AA} ; \quad E_{Bi/Bi^{3+}}^0 = -0,32 \text{ \AA} ;$$

$$E_{NO_3^-/NH_4^+}^0 = 0,87 \text{ \AA} .$$

3. Составить схему электролиза:

а) в расплаве $Mg(OH)_2$;

б) в растворе $MgCl_2$ – с угольными электродами;

в) $NiSO_4$ с растворимым и нерастворимым анодами.

Какие поляризационные процессы возможны? Составить уравнения происходящих процессов.

5. Какие металлы в гальванических парах $Ni-Bi$, $Zn-Cu$ являются анодом, какие – катодом? Какие процессы будут происходить в случае коррозии, если электролитами будут вода и раствор H_2SO_4 ?

Чему будет равна ЭДС этих реакций (условия нормальные)?

3. Составить схему электролиза:

а) в расплаве KBr ;

б) в растворе KBr – с нерастворимыми электродами;

в) в растворе KNO_3 с медным анодом;

г) в растворе $CuSO_4$ с растворимым и нерастворимым анодами.

Какая будет наблюдаться поляризация? Составить уравнения происходящих процессов.

ЛИТЕРАТУРА

Учебники:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2001.
2. Зайцев О.С. Общая химия. – М.: Химия, 1990.
3. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высш. шк., 2006.
4. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. – СПб.: Химия 1997.
5. Угай А.Е. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2004.
6. Чикин Е.В. Химия: Учебное пособие – Томск: ТУСУР. 2005.

Задачники:

1. Адамсон Б.И., Гончарук О.Н. и др. Задачи и упражнения по общей химии: учебное пособие. – М.: Высш. шк., 2004.
2. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учебное пособие для вузов – М.: Интеграл-Пресс, 2002.
3. Каргушинская А.И. и др. Сборник задач по химической термодинамике. Под ред. А.Г. Стромберга – М.: Высш. шк., 1973.
4. Любимова А.Б. Вопросы и задачи по общей и неорганической химии. – М.: Высш. шк., 1990.
5. Романцева Л.М. и др. Сборник задач и упражнений по общей химии. – М.: Высш. шк., 1990.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Физико-химические константы

Постоянная Авогадро	$N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Атомная единица массы $1 \text{ а.е.м.} = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C}) = m_{\text{а.е.м.}}$	$1 \text{ а.е.м.} = 1,6605402 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Постоянная Фарадея	$F = 96\,485,309 \text{ Кл/моль}$
Универсальная газовая постоянная	$R = 8,314510 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$
Постоянная Больцмана R/N_A	$k = 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$
Молярный объем идеального газа RT/p при нормальных условиях ($T = 273,15 \text{ К}$, $p = 101\,325 \text{ Па}$)	$V_m = 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-3}/\text{моль}$
Постоянная Лошмидта N_A/V_m	$n_0 = 2,686763 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$

