

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

И.Б. Бутылина, С.И. Полушкина

**ХИМИЯ.
СБОРНИК ЗАДАЧ**

Рекомендовано Учебно-методическим объединением высших учебных заведений Республики Беларусь по образованию в области сельского хозяйства в качестве пособия для студентов высших учебных заведений группы специальностей 74 06 Агроинженерия

Минск
БГАТУ
2009

УДК 54(07)
ББК 24я7
Х 46

Рецензенты:
кафедра биохимии и биофизики
Международного государственного экологического
университета им. А.Д. Сахарова;

канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией
физико-химических технологий
ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» *В.П. Новиков*

Бутылина, И.Б.
Х 46 **Химия.** Сборник задач: пособие / И.Б. Бутылина,
С.И. Полушкина. – Минск : БГАТУ, 2009. – 172 с.
ISBN 978-985-519-118-7.

Издание включает задачи по всем темам дисциплины «Химия». Состоит из 2-х частей. Первая часть содержит задачи, имеющие различные уровни сложности и позволяющие определить подготовку студента по темам лабораторных работ. Во второй части представлены задачи для контроля самостоятельной работы студента.

Предназначено для группы специальностей по направлению образования 74 06 Агроинженерия.

УДК 54(07)
ББК 24я7

ISBN 978-985-519-118-7

© БГАТУ, 2009

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	6
ЧАСТЬ 1. ЗАДАЧИ ПРЕДЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ.....	7
К лабораторной работе «Свойства железа и алюминия»	
Задачи I-го уровня.....	7
Задачи II-го уровня.....	8
К лабораторной работе «Комплексные соединения»	
Задачи I-го уровня.....	9
Задачи II-го уровня.....	10
К лабораторной работе «Способы выражения состава растворов»	
Задачи I-го уровня.....	10
Задачи II-го уровня.....	11
К лабораторной работе «Определение жесткости воды»	
Задачи I-го уровня.....	12
Задачи II-го уровня.....	13
К лабораторной работе «Гидролиз солей»	
Задачи I-го уровня.....	13
Задачи II-го уровня.....	14
К лабораторной работе «Химическая кинетика и равновесие»	
Задачи I-го уровня.....	15
Задачи II-го уровня.....	16
К лабораторной работе «Окислительно-восстановительные реакции»	
Задачи I-го уровня.....	17
Задачи II-го уровня.....	17
К лабораторной работе «Гальванические элементы»	
Задачи I-го уровня.....	18
Задачи II-го уровня.....	20
К лабораторной работе «Коррозия металлов»	
Задачи I-го уровня.....	21
Задачи II-го уровня.....	22
К лабораторной работе «Электролиз растворов солей»	
Задачи I-го уровня.....	23
Задачи II-го уровня.....	24

ЧАСТЬ 2. КОНТРОЛЬНЫЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДА- НИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ ОЧНОЙ И ЗАОЧНОЙ ФОРМ ОБУЧЕНИЯ.....	26
I. Строение атома и систематика химических элементов. Периодический закон и периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева.....	26
Типовые задачи и их решение.....	26
Контрольные задания.....	33
II. Химическая связь и строение молекул. Межмолекуляр- ные взаимодействия. Агрегатные состояния вещества	38
Типовые задачи и их решение.....	38
Контрольные задания.....	45
III. Энергетика химических процессов.....	48
Типовые задачи и их решение.....	48
Контрольные задания.....	53
IV. Химическая кинетика и равновесие в гомогенных и гетерогенных системах.....	57
Типовые задачи и их решение.....	57
IV. 1. Зависимость скорости химической реакции от температуры.....	64
Контрольные задания.....	64
IV. 2. Зависимость скорости химической реакции от концентрации.....	66
Контрольные задания.....	66
IV. 3. Химическое равновесие в гомо- и гетероген- ных реакциях.....	70
Контрольные задания.....	70
V. Растворы.....	75
V. 1. Способы выражения концентрации раствора..	75
Типовые задачи и их решение.....	75
Контрольные задачи.....	82
V. 2. Растворы неэлектролитов и их свойства.....	85
Типовые задачи и их решение.....	85
Контрольные задания.....	88
V. 3. Растворы электролитов и их свойства.....	91
Типовые задачи и их решение.....	91
Контрольные задания.....	97
V. 4. Водородный показатель. Гидролиз солей.....	100

Типовые задачи и их решение.....	102
Контрольные задания.....	110
VI. Основы электрохимии.....	112
VI. 1. Окислительно-восстановительные реакции	112
Типовые задачи и их решение.....	113
Контрольные задания.....	116
VI. 2. Электродные потенциалы, электродвижущие силы. Химические источники тока....	119
Типовые задачи и их решение.....	119
Контрольные задания.....	123
VI. 3. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты металлов от коррозии.....	129
Типовые задачи и их решение.....	130
Контрольные задания.....	134
VI. 4. Электролиз.....	140
Типовые задачи и их решение.....	141
Контрольные задания.....	146
VII. Органические соединения. Органические полимерные материалы	150
Типовые задачи и их решение.....	150
Контрольные задания	154
ЛИТЕРАТУРА.....	157
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	158

Сборник задач составлен в соответствии с учебной программой по дисциплине «Химия» для группы специальностей по направлению образования 74 06 Агроинженерия. Задачи сборника предназначены для активизации подготовки студентов к лабораторным работам и усвоения теоретического материала, а также развития у них общей организации учебного труда, навыков самостоятельной работы, творческой инициативы и логического мышления.

Необходимость издания данного пособия обусловлена тем, что отсутствуют сборники задач, учитывающие специфику технического вуза сельскохозяйственного профиля, современный программный материал, а также обучение по модульной технологии.

Сборник включает многочисленный дидактический материал по химии, являющийся результатом совершенствования и адаптации задач к техническому вузу сельскохозяйственного профиля, и представляет собой результат многолетней учебно-методической и научно-методической работы преподавателей кафедры химии.

Данное пособие состоит из двух частей и приложения.

В первой части представлены задачи, позволяющие определить подготовку студентов по темам лабораторных работ (текущий контроль). Задачи имеют различные I – репродуктивный и II – продуктивный уровни сложности (дифференциация в соответствии с уровнем обучения). **Во второй части** сборника представлены задачи для контроля самостоятельной работы студента, которые ориентированы на выявление уровня и объема усвоения студентами учебного материала, что позволяет определить его подготовленность к сдаче модуля (рубежный контроль). Модульно-рейтинговая система обучения ставит студентов перед необходимостью регулярно учебной работы. В помощь студенту сборник содержит решения типовых задач.

В сборнике даны современные термины, условные обозначения и единицы измерения, применяемые в Международной системе единиц.

В приложении приведено содержание учебной программы по дисциплине «Химия».

ЧАСТЬ 1

ЗАДАЧИ ПРЕДЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ

К лабораторной работе «Свойства железа и алюминия»

Задачи I-го уровня

1. Записать электронную формулу атома железа и объяснить, исходя из электронного строения, принадлежность железа к четвертому периоду, восьмой группе, побочной подгруппе, d-электронному семейству. Записать электронную схему атома железа в нормальном и возбужденном состояниях. Почему железо не образует соединений со степенью окисления +8?