Приложение 2

Относительные электроотрицательности элементов по Полингу

<i>H</i> 2,1																
<i>Li</i> 1,0	<i>Be</i> 1,5											<i>B</i> 2,0	<i>C</i> 2,5	<i>N</i> 3,0	<i>O</i> 3,5	<i>F</i> 4,0
<i>Na</i> 0,9	<i>Mg</i> 1,2											<i>Al</i> 1,5	<i>Si</i> 1,8	<i>P</i> 2,1	<i>S</i> 2,5	<i>Cl</i> 3,0
<i>K</i> 0,8	<i>Ca</i> 1,0	<i>Sc</i> 1,3	<i>Ti</i> 1,5	<i>V</i> 1,6	<i>Cr</i> 1,6	<i>Mn</i> 1,5	<i>Fe</i> 1,8	<i>Co</i> 1,9	<i>Ni</i> 1,9	<i>Cu</i> 1,9	<i>Zn</i> 1,6	<i>Ga</i> 1,6	<i>Ge</i> 1,8	<i>As</i> 2,0	<i>Se</i> 2,4	<i>Br</i> 2,8
<i>Rb</i> 0,8	<i>Sr</i> 1,0	<i>Y</i> 1,2	<i>Zr</i> 1,4	<i>Nb</i> 1,6	<i>Mo</i> 1,8	<i>Tc</i> 1,9	<i>Ru</i> 2,2	<i>Rh</i> 2,2	<i>Pd</i> 2,2	<i>Ag</i> 1,9	<i>Cd</i> 1,7	<i>In</i> 1,7	<i>Sn</i> 1,8	<i>Sb</i> 1,8	<i>Te</i> 2,1	<i>I</i> 2,5
<i>Cs</i> 0,7	<i>Ba</i> 0,9	<i>La-Lu</i> 1,0 1,2	<i>Hf</i> 1,3	<i>Ta</i> 1,5	<i>W</i> 1,7	<i>Re</i> 1,9	<i>Os</i> 2,2	<i>Ir</i> 2,2	<i>Pt</i> 2,2	<i>Au</i> 2,4	<i>Hg</i> 1,9	<i>Tl</i> 1,8	<i>Pb</i> 1,9	<i>Bi</i> 1,9	<i>Po</i> 2,0	<i>At</i> 2,2

Приложение 3

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

периоды	ряды	г р у п п ы				
		I	II	III	IV	V
1	I	H ¹ 1,00794(7) водород <i>1s¹</i>				
2	II	Li ³ [6,941(2)] литий <i>2s¹</i>	Be ⁴ 9,012182(3) бериллий <i>2s²</i>	5 B 10,811(5) бор <i>2p¹</i>	6 C 12,011(1) углерод <i>2p²</i>	7 N 14,00674(7) азот <i>2p³</i>
3	III	Na ¹¹ 22,989768(6) натрий <i>3s¹</i>	Mg ¹² 24,3050(6) магний <i>3s²</i>	13 Al 26,981539(5) алюминий <i>3p¹</i>	14 Si 28,0855(3) кремний <i>3p²</i>	15 P 30,973762(4) фосфор <i>3p³</i>
4	IV	K ¹⁹ 39,0983(1) калий <i>4s¹</i>	Ca ²⁰ 40,078(4) кальций <i>4s²</i>	21 Sc 44,955910(9) скандий <i>3d¹4s²</i>	22 Ti 47,867(1) титан <i>3d²4s²</i>	23 V 50,9415 ванадий <i>3d³4s²</i>
	V	29 Cu 63,546(3) медь <i>3d¹⁰4s¹</i>	30 Zn 65,39(2) цинк <i>4s²</i>	31 Ga 69,723(1) галлий <i>4p¹</i>	32 Ge 72,61(2) германий <i>4p²</i>	33 As 74,92159(2) мышьяк <i>4p³</i>
5	VI	Rb ³⁷ 85,4678(3) рубидий <i>5s¹</i>	Sr ³⁸ 87,62(1) стронций <i>5s²</i>	39 Y 88,90585(2) иттрий <i>4d¹5s²</i>	40 Zr 91,224(2) цирконий <i>4d²5s²</i>	41 Nb 92,90638(2) ниобий <i>4d⁴5s¹</i>
	VII	47 Ag 107,8682(2) серебро <i>5s¹</i>	48 Cd 112,411(8) кадмий <i>5s²</i>	49 In 114,818(3) индий <i>5p¹</i>	50 Sn 118,710(7) олово <i>5p²</i>	51 Sb 121,760(1) сурьма <i>5p³</i>
6	VIII	Cs ⁵⁵ 132,90543(5) цезий <i>6s¹</i>	Ba ⁵⁶ 137,327(7) барий <i>6s²</i>	57-71 La-Lu * лантаны	72 Hf 178,49(2) гафний <i>5d²6s²</i>	73 Ta 180,9479(1) тантал <i>5d³6s²</i>
	IX	79 Au 196,96654(3) золото <i>5d¹⁰6s¹</i>	80 Hg 200,59(2) ртуть <i>6s²</i>	81 Tl 204,3833(2) таллий <i>6p¹</i>	82 Pb 207,2(1) свинец <i>6p²</i>	83 Bi 208,98037(3) висмут <i>6p³</i>
7	X	Fr ⁸⁷ 223,0197 франций <i>7s¹</i>	Ra ⁸⁸ 226,0254 радий <i>7s²</i>	89-103 Ac-Lr ** актиноиды	104 Rf 261,11 резерфордий <i>6d²7s²</i>	105 Db 262,114 дубний <i>6d³7s²</i>