2. Записать электронную формулу атома алюминия и объяснить, исходя из электронного строения, принадлежность алюминия к третьему периоду, третьей группе, главной подгруппе, p-электронному семейству. Записать электронную схему атома алюминия в нормальном и возбужденном состояниях. Какой тип гибридизации характерен для атома алюминия?

3. При каких условиях реагируют с водой железо и алюминий? Какой металл реагирует активнее? Запишите уравнения химического взаимодействия этих металлов с водой.

4. Какой тип связи характерен для металлических железа и алюминия? Объясните механизм образования данной связи. Какие физические свойства обусловлены данным типом химической связи?

5. Способны ли алюминий и железо к комплексообразованию? В качестве чего выступают ионы этих металлов при образовании комплексного иона? Какой тип взаимодействия проявляется при образовании комплексного иона?

6. Сравните взаимодействие железа и алюминия с концентрированной азотной кислотой. Можно ли перевозить холодную концентрированную азотную кислоту в железной (стальной) или алюминиевой таре? Запишите уравнения реакций взаимодействия концентрированной азотной кислоты при нагревании с: а) алюминием и б) железом.

7. Запишите уравнения реакций взаимодействия железа с азотной кислотой различной концентрации.

8. Можно ли перевозить концентрированную холодную серную кислоту в железной (стальной) или алюминиевой таре? Запишите уравнения реакций взаимодействия серной концентрированной кислоты при нагревании с железом и алюминием.

9. Сравните действие концентрированной серной кислоты при нагревании на железо и алюминий. Запишите соответствующие уравнения реакций. Более сильно на алюминий действуют: а) концентрированная серная кислота при нагревании или б) разбавленная соляная кислота?

10. Запишите уравнения взаимодействия железа и алюминия с разбавленными соляной и серной кислотами. Сравните: какие продукты реакций образуются при взаимодействии этих металлов с разбавленной и концентрированной (при нагревании) серной кислотой?

11. Обладают ли железо, алюминий и их соединения амфотерными свойствами? Поясните, написав соответствующие уравнения реакций для алюминия.

12. Запишите уравнения реакций получения гидроксидов алюминия и железа (со степенью окисления +2 и +3). Можно ли получить гидроксид алюминия при взаимодействии алюминия с водным раствором гидроксида калия – КОН? Запишите данную реакцию.

13. Как можно получить соль метаалюминиевой – HAlO_2 (алюминаты) и железистой – HFeO_2 (ферриты) кислот? Какими ценными свойствами обладают ферриты?

14. Какую наивысшую степень окисления проявляет железо? Запишите уравнение реакции получения соединения, в котором железо проявляет наивысшую степень окисления. Как называются соли железа (VI)?

15. Что такое алюминотермия и для чего ее применяют? Запишите соответствующие уравнения реакций.

Задачи II-го уровня

1. Сравните процессы получения алюминия и железа и объясните их. На чем основано получение сплавов железа?

2. Запишите реакции взаимодействия железа с галогеном, например, хлором и концентрированной хлороводородной кислотой. Сравните эти реакции.

3. Алюминий и железо способны к комплексообразованию. Определите заряды комплексных ионов, степени окисления комплек-

сообразователей; укажите лиганды и координационное число в соединениях: $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Назовите приведенные комплексные соединения и укажите, имеющиеся в них типы связей.

4. Запишите реакции взаимодействия железа с разбавленной и концентрированной (при нагревании) серной кислотой.

5. Какой концентрации азотную кислоту можно перевозить в железной (стальной) таре? Запишите реакции взаимодействия железа с холодной, сильно разбавленной и концентрированной азотной кислотой ($\omega = 60\%$).

6. Запишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность алюминия и его соединений. Приведите соединения железа, обладающие амфотерными свойствами?

7. Запишите уравнения реакции взаимодействия алюминия со щелочью: а) в растворе, б) при сплавлении. Взаимодействует ли железо со щелочью? Запишите соответствующие реакции.

К лабораторной работе «Комплексные соединения»

Задачи I-го уровня

Определите: комплексообразователь, его степень окисления и координационное число в комплексном соединении:

1. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
2. $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$.
3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$.
4. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.
5. $[\text{Au}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.
6. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$.
7. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{Br}_2$.
8. $[\text{Au}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.
9. $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$.
10. $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$.
11. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$.
12. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{PO}_4]$.
13. $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.
14. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$.
15. $\text{K}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$.

Задачи II-го уровня

Записать реакции диссоциации комплексного соединения и комплексного иона. Указать: сильным или слабым электролитом является комплексное соединение и комплексный ион.

1. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{Br}_2$.
2. $[\text{Au}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.
3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$.
4. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{PO}_4]$.
5. $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.
6. $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$.
7. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

К лабораторной работе «Способы выражения состава раствора»

Задачи I-го уровня

1. Какая масса нитрата алюминия – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ содержится в 400 см^3 раствора концентрацией раствора $C_3 = 0,2$ моль/л?
2. Какая масса хлорида кальция потребуется для приготовления 500 см^3 раствора с массовой долей ω (CaCl_2), равной 25% и плотностью ($\rho_{\text{р-ра}}$), равной $1,23\text{ г/см}^3$?
3. Определить молярную концентрацию C (Na_2SO_4), если в 600 см^3 раствора содержится 60 г сульфата натрия.
4. Определить молярную концентрацию C (NaOH), если в 200 см^3 раствора содержится 8 г NaOH .
5. Определить молярную долю растворенного вещества, если массовая доля хлорида натрия ω (NaCl) в растворе составляет 40% .
6. Какова моляльность (C_m) этиленгликоля, если в 800 г раствора содержится 200 см^3 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, плотность которого равна $1,2\text{ г/см}^3$?
7. Какую массу гидрокарбоната натрия NaHCO_3 необходимо взять для приготовления 500 см^3 раствора с массовой долей ω (NaHCO_3), равной 36% и плотностью ($\rho_{\text{р-ра}}$), равной $1,15\text{ г/см}^3$?
8. Какую массу сульфата железа (II) необходимо взять для приготовления 700 см^3 раствора с молярной концентрацией эквивалента (C_3) FeSO_4 в растворе, равной $0,1$ моль/л, плотность раствора равна 1 г/см^3 ?
9. Определить молярную концентрацию эквивалента (C_3) карбоната натрия, если в 800 см^3 раствора содержится $26,5\text{ г}$ Na_2CO_3 .

10. Моляльность (C_m) раствора нитрата калия равна 0,5 моль/кг H_2O . Определить массу KNO_3 в 200 см³ воды.

11. Какую массу нитрата натрия необходимо взять для приготовления одного литра раствора с массовой долей ω ($NaNO_3$), равной 35 % и плотностью ($\rho_{p-ра}$), равной 1,27 г/см³?

12. Какая масса азотной кислоты содержится в одном литре раствора с массовой долей ω (HNO_3), равной 30 % и плотностью ($\rho_{p-ра}$), равной 1,18 г/см³?

13. Определить моляльность (C_m) раствора нитрата аммония, если в 500 г раствора содержится 160 г NH_4NO_3 .

14. Какая масса этанола содержится в 1000 см³ раствора с массовой долей ω (C_2H_5OH), равной 40 % и плотностью ($\rho_{p-ра}$), равной 0,94 г/см³?

15. Определить молярную долю растворенного вещества в растворе уксусной кислоты с массовой долей ω (CH_3COOH), равной 60 %.

Задачи II-го уровня

1. Плотность раствора серной кислоты ($\rho_{p-ра}$) с массовой долей ω (H_2SO_4), равной 36 %, составляет 1,27 г/см³ (электролит для свинцового аккумулятора). Определить концентрации: а) молярную (C); б) молярную эквивалента (C_3); в) моляльность (C_m) раствора.

2. Какой объем концентрированной серной кислоты с массовой долей ω (H_2SO_4) = 94 % и плотностью ($\rho_{p-ра}$), равной 1,83 г/см³ нужно взять для приготовления 1-го литра раствора $C_3 = 0,5$ моль/л?

3. В 600 см³ воды растворено 50 г гидроксида натрия. Плотность полученного раствора ($\rho_{p-ра}$) равна 1,074 г/см³. Определить: а) молярную долю $NaOH$; б) молярную концентрацию (C); в) массовую долю ω ($NaOH$) в полученном растворе.

4. Образец технического карбоната калия содержит (ω) 85 % K_2CO_3 . Сколько граммов этого образца надо взять для приготовления 200 см³ раствора $C_3 = 0,5$ моль/л карбоната калия?

5. В 5-ти литрах раствора содержится 196 г ортофосфорной кислоты. Определить концентрации: а) молярную (C); б) молярную эквивалента (C_3) раствора H_3PO_4 .

6. Какой объем раствора гидроксида натрия концентрацией $C_3 = 0,15$ моль/л потребуется для нейтрализации 20 см³ раствора соляной кислоты с массовой долей ω (HCl) = 5 % и плотностью ($\rho_{p-ра}$), равной 1,024 г/см³?

7. Сколько граммов $Ca(OH)_2$ содержится в 250 см³ раствора, если на нейтрализацию 50 см³ этого раствора потребовалось 18 см³ (C_3) 0,25 н. раствора соляной кислоты?

К лабораторной работе «Определение жесткости воды»

Задачи I-го уровня

1. Вычислить карбонатную жесткость воды, если 1 литр ее содержит 0,486 г гидрокарбоната кальция – $Ca(HCO_3)_2$ и 0,264 г гидрокарбоната магния – $Mg(HCO_3)_2$.

2. Определить массу сульфата кальция – $CaSO_4$ в 400 см³ воды, если жесткость, обусловленная этой солью, равна 4 ммоль/л.

3. Вычислить общую жесткость воды, если в 10 литрах воды содержится 1,42 г ионов кальция Ca^{2+} и 0,24 г ионов магния Mg^{2+} .

4. Какую массу гидроксида кальция – $Ca(OH)_2$ надо взять, чтобы умягчить 100 литров воды, карбонатная жесткость которой равна 3,8 ммоль/л?

5. Определить массу хлорида магния – $MgCl_2$ в 500 см³ воды, если жесткость, обусловленная этой солью, равна 4,2 ммоль/л.

6. Какую массу ортофосфата натрия – Na_3PO_4 надо взять, чтобы умягчить 1 м³ воды, некарбонатная жесткость которой равна 3,6 ммоль/л?

7. Чему равна карбонатная жесткость воды, 1 литр которой содержит 0,842 г гидрокарбоната кальция – $Ca(HCO_3)_2$?

8. Какую массу карбоната натрия – Na_2CO_3 надо взять, чтобы умягчить 20 литров воды, некарбонатная жесткость которой равна 7,53 ммоль/л и обусловлена наличием хлорида кальция – $CaCl_2$?

9. Определить массу хлорида кальция – $CaCl_2$ в 600 см³ воды, если жесткость, обусловленная этой солью, равна 8,64 ммоль/л.

10. Вычислить карбонатную жесткость воды, если 1 литр ее содержит 0,642 г гидрокарбоната кальция – $Ca(HCO_3)_2$ и 0,388 г гидрокарбоната магния – $Mg(HCO_3)_2$.

11. Какую массу ортофосфата натрия – Na_3PO_4 надо взять, чтобы умягчить 10 м³ воды, некарбонатная жесткость которой равна 4,2 ммоль/л?

12. Чему равна некарбонатная жесткость воды, 1 литр которой содержит 1,246 г хлорида кальция – $CaCl_2$?

13. Определить массу хлорида кальция – $CaCl_2$ в 500 см³ воды, если жесткость, обусловленная этой солью, равна 6,8 ммоль/л.

14. Вычислить некарбонатную жесткость воды, если 1 литр ее содержит 0,342 г хлорида кальция – CaCl_2 и 0,528 г хлорида магния – MgCl_2 .

15. Вычислить карбонатную жесткость воды, если 500 см³ ее содержит 0,142 г гидрокарбоната магния – $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 0,278 г гидрокарбоната кальция – $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Задачи II-го уровня

1. На титрование 100 см³ воды, содержащей гидрокарбонат кальция – $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, ушло 40 см³ раствора соляной кислоты концентрацией $C_3 = 0,15$ моль/л. Рассчитать жесткость и определить массу соли, содержащейся в 50 литрах этой воды.

2. При кипячении 4 литров воды, содержащей только гидрокарбонат кальция – $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, образовался осадок массой 42 мг. Определить жесткость воды и массу соли в 0,2 м³ этой воды.

3. Для устранения общей жесткости к 80 литрам воды добавили 20 г гидроксида кальция – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 15 г ортофосфата натрия – Na_3PO_4 . Рассчитать общую жесткость воды.

4. При кипячении 6 литров воды, содержащей только гидрокарбонат магния – $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, образовался осадок массой 78 мг. Определить жесткость воды и массу соли в 0,5 м³ этой воды.

5. На титрование 100 см³ воды, содержащей гидрокарбонат магния – $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, ушло 25 см³ раствора HCl концентрацией $C_3 = 0,1$ моль/л. Рассчитать жесткость воды и определить массу соли, содержащейся в 0,4 м³ этой воды.

К лабораторной работе «Гидролиз солей»

Задачи I-го уровня

Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей (по I-ой ступени) и указать реакцию среды (pH) их водных растворов:

- а) фосфата натрия – Na_3PO_4 ; б) хлорида цинка – ZnCl_2 .
- а) сульфита калия – K_2SO_3 ; б) нитрата висмута – $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.
- а) сульфата алюминия – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; б) сульфида натрия – Na_2S .
- а) хлорида железа (III) – FeCl_3 ; б) нитрита натрия – NaNO_2 .
- а) карбоната лития – Li_2CO_3 ; б) хлорида аммония – NH_4Cl .