* ланта

La ⁵⁷ 138,9055(2) лантан <i>5d¹6s²</i>	Ce ⁵⁸ 140,115(4) церий <i>4f¹6s²</i>	Pr ⁵⁹ 140,90765(3) празеодим <i>4f²6s²</i>	Nd ⁶⁰ 144,24(3) неодим <i>4f³6s²</i>	Pm ⁶¹ 144,9127* прометий <i>4f⁴6s²</i>	Sm ⁶² 150,36(3) самарий <i>4f⁶6s²</i>	Eu ⁶³ 151,965(9) европий <i>4f⁷6s²</i>	Gd ⁶⁴ 157,25(3) гадолиний <i>4f⁷5d¹6s²</i>
---	---	---	---	---	--	---	--

** акти

Ac ⁸⁹ 227,0278 актиний <i>6d¹7s²</i>	Th ⁹⁰ 232,0381* торий <i>6d²7s²</i>	Pa ⁹¹ 231,0359* протактиний <i>5f²6d¹7s²</i>	U ⁹² 238,0508* уран <i>5f³6d¹7s²</i>	Np ⁹³ 237,0482* нептуний <i>5f⁴6d¹7s²</i>	Pu ⁹⁴ 244,0642* плутоний <i>5f⁶7s²</i>	Am ⁹⁵ 243,0614* америй <i>5f⁷7s²</i>	Cm ⁹⁶ 247,0703* кюрий <i>5f⁷6d¹7s²</i>
---	--	--	--	---	---	---	--

Э Л Е М Е Н Т О В									
VI		VII		VIII					
		III		2 He 4,002602(2) 1s ² гелий					
8 O 15,9994(3) 6 2p ⁴ кислород		9 F 18,9984032(9) 7 2p ⁵ фтор		10 Ne 20,17976(6) 8 2p ⁶ неон					
16 S 32,066(6) 6 8 2 3p ⁴ сера		17 Cl 35,4527(9) 7 8 2 3p ⁵ хлор		18 Ar 39,948(1) 8 8 2 3p ⁶ аргон					
Cr 24 51,996(6) 1 13 8 2 3d ⁵ 4s ¹ хром		Mn 25 54,93805(1) 2 13 8 2 3d ⁵ 4s ² марганец		Fe 26 55,845(2) 2 14 8 2 3d ⁶ 4s ² железо		Co 27 58,93320(1) 2 15 8 2 3d ⁷ 4s ² кобальт		Ni 28 58,6934(2) 2 16 8 2 3d ⁸ 4s ² никель	
34 Se 78,96(3) 6 18 8 2 4p ⁴ селен		35 Br 79,904(1) 7 18 8 2 4p ⁵ бром		36 Kr 83,80(1) 8 18 8 2 4p ⁶ криптон					
Mo 42 95,94(1) 1 13 18 8 2 4d ⁵ 5s ¹ молибден		Tc 43 98,9072* 2 13 18 8 2 4d ⁵ 5s ² технеций		Ru 44 101,07(2) 1 15 18 8 2 4d ⁷ 5s ¹ рутений		Rh 45 102,90550(3) 1 16 18 8 2 4d ⁸ 5s ¹ родий		Pd 46 106,42(1) 0 18 18 8 2 4d ¹⁰ 5s ⁰ палладий	
52 Te 127,60(3) 6 18 18 8 2 5p ⁴ теллур		53 I 126,90447(3) 7 18 18 8 2 5p ⁵ йод		54 Xe 131,29(2) 8 18 18 8 2 5p ⁶ ксенон					
W 74 183,84(1) 2 12 32 18 8 2 5d ⁴ 6s ² вольфрам		Re 75 186,207(1) 2 13 32 18 8 2 5d ⁵ 6s ² рений		Os 76 190,23(3) 2 14 32 18 8 2 5d ⁶ 6s ² осмий		Ir 77 192,217(3) 2 15 32 18 8 2 5d ⁷ 6s ² иридий		Pt 78 195,08(3) 1 17 32 18 8 2 5d ⁸ 6s ¹ платина	
84 Po 208,9824* 6 18 32 18 8 2 6p ⁴ полоний		85 At 209,9871* 7 18 32 18 8 2 6p ⁵ астат		86 Rn 222,0176* 8 18 32 18 8 2 6p ⁶ радон					
Sg 106 263,118 2 12 32 18 8 2 6d ⁴ 7s ² сиборгий		Bh 107 262,12 2 13 32 18 8 2 6d ⁵ 7s ² борий		Hs 108 [265] 2 14 32 18 8 2 6d ⁶ 7s ² хассий		Mt 109 [266] 2 15 32 18 8 2 6d ⁷ 7s ² мейтнерий			