6. а) ацетата натрия – CH_3COONa ; б) сульфата марганца – MnSO_4 .

7. а) сульфата хрома (III) – $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; б) нитрата свинца – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

8. а) сульфата аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; б) цианида кальция – $\text{Ca}(\text{CN})_2$.

9. а) хлорида олова – SnCl_2 ; б) сульфида бария – BaS .

10. а) нитрата аммония – NH_4NO_3 ; б) сульфита лития – Li_2SO_3 .

Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей по I ступени, имеющих кислую реакцию среды ($pH < 7$):

11. Na_3PO_4 , ZnCl_2 , K_2SO_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

12. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2S , FeCl_3 , NaNO_2 .

13. Li_2CO_3 , NH_4Cl , CH_3COONa , MnSO_4 .

Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей по I ступени, имеющих щелочную реакцию среды ($pH > 7$):

14. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Ca}(\text{CN})_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, Li_2SO_3 .

15. Na_3PO_4 , ZnCl_2 , BaS , BiBr_3 .

Задачи II-го уровня

1. Что произойдет при смешивании растворов цианида натрия – NaCN и хлорида аммония – NH_4Cl ? Написать уравнение совместного гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной формах. Указать реакцию среды (pH) полученного раствора, если константы протолиза слабых электролитов равны:

$$K_{\text{KHCN}} = 7,2 \cdot 10^{-10}; K_{\text{oNH}_4\text{OH}} = 2 \cdot 10^{-5}.$$

2. Почему в водных растворах хлорид железа (II) – FeCl_2 и сульфит натрия – Na_2SO_3 взаимно усиливают гидролиз? Написать уравнения гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной формах. Указать реакцию среды (pH) полученного раствора, если константы протолиза слабых электролитов равны:

$$K_{\text{K}_2\text{H}_2\text{SO}_3} = 6 \cdot 10^{-8}; K_{\text{O}_2\text{Fe}(\text{OH})_2} = 1,3 \cdot 10^{-4}.$$

3. Составить уравнения гидролиза раствора NH_4Cl в ионно-молекулярной и молекулярной формах. Вычислить константу, степень и pH гидролиза в 0,01 М растворе соли. $K_{\text{oNH}_4\text{OH}} = 2 \cdot 10^{-5}$.

4. Составить уравнения гидролиза (по I ступени) раствора K_2SO_3 в ионно-молекулярной и молекулярной формах. Вычислить кон-

станту, степень и pH гидролиза в 0,01 М растворе соли, если $K_{K_1 \text{ H}_2\text{SO}_3} = 2 \cdot 10^{-2}$.

5. Какая из двух солей NaNO_2 или NaF при равных условиях ($C = 0,1$ моль/л) в большей степени подвергается гидролизу? Ответ мотивировать расчетом степени гидролиза обеих солей. Составить ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей, если $K_{K \text{ HF}} = 6,6 \cdot 10^{-4}$; $K_{K \text{ HNO}_2} = 4 \cdot 10^{-4}$.

6. Рассчитать при температуре 25°C константу, степень и pH гидролиза хлорида аммония – NH_4Cl в 1 М растворе, используя значения термодинамических величин реакции гидролиза. Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этой соли, если $\Delta H^\circ(298) = 176,2$ кДж; $\Delta S^\circ(298) = 283,6$ Дж/К.

К лабораторной работе «Химическая кинетика и равновесие»

Задачи I-го уровня

1. Скорость химической реакции составляет 0,2 моль/(л·ч) при 40°C . Какова она при 100°C , если температурный коэффициент скорости реакции равен 2?

2. Реакция при 50°C заканчивается за 2 мин 15 с. Через какой отрезок времени закончится эта реакция при 70°C , если температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

3. Во сколько раз уменьшится скорость химической реакции, если температуру газовой смеси понизить от 140 до 110°C ? Температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

4. Температурный коэффициент скорости реакции для химической реакции равен 2. При 0°C скорость данной реакции составляет 0,04 моль/(л·ч). Какова скорость этой реакции при 20°C ?

5. На сколько градусов следует изменить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 81 раз? Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

6. При 40°C химическая реакция протекает за 4 минуты. Сколько времени потребуется для этой реакции при 80°C ? Температурный коэффициент скорости реакции равен 2.

7. Написать выражение скорости реакции: $\text{PbO}_{2(\text{тв.})} + 2\text{H}_{2(\text{г.})} = \text{Pb}_{(\text{тв.})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж.})}$ согласно закону действия масс. Как изменится скорость реакции, если увеличить концентрацию водорода в 4 раза?

8. Написать выражение скорости реакции: $\text{CO}_{(\text{г.})} + 2\text{H}_{2(\text{г.})} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж.})}$ согласно закону действия масс. Рассчитать, как изменится скорость этой реакции, если увеличить давление в системе в 2 раза?

9. Написать выражение скорости реакции: $2\text{NO}_{(\text{г.})} + \text{Cl}_{2(\text{г.})} = 2\text{NOCl}_{(\text{г.})}$ согласно закону действия масс. Рассчитать, во сколько раз следует увеличить концентрацию NO при неизменной концентрации хлора, чтобы скорость реакции возросла в 16 раз?

10. Как изменится скорость химической реакции: $2\text{Fe}_{(\text{тв.})} + 3\text{Cl}_{2(\text{г.})} = 2\text{FeCl}_{3(\text{тв.})}$, если концентрации исходных веществ увеличить в 3 раза?

11. Для обратимой реакции: $2\text{SO}_{2(\text{г.})} + \text{O}_{2(\text{г.})} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(\text{г.})}$; $\Delta H^\circ = -284,2$ кДж, выразить константу равновесия (K_c). Определить, как повлияет на смещение равновесия увеличение температуры?

12. Для обратимой реакции: $2\text{NO}_{(\text{г.})} + \text{O}_{2(\text{г.})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{г.})}$ выразить константу равновесия (K_c). Определить, как повлияет на смещение равновесия увеличение давления?

13. Для обратимой реакции: $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{тв.})} + 3\text{H}_{2(\text{г.})} \leftrightarrow 2\text{Fe}_{(\text{кр.})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{п.})}$ выразить константу равновесия (K_c). Определить, как повлияет на смещение равновесия увеличение давления?

14. Для обратимой реакции: $\text{C}_{(\text{тв.})} + 2\text{H}_{2(\text{г.})} \leftrightarrow \text{CH}_{4(\text{г.})}$ выразить константу равновесия (K_c). Определить, как повлияет на смещение равновесия увеличение давления?

15. Как повлияет уменьшение давления на смещение равновесия в системе: $\text{SO}_{2(\text{г.})} + \text{Cl}_{2(\text{г.})} \leftrightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{г.})}$? Выразить константу равновесия (K_c) для данной обратимой реакции.

Задачи II-го уровня

1. Написать выражение скорости реакции: $2\text{H}_2\text{S}_{(\text{г.})} + \text{O}_{2(\text{г.})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{п.})} + \text{S}_{(\text{тв.})}$ согласно закону действия масс. Рассчитать, как изменится скорость реакции, если: а) увеличить концентрацию сероводорода в 3 раза; б) повысить давление в системе в 2 раза?

2. Написать выражение скорости реакции: $\text{SO}_{2(\text{г.})} + 2\text{H}_{2(\text{г.})} = \text{S}_{(\text{тв.})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{п.})}$ согласно закону действия масс. Рассчитать, как изменится скорость реакции, если: а) увеличить концентрацию SO_2 в 5 раз; б) увеличить концентрацию H_2 в 4 раза, в) понизить давление в системе в 3 раза?

3. Рассчитать скорости прямой и обратной реакций в равновесной системе: $\text{N}_{2(\text{г.})} + 3\text{H}_{2(\text{г.})} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{г.})}$ при увеличении давления в ней в 3 раза. В какую сторону сместится равновесие? Выразить

константу равновесия (K_c) этой реакции и указать ее физический смысл.

4. При некоторой температуре равновесие в системе: $2\text{SO}_{2(\text{г.})} + \text{O}_{2(\text{г.})} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(\text{г.})}$ наступило при следующих концентрациях (моль/л): $[\text{SO}_2] = 0,04$; $[\text{O}_2] = 0,02$; $[\text{SO}_3] = 0,06$. Вычислить константу равновесия (K_c) и исходные концентрации оксида серы (IV) и кислорода.

5. Исходные концентрации оксида азота (II) и хлора в равновесной системе: $2\text{NO}_{(\text{г.})} + \text{Cl}_{2(\text{г.})} \leftrightarrow 2\text{NOCl}_{(\text{г.})}$ составили 0,5 и 0,2 моль/л соответственно. Вычислить константу равновесия (K_c), если, к моменту наступления равновесия прореагировало 20 % оксида азота (II).

К лабораторной работе

«Окислительно-восстановительные реакции» (ОВР)

Задачи I-го уровня

Используя метод электронного баланса, расставить коэффициенты в ОВР. Определить окислитель и восстановитель:

- $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
- $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$.
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{HCl} \rightarrow \text{I}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$.
- $\text{Cu} + \text{HNO}_{3(\text{разб.})} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.
- $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{S} + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$.
- $\text{KBr} + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{FeCl}_2 + \text{KCl}$.
- $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}$.
- $\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$.
- $\text{Pb} + \text{HNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
- $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$.
- $\text{S} + \text{HNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
- $\text{P} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
- $\text{KCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KBr} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$.
- $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
- $\text{NaNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Задачи II-ого уровня

- Определить схемы процессов окисления, используя электронные уравнения: а) $\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$; б) $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_3^-$, в) $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2$; г) $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$.

2. Определить схемы процессов восстановления, используя электронные уравнения: а) $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{OH}^-$;

в) $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{OH}^-$; г) $\text{AlO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$.

3. Указать схемы ОВР, в которых вода является окислителем:

а) $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$; б) $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}$;

в) $\text{K} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KOH} + \text{H}_2$; г) $\text{KH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KOH} + \text{H}_2$.

Подтвердить, используя электронные уравнения.

4. Расставить коэффициенты в реакции. Указать окислитель и восстановитель. Рассчитать $\Delta G^\circ(298)$ и определить направление протекания реакции:

$\text{KNO}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_3 + \text{KBr}$, если

$\text{Co}^{2+} - e^- = \text{Co}^{3+}$, $\varphi^\circ = 1,81$ В;

$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$, $\varphi^\circ = 1,07$ В.

5. Расставить коэффициенты в реакции. Указать окислитель и восстановитель. Рассчитать $\Delta G^\circ(298)$ и определить направление протекания реакции:

$\text{FeCl}_2 + \text{KCl} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBr} + \text{FeCl}_3$, если

$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$, $\varphi^\circ = 1,07$ В,

$\text{Fe}^{2+} - e^- = \text{Fe}^{3+}$, $\varphi^\circ = 0,77$ В.

К лабораторной работе «Гальванические элементы» (ГЭ)

Задачи I-го уровня

1. Составить электрохимическую схему ГЭ, в котором никель служил бы анодом во внутренней цепи. Написать уравнения электродных процессов и суммарную токообразующую реакцию. Вычислить значение стандартного напряжения (ЭДС) ГЭ.

2. Составить электрохимическую схему ГЭ, состоящего из цинковой пластинки, погруженной в раствор сульфата цинка – ZnSO_4 со стандартной концентрацией, и стандартного водородного электрода. Написать уравнения электродных процессов и суммарную токообразующую реакцию. Вычислить значение стандартного напряжения (ЭДС) ГЭ.

3. Составить электрохимическую схему ГЭ, в котором олово служило бы катодом во внутренней цепи. Написать уравнения электродных процессов и суммарную токообразующую реакцию. Вычислить значение стандартного напряжения (ЭДС) гальванического элемента.

4. Составить электрохимическую схему гальванического элемента, в котором происходит суммарная токообразующая реакция: $\text{Mg} + \text{NiSO}_4 = \text{Ni} + \text{MgSO}_4$. Написать уравнения электродных процессов. Вычислить стандартное напряжение (ЭДС) гальванического элемента.

5. Составить электрохимическую схему ГЭ, состоящего из стандартных хромового и медного электродов. Написать уравнения электродных процессов. Вычислить стандартное напряжение (ЭДС) гальванического элемента.

6. Цинковый электрод погружен в раствор с молярной концентрацией (C) сульфата цинка – ZnSO_4 , равной $5 \cdot 10^{-4}$ М. Вычислить значение электродного потенциала цинка.

7. Хромовый электрод погружен в раствор с молярной концентрацией (C) хлорида хрома (III) – CrCl_3 , равной 0,001 М. Вычислить значение электродного потенциала хрома.

8. Водородный электрод погружен в раствор с молярной концентрацией (C) H_2SO_4 , равной 0,05 М. Вычислить значение электродного потенциала водородного электрода.

9. Никелевый электрод погружен в раствор с молярной концентрацией (C) сульфата никеля – NiSO_4 , равной $5 \cdot 10^{-4}$ М. Вычислить значение электродного потенциала никеля.

10. Оловянный электрод погружен в раствор с молярной концентрацией (C) хлорида олова – SnCl_2 , равной 0,01 М. Вычислить значение электродного потенциала оловянного электрода.

11. Составить электрохимическую схему гальванического элемента, в котором происходит суммарная токообразующая реакция: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2 + \text{ZnSO}_4$. Написать уравнения электродных процессов. Вычислить стандартное напряжение (ЭДС) гальванического элемента.

12. Составить электрохимическую схему ГЭ, в котором кадмий служил бы анодом во внутренней цепи. Написать уравнения электродных процессов. Вычислить стандартное напряжение (ЭДС) гальванического элемента.