U	92	Атомный номер
	238,0508*	Распределение электронов по застраиваемым и последующим застресненным уровням
	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	

Атомная масса
Распределение электронов по застраиваемым и последующим застресненным уровням

НОИДЫ

Tb 65 158,92534(3) 2 8 8 18 32 18 8 2 4f ⁹ 6s ² тербий	Dy 66 162,52(3) 2 8 8 18 32 18 8 2 4f ¹⁰ 6s ² диспрозий	Ho 67 164,93032(3) 2 8 8 18 32 18 8 2 4f ¹¹ 6s ² гольмий	Er 68 167,26(3) 2 8 8 18 32 18 8 2 4f ¹² 6s ² эрбий	Tm 69 168,9342 2 8 8 18 32 18 8 2 4f ¹³ 6s ² тулий	Yb 70 173,04(3) 2 8 8 18 32 18 8 2 4f ¹⁴ 6s ² иттербий	Lu 71 174,967(1) 2 9 8 18 32 18 8 2 5d ¹ 6s ² лютеций
---	--	---	--	---	---	--

НОИДЫ

Bk 97 247,0703* 2 26 9 18 32 18 8 2 5f ⁹ 6d ¹ 7s ² берклий	Cf 98 251,0796* 2 28 9 18 32 18 8 2 5f ¹⁰ 7s ² калифорний	Es 99 252,083 2 29 9 18 32 18 8 2 5f ¹¹ 7s ² эйнштейний	Fm 100 257,0951 2 30 9 18 32 18 8 2 5f ¹² 7s ² фермий	Md 101 258,1* 2 31 9 18 32 18 8 2 5f ¹³ 7s ² менделеев	No 102 259,101 2 32 9 18 32 18 8 2 5f ¹⁴ 7s ² нобелий	Lr 103 262,11 2 32 9 18 32 18 8 2 6d ¹ 7s ² лоуренсий
--	--	--	--	---	--	--

Относительные атомные массы приведены по данным IUPAC 1993 г. (В скобках указана точность последней значащей цифры).
Помеченные звездочкой атомные массы относятся к наиболее долгоживущему изотопу.

Приложение 4

Термодинамические характеристики некоторых веществ (при 298 К)