13. Кадмиевый электрод погружен в в раствор с молярной концентрацией (C) сульфата кадмия – CdSO_4 , равной 0,001 М. Вычислить значение электродного потенциала кадмия.

14. Составить электрохимическую схему ГЭ, в котором протекает суммарная токообразующая реакция: $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$. Написать уравнения электродных процессов. Вычислить значение стандартного напряжения (ЭДС) гальванического элемента.

15. Составить электрохимическую схему ГЭ, в котором медь служила бы анодом во внутренней цепи. Написать уравнения электродных процессов и суммарную токообразующую реакцию. Вычислить значение стандартного напряжения (ЭДС) ГЭ.

Задачи II-го уровня

1. Составить электрохимическую схему ГЭ, образованного магниевым электродом, погруженным в раствор с молярной концентрацией (C) сульфата магния – MgSO_4 , равной 1 М и никелевым электродом, погруженным в раствор с молярной концентрацией (C) сульфата никеля – NiSO_4 , равной 0,01 М. Рассчитать напряжение (ЭДС) ГЭ, написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции.

2. Составить электрохимическую схему ГЭ, образованного цинковым электродом, погруженным в раствор с молярной концентрацией (C) хлорида цинка – ZnCl_2 , равной 1 М и хромовым электродом, погруженным в раствор с молярной концентрацией (C) хлорида хрома (III) – CrCl_3 , равной 0,001 М. Рассчитать напряжение (ЭДС) ГЭ, написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции.

3. Составить электрохимическую схему ГЭ, состоящего из медного электрода, погруженного в раствор сульфата меди (II) – CuSO_4 с молярной концентрацией (C) 0,1 М и никелевого электрода, погруженного в раствор сульфата никеля – NiSO_4 с молярной концентрацией (C) 0,0001 М. Рассчитать напряжение (ЭДС) ГЭ.

4. Составить электрохимическую схему гальванического элемента, в котором протекает суммарная токообразующая реакция: $\text{Fe} + \text{Ni}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Ni}$. Написать уравнения электродных процессов. На основании стандартных значений энергий Гиббса образования ионов рассчитать стандартное напряжение (ЭДС) ГЭ: $\Delta_f G^\circ(298) \text{Ni}^{2+} = -64,4$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ(298) \text{Fe}^{2+} = -78,96$ кДж/моль.

5. Составить электрохимическую схему гальванического элемента, в котором протекает реакция: $2\text{Cr} + 3\text{Cu}^{2+} = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Cu}$. Написать уравнения электродных процессов. Стандартное напряжение (ЭДС) ГЭ равно 1,08 В. Рассчитать значение стандартной энергии Гиббса химической реакции, происходящей в ГЭ, и сделать вывод о возможности ее протекания.

К лабораторной работе «Коррозия металлов»

Задачи I-го уровня

1. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении хромированного железа в атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$). Написать уравнения электродных процессов. Каков характер покрытия (анодное или катодное)?

2. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении хромированного железа в кислой (H^+) среде. Написать уравнения электродных процессов. Каков характер покрытия (анодное или катодное)?

3. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении луженого железа в атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$). Написать уравнения электродных процессов. Каков характер покрытия (анодное или катодное)?

4. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении луженого железа в кислой (H^+) среде. Написать уравнения электродных процессов. Каков характер покрытия (анодное или катодное)?

5. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении омедненного стального провода в атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$). Написать уравнения электродных процессов. Каков характер покрытия (анодное или катодное)?

6. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении омедненного стального провода в кислой (H^+) среде. Написать уравнения электродных процессов. Каков характер покрытия (анодное или катодное)?

7. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении никелированного железа в атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$). Написать уравнения электродных процессов. Каков характер покрытия (анодное или катодное)?

8. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении никелированного железа в кислой (H^+) среде. Написать уравнения электродных процессов. Каков характер покрытия (анодное или катодное)?

9. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении кадмированной железной детали в атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$). Написать уравнения электрод-

ных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Каков характер покрытия (анодное или катодное)?

10. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении кадмированной железной детали в кислой (H^+) среде. Написать уравнения электродных процессов. Каков характер покрытия (анодное или катодное)?

11. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении хромированного железа в кислой среде с доступом кислорода ($\text{H}^+ + \text{O}_2$). Написать уравнения электродных процессов. Каков характер покрытия (анодное или катодное)?

12. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении луженого железа в кислой среде с доступом кислорода ($\text{H}^+ + \text{O}_2$). Написать уравнения электродных процессов. Каков характер покрытия (анодное или катодное)?

13. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении омедненного стального провода в кислой (H^+) среде с доступом кислорода ($\text{H}^+ + \text{O}_2$). Написать уравнения электродных процессов. Каков характер покрытия (анодное или катодное)?

14. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении кадмированной железной детали в кислой среде с доступом кислорода ($\text{H}^+ + \text{O}_2$). Написать уравнения электродных процессов. Каков характер покрытия (анодное или катодное)?

15. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении луженого железа в кислой среде с доступом кислорода ($\text{H}^+ + \text{O}_2$). Написать уравнения электродных процессов. Каков характер покрытия (анодное или катодное)?

Задачи II-го уровня

1. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте железной детали площадью 10 см^2 с никелевой в растворе соляной кислоты. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить объемный и весовой показатели коррозии, если за 20 минут в процессе коррозии выделилось $0,3 \text{ см}^3$ газа (н.у.).

2. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте железной детали площадью 20 см^2 с поверхностью олова в растворе соляной кислоты. Написать уравнения электродных процессов

и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить весовой и глубинный показатели коррозии, если за 2 часа потеря массы железной детали составила $4 \cdot 10^{-4}$ г. Плотность железа равна $7,9 \text{ г/см}^3$.

3. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при повреждении слоя меди на стальной детали, находящейся в кислой среде (H^+). Площадь повреждения составляет 15 см^2 . Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Каков характер покрытия (анодное или катодное)? Вычислить объемный и весовой показатели коррозии, если за 0,5 часа в процессе коррозии выделилось $0,6 \text{ см}^3$ газа (н.у.).

4. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при повреждении слоя меди на стальной детали, находящейся в кислой среде (H^+). Площадь повреждения составляет 25 см^2 . Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Каков характер покрытия (анодное или катодное)? Вычислить объемный и весовой показатели коррозии, если за 1,5 часа потеря массы железа составила $2,8 \cdot 10^{-4}$ г. Плотность железа равна $7,9 \text{ г/см}^3$.

5. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте железной детали площадью 10 см^2 со свинцовой в растворе серной кислоты. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить объемный и весовой показатели коррозии, если за 40 минут в процессе коррозии выделилось $0,8 \text{ см}^3$ газа (н.у.).

К лабораторной работе «Электролиз растворов солей»

Задачи I-го уровня

1. Написать уравнения электродных процессов электролиза водного раствора хлорида натрия – NaCl (графитовые электроды).

2. Написать уравнения электродных процессов электролиза водного раствора сульфата никеля – NiSO_4 (графитовые электроды).