Вещество	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль·К)
Ag (к)	0,00	0,00	42,69
AgBr (к)	-99,16	-94,90	107,10
AgCl (к)	-127,07	-109,70	96,11
AgI (к)	-64,20	-66,30	144,20
Ag ₂ O (к)	-30,56	-10,82	121,81
AgO (к)	-44,60	-40,80	57,78
Al (к)	0,00	0,00	28,32
Al ₂ O ₃ (к, корунд)	-1676	-1580	50,94
Au (к)	0,00	0,00	47,65
AuCl ₃ (к)	-118,4	-48,53	146,40
Ba (к)	0,00	0,00	66,94
BaO (к)	-557,90	-528,40	70,29
BaCO ₃ (к)	-1202	-1139	112,10
BaSO ₄ (к)	-1352	-1465	131,80
Bi (к)	0,00	0,00	56,90
BiCl ₃ (к)	-379,10	-318,90	189,50
Br ₂ (ж)	0,00	0,00	152,30
Br ₂ (г)	30,92	3,14	245,35
C (алмаз)	1,83	2,85	2,38
C (графит)	0,00	0,00	5,74
CO (г)	-110,50	-137,14	197,54
CO ₂ (г)	-393,51	-394,38	213,68
COCl ₂ (г)	-219,50	-205,30	283,60
CCl ₄ (г)	-106,70	-63,95	309,70
CH ₄ (г)	-74,85	-50,79	186,19
C ₂ H ₂ (г)	226,75	209,20	200,80
C ₂ H ₄ (г)	52,28	68,11	219,40
C ₂ H ₆ (г)	-84,68	-32,89	229,50
C ₃ H ₆ (г)	20,42	62,70	226,90
C ₃ H ₈ (г)	-104,00	-23,49	269,90
C ₄ H ₈ (г)	-0,13	71,50	307,40
C ₄ H ₁₀ (г)	-124,70	-17,15	310,00
C ₆ H ₆ (г)	82,93	129,70	269,20
C ₆ H ₆ (ж)	49,00	124,50	172,80
CH ₃ OH (ж)	-238,60	-166,23	126,80
CH ₃ OH (г)	-201,20	-161,90	239,7
C ₂ H ₅ OH (г)	-235,30	-167,40	278,00
C ₂ H ₅ OH (ж)	-277,70	-174,76	160,70

Вещество	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль·К)
Ca (к)	0,00	0,00	41,42
CaCO ₃ (к)	-1207,10	-1128,76	92,88
CaCl ₂ (к)	-785,80	-750,20	113,80
CaO (к)	-635,50	-605,20	39,70
Ca(OH) ₂ (к)	-986,20	-898,50	83,4
CaSO ₄ (к)	-1424,00	-1318,30	106,70
CaSO ₃ ·2H ₂ O (к)	-1762,30	-1565,20	184,10
Cd (к)	0,00	0,00	51,76
CdO (к)	-256,10	-225,00	54,80
Cd(OH) ₂ (к)	-553,20	-470,20	95,40
Cl ₂ (г)	0,00	0,00	222,96
Cr (к)	0,00	0,00	23,76
Cr ₂ O ₃ (к)	-1141,00	-1058,00	81,10
CrO ₃ (к)	-594,50	-505,80	72,00
CuCl (к)	-133,60	-116,00	91,20
CaCO ₃ (к)	-172,40	-131,40	118,80
CuO (к)	-165,00	-127,00	42,64
CuS (к)	-48,50	-48,90	66,50
F ₂ (г)	0,00	0,00	202,90
Fe (к)	0,00	0,00	27,15
FeCO ₃ (к)	-747,70	-673,90	92,88
FeCl ₂ (к)	-341,00	-301,70	120,10
FeCl ₃ (к)	-390,80	-328,70	154,40
FeO (к)	-263,80	-244,3	58,79
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,16	-740,98	89,96
Fe ₃ O ₄ (к)	-1117,70	-1014,20	146,40
FeS (к)	-95,10	-97,60	67,40
H (г)	217,94	203,26	114,60
H ₂ (г)	0,00	0,00	130,58
HBr (г)	-35,98	-53,50	198,50
W (к)	0,00	0,00	33,50
WO ₃ (к)	-840,30	-763,40	83,30
Zn (к)	0,00	0,00	41,59
ZnO (к)	-349,00	-318,20	43,50
ZnCl ₂ (к)	-415,90	-369,20	108,40
ZnS (к)	-201,00	-239,80	57,70
ZnSO ₄ (к)	-978,20	-870,20	124,60
Zr (к)	0,00	0,00	38,40
ZrO ₂ (к)	-1762,30	-1565,20	184,1

Приложение 5

Стандартные потенциалы металлических и газовых электродов (при 298 K)