3. Написать уравнения электродных процессов электролиза водного раствора хлорида никеля – NiCl_2 (никелевый анод).

4. Написать уравнения электродных процессов электролиза водного раствора нитрата серебра – AgNO_3 (графитовые электроды).

5. Написать уравнения электродных процессов электролиза водного раствора нитрата кальция – $\text{Ca(NO}_3)_2$ (графитовые электроды).

6. Написать уравнения электродных процессов электролиза водного раствора нитрата меди (II) – $\text{Cu(NO}_3)_2$ (графитовые электроды).

7. Какие вещества выделяются на электродах (графитовые), если проводить электролиз водного раствора сульфата калия – K_2SO_4 ? Написать уравнения электродных процессов.

8. Написать уравнения электродных процессов, происходящих при электролизе водного раствора сульфата цинка – ZnSO_4 , если анод – цинковый.

9. Написать уравнения электродных процессов электролиза водного раствора хлорида меди (II) – CuCl_2 (медный анод).

10. Написать уравнения электродных процессов при электролизе водного раствора хлорида кальция – CaCl_2 (графитовые электроды).

11. Написать уравнения электродных процессов при электролизе водного раствора нитрата кадмия – $\text{Cd(NO}_3)_2$ (графитовые электроды).

12. Написать уравнения электродных процессов при электролизе водного раствора нитрата серебра – AgNO_3 (серебряный анод).

13. Написать уравнения электродных процессов при электролизе расплава гидроксида натрия – NaOH .

14. Какие вещества выделяются на электродах при электролизе расплава хлорида натрия – NaCl ? Написать уравнения электродных процессов.

15. Какие вещества выделяются на электродах при электролизе водного раствора хлорида цинка – ZnCl_2 (цинковый анод)? Написать уравнения электродных процессов.

Задачи II-го уровня

1. При электролизе водного раствора нитрата кальция – $\text{Ca(NO}_3)_2$ на аноде (графитовые электроды) выделилось 820 см^3 газа (н.у.). Написать уравнения электродных процессов. Какое вещество и в каком количестве выделилось на катоде?

2. При электролизе водного раствора сульфата меди (II) – CuSO_4 на аноде (графитовые электроды) выделилось 5600 см^3 газа (н.у.). Написать уравнения электродных процессов. Какое вещество и в каком количестве выделилось на катоде?

3. Какие вещества и в каком количестве выделяются на электродах (графитовые), если проводить электролиз водного раствора сульфата калия – K_2SO_4 в течение 1 часа 20 минут при силе тока 2 А (н.у.). Написать уравнения электродных процессов.

4. Определить молярную массу эквивалента и название двухвалентного металла, если при прохождении через раствор его соли тока силой 5 А в течение 30 минут выделилось 2,96 г металла. Написать уравнения электродных процессов, происходящих на электродах (графитовые) при электролизе водного раствора сульфата данного металла.

5. Определить молярную массу эквивалент и название двухвалентного металла, если для выделения 1 грамма этого металла из водного раствора его соли потребовалось 2966,36 Кл электричества. Написать уравнения электродных процессов, происходящих на электродах (графитовые) при электролизе водного раствора хлорида данного металла.

ЧАСТЬ 2

КОНТРОЛЬНЫЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ ОЧНОЙ И ЗАОЧНОЙ ФОРМ ОБУЧЕНИЯ

Вариант контрольного индивидуального задания (КИЗ) для студентов очной и заочной форм обучения **определяется двумя цифрами (предпоследней и последней) номера зачетной книжки (шифра), а номера задач выбираются по таблице 1.**

Таблица 1 – Варианты КИЗ

Предпоследняя цифра шифра	Последняя цифра шифра (номера зачетной книжки)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0
	Номера задач									
1	30	1	20	10	22	25	5	6	24	7
2	2	29	9	19	21	12	15	3	22	30
3	28	3	18	8	13	23	4	26	25	9
4	4	27	7	17	24	14	1	20	21	18
5	26	15	16	6	5	26	7	10	8	2
6	6	25	5	11	16	15	9	14	23	4
7	24	17	14	4	27	7	12	18	27	6
8	8	23	13	3	18	28	13	16	30	24
9	22	19	12	2	29	9	11	17	28	15
0	10	21	11	1	30	20	2	19	29	3

I. Строение атома и систематика химических элементов Периодический закон и периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

Типовые задачи и их решение

1. Главное квантовое число $n = 3$. Какие значения принимают орбитальное и магнитное квантовые числа? Какова емкость данного уровня?

Решение

Орбитальное квантовое число l принимает значения: 0, 1, 2, ..., $(n - 1)$, а магнитное m_l : $-1, \dots, 0, \dots, +1$. Следовательно, при $n = 3$ орбитальное квантовое число будет иметь значения: 0, 1, 2, что отвечает трем подуровням: s, p, d соответственно.

Магнитное квантовое число будет принимать значения

при $l = 0$ (s-подуровень): $m_l = 0$;

при $l = 1$ (p-подуровень): $m_l = -1, 0, +1$;

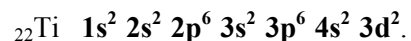
при $l = 2$ (d-подуровень), $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$.

Емкость (N_n) третьего (M) энергетического уровня составляет: $2n^2$ или $2 \cdot 3^2 = 18$ электронов ($3s^2 3p^6 3d^{10}$).

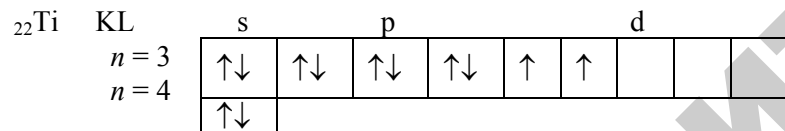
2. Написать электронную формулу и краткую электронную схему элемента с порядковым номером $Z = 22$. К какому электронному семейству, периоду, группе, подгруппе он принадлежит? Указать конкурирующие подуровни.

Решение

Элементом с порядковым номером 22 является титан (Ti). Электронная формула имеет вид:



Два первых квантовых уровня (K, L) полностью заполнены, поэтому электронную схему можно записать в кратком виде:

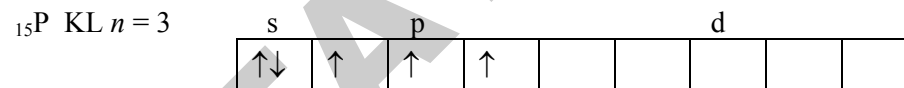


Титан относится к d-семейству, т.к. у него заполняется d-подуровень. $4s$ $3d$ являются конкурирующими подуровнями. Он находится в четвертом периоде, т.к. заполняется четвертый энергетический уровень (максимальное значение n равно 4), в четвертой группе: сумма электронов на конкурирующих подуровнях равна 4 ($4s^2 3d^2$), в побочной подгруппе – заполняются внешний и предвнешний энергетические уровни.

3. Сколько валентных электронов содержит атом с порядковым номером $Z = 15$ в нормальном и возбужденном состояниях?