Электрод	Электродная реакция	E^0, B
Li^+ / Li	$Li^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Li$	-3,045
Rb^+ / Rb	$Rb^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Rb$	-2,925
K^+ / K	$K^+ + \bar{e} \rightleftharpoons K$	-2,925
Cs^+ / Cs	$Cs^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Cs$	-2,923
Ra^{2+} / Ra	$Ra^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Ra$	-2,916
Ba^{2+} / Ba	$Ba^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Ba$	-2,906
Ca^{2+} / Ca	$Ca^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Ca$	-2,866
Na^+ / Na	$Na^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Na$	-2,714
La^{3+} / La	$La^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons La$	-2,522
Mg^{2+} / Mg	$Mg^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Mg$	-2,363
Be^{2+} / Be	$Be^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Be$	-1,847
Al^{3+} / Al	$Al^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons Al$	-1,662
Ti^{2+} / Ti	$Ti^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Ti$	-1,628
V^{2+} / V	$V^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons V$	-1,186
Mn^{2+} / Mn	$Mn^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Mn$	-1,180
Cr^{2+} / Cr	$Cr^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cr$	-0,913
Zn^{2+} / Zn	$Zn^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Zn$	-0,763
Cr^{3+} / Cr	$Cr^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons Cr$	-0,774
Fe^{2+} / Fe	$Fe^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Fe$	-0,440
Cd^{2+} / Cd	$Cd^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cd$	-0,403
Co^{2+} / Co	$Co^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Co$	-0,277
Ni^{2+} / Ni	$Ni^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Ni$	-0,250
Sn^{2+} / Sn	$Sn^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Sn$	-0,136
Pb^{2+} / Pb	$Pb^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Pb$	-0,126
Fe^{3+} / Fe	$Fe^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons Fe$	-0,036
$2H^+ / H_2$	$H^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2$	0,000
Ge^{2+} / Ge	$Ge^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Ge$	+0,010
Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cu$	+0,337
O_2 / OH^-	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2OH^-$	+0,401
Cu^+ / Cu	$Cu^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Cu$	+0,521
Ag^+ / Ag	$Ag^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Ag$	+0,799
Hg^{2+} / Hg	$Hg^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Hg$	+0,854
Pd^{2+} / Pd	$Pd^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Pd$	+0,987
Br_2 / Br^-	$\frac{1}{2}Br_2 + \bar{e} \rightleftharpoons Br^-$	+1,065
Pt^{2+} / Pt	$Pt^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Pt$	+1,200
O_2 / H_2O	$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,229
Cl_2 / Cl^-	$\frac{1}{2}Cl_2 + \bar{e} \rightleftharpoons Cl^-$	+1,359

Электрод	Электродная реакция	E^0, B
Au^{3+} / Au	$Au^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons Au$	+1,498
Au^+ / Au	$Au^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Au$	+1,691
H_2 / H^+	$\frac{1}{2}H_2 + \bar{e} \rightleftharpoons H^+$	+2,200
F_2 / F^-	$\frac{1}{2}F_2 + \bar{e} \rightleftharpoons F^-$	+2,866

Приложение 6

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, В (при 298 К).

Электродная реакция	E^0, B
$Cr^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,408
$In^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons In^{2+}$	-0,400
$Ti^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons Ti^{2+}$	-0,368
$V^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons V^{2+}$	-0,256
$Sn^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,150
$Cu^{2+} + \bar{e} \rightleftharpoons Cu^+$	+0,153
$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons H_2S(p) + 4H_2O$	+0,303
$[Fe(CN)_6]^{3-} + \bar{e} \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,360
$I_3^- + 2\bar{e} \rightleftharpoons 3I^-$	+0,536
$Fe^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,770
$HNO_3(p) + 9H^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O$	+0,920
$2Hg^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0,920
$NO_3^- + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons NO_2^- + H_2O$	+0,940
$ClO_4^- = 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons ClO_3^- = H_2O$	+1,940
$Tl^{3+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Tl^+$	+1,250
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,330
$PbO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,510
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	+1,685
$H_2O_2(p) + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,776
$Co^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1,810
$S_2O_8^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+2,010

Приложение 7

Потенциалы разложения некоторых веществ в водных растворах

Вещество	$E_{\text{разл.}}$, В	Вещество	$E_{\text{разл.}}$, В
Na_2SO_4	2,21	HCl	1,31
$ZnSO_4$	2,35	HBr	0,94
$NiSO_4$	2,04	HJ	0,52
$CdSO_4$	2,03	HNO_3	1,69
$CoSO_4$	1,92	H_2SO_4	1,67
$NiCl_2$	1,85	$NaOH$	1,69
$NaNO_3$	2,15	KOH	1,67
$AgNO_3$	0,70	NH_4OH	1,74

Приложение 8

Степени диссоциации некоторых электролитов в 0,1 Н растворах при 18°C. Для сильных электролитов приведены их кажущиеся степени диссоциации. Числа для многоосновных кислот относятся к первой ступени диссоциации.

Кислота	Степень диссоциации, %	Основание. Соль.	Степень диссоциации, %
HNO_3	92	KON	89
HCl	91	$NaOH$	84
HBr	90	$Ba(OH)_2$	80
HI	90	$Ca(OH)_2$	78
H_2SO_4	58	NH_4OH	1,3
H_3PO_4	36	$K^+A^-(NaCl)$	83
H_2SO_3	20	$K^+_2A^{2-}(Na_2SO_4)$	75
CH_3COOH	1,3	$K^{2+}A_2^-(BaCl_2)$	75
H_2CO_3	0,17	$K^+_3A^{3-}(Na_3PO_4)$	65
H_2S	0,07	$K^{3+}A_3^-(AlCl_3)$	65
H_2BO_3	0,01	$K^{2+}A^{2-}(CuSO_4)$	40
HCN	0,007		

Приложение 9

Криоскопические константы

Вода	1,86°C	Бензол	5,1°C
Уксусная кислота	3,9°C	Нафталин	6,9°C

Эбулиоскопические константы

Вода	0,52°C	Бензол	2,57°C
Эфир	~2°C	Хлороформ	3,88°C

Приложение 10

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах при 25°C

Электролит	Формула	K
Азотистая кислота	HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$
Аммония гидроксид	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Борная кислота	H_3BO_3	(I) $5,8 \cdot 10^{-10}$
Бромноватистая кислота	$HBrO$	$2,1 \cdot 10^{-9}$
Иодноватая кислота	HIO_3	$1,7 \cdot 10^{-1}$
Иодноватистая кислота	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$
Кремниевая кислота	H_2SiO_3	(I) $2,2 \cdot 10^{-10}$ (II) $1,6 \cdot 10^{-12}$
Муравьиная кислота	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Мышьяковистая кислота	H_3AsO_3	(I) $5,1 \cdot 10^{-10}$
Роданистоводородная кислота	$HCNS$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Серная кислота	H_2SO_4	(II) $1,2 \cdot 10^{-2}$
Сернистая кислота	H_2SO_3	(I) $1,6 \cdot 10^{-2}$ (II) $6,3 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная кислота	H_2S	(I) $6 \cdot 10^{-8}$ (II) $1 \cdot 10^{-14}$
Угольная кислота	H_2CO_3	(I) $4,5 \cdot 10^{-7}$ (II) $4,7 \cdot 10^{-11}$
Уксусная кислота	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Фосфористая кислота	H_3PO_3	(I) $1,6 \cdot 10^{-3}$ (II) $6,3 \cdot 10^{-7}$
Фосфорная кислота	H_3PO_4	(I) $7,1 \cdot 10^{-3}$ (II) $6,3 \cdot 10^{-8}$ (III) $1,3 \cdot 10^{-12}$
Фтороводородная кислота	HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$
Хлорноватистая кислота	$HOCl$	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Циановодородная кислота	HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$
Щавелевая кислота	$H_2C_2O_4$	(I) $5,4 \cdot 10^{-2}$ (II) $5,5 \cdot 10^{-5}$