Решение

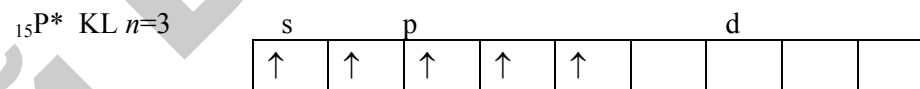
Элемент с порядковым номером $Z = 15$ – фосфор имеет электронную схему внешнего уровня:



в нормальном состоянии.

Количество валентных (неспаренных) электронов равно 3.

В возбужденном состоянии:

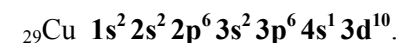


количество валентных электронов равно 5.

4. Представить электронную формулу элемента с порядковым номером $Z = 29$. Какая аномалия наблюдается в электронной структуре атома этого элемента, чем она объясняется? К какому электронному семейству принадлежит данный элемент?

Решение

Элементом с порядковым номером $Z = 29$ является медь (Cu). Электронная формула имеет вид:

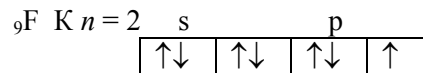


У меди наблюдается «провал» электрона с $4s$ - на $3d$ -подуровень, что обусловлено более выгодным энергетическим состоянием всего атома: система $\dots 4s^1 3d^{10}$ имеет меньший запас энергии, чем система $\dots 4s^2 3d^9$. Элемент относится к d-семейству, т.к. идет заполнение $3d$ -подуровня.

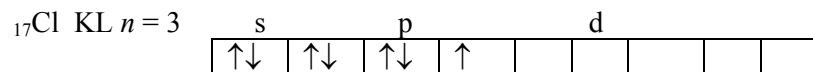
3. Объяснить, почему фтор всегда имеет валентность равную 1, а хлор проявляет переменную валентность от 1 до 7?

Решение

Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо обратиться к электронным схемам в нормальном и возбужденном состояниях атомов этих элементов.

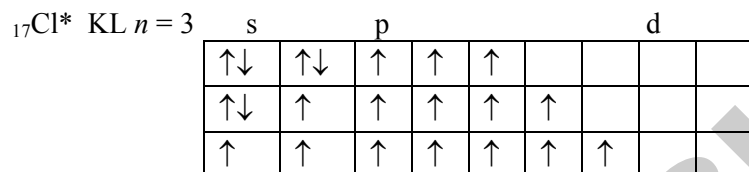


У атома фтора возбужденного состояния не может быть, т. к. все квантовые орбитали (ячейки) на 2р-подуровне заняты электронами и возможности их распаривания нет, поскольку на втором энергетическом уровне имеются только энергетические s- и p-подуровни.



В нормальном состоянии хлор имеет один неспаренный электрон, т. е. его валентность равна 1.

У хлора могут быть возбужденные состояния, поскольку валентные электроны находятся на третьем энергетическом уровне, который имеет энергетические s-, p-, d-подуровни. d-подуровень имеет свободные квантовые орбитали (ячейки), которые при возбуждении атома могут занять электроны с 3s- и 3p- подуровней:



Хлор имеет три возбужденных состояния и валентность его соответственно равна 3, 5, 7.

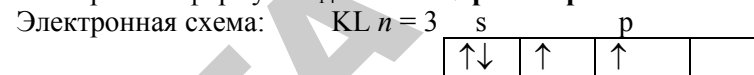
6. Охарактеризовать свойства кремния по его положению в таблице Д.И. Менделеева.

Решение

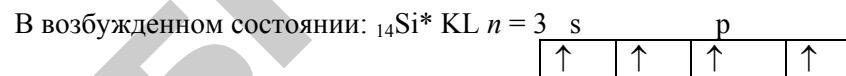
Кремний имеет порядковый номер $Z = 14$. В атоме кремния 14 протонов в ядре и столько же электронов в оболочке. Количество

нейтронов (N_n) считается по разнице между атомной массой ($A = 28$) и порядковым номером ($Z = 14$): $N_n = A - Z = 28 - 14 = 14$.

Электронная формула: ${}_{14}\text{Si} \ 1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^2$.



в нормальном состоянии.



Валентные электроны находятся на s- и p-подуровнях третьего энергетического уровня. Кремний проявляет в нормальном состоянии валентность равную 2, а в возбужденном – четыре (количество неспаренных электронов).

Кремний находится: в 3 периоде (максимальное значение $n = 3$), четвертой группе (сумма валентных электронов равна 4), главной подгруппе (заполняется внешний уровень). Он принадлежит к p-семейству (последним заполняется p-подуровень).

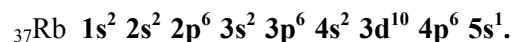
Оксид кремния (IV) проявляет кислотные свойства, поскольку слева от кремния в таблице размещен алюминий, являющийся амфотером, а справа – фосфор – неметалл, способный образовывать кислоты. Кремниевая кислота должна быть слабой.

Такой вывод можно сделать на основании того, что в пределах периода слева направо восстановительные (металлические) свойства ослабевают, а окислительные (неметаллические) – усиливаются (за счет увеличения количества электронов на внешнем уровне, уменьшения радиуса, увеличения энергии ионизации и сродства к электрону).

7. У элементов 5 периода I группы с порядковыми номерами 37 и 47 имеется одинаковая электронная конфигурация внешнего уровня $5s^1$. Почему эти элементы находятся в разных подгруппах? Ответ мотивировать электронным строением атомов этих элементов. Определить принадлежность данных элементов к электронному семейству. Какими свойствами обладают атомы этих элементов?

Решение

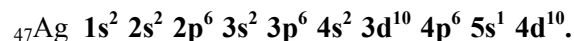
Элемент с порядковым номером 37 – рубидий. Его электронная формула:



Элемент находится в главной подгруппе, т. к. идет заполнение внешнего уровня $n = 5$. Рубидий относится к электронному s-семейству.

Элемент с порядковым номером 47 – серебро.

Электронная формула:



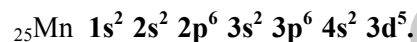
Серебро находится в побочной подгруппе, т. к. идет заполнение внешнего и предвнешнего энергетических уровней (конкурирующие подуровни). У серебра наблюдается «провал» электрона с 5s- на 4d-подуровень, который объясняется более выгодным энергетическим состоянием атома (минимальный запас энергии). Серебро относится к d-семейству, т. к. последним заполняется d-подуровень.

Эти элементы обладают восстановительными свойствами (металлическими), т. к. на внешнем энергетическом уровне имеют по одному электрону, который они способны легко отдать.

8. Марганец и бром находятся в 4 периоде, в VII группе. На основании электронных формул атомов этих элементов определить их принадлежность к электронному семейству. Объяснить, почему эти элементы находятся в разных подгруппах и обладают противоположными свойствами?

Решение

Электронная формула марганца:



Он принадлежит к d-семейству, находится в побочной подгруппе (поскольку идет заполнение конкурирующих энергетических подуровней (внешнего и предвнешнего энергетических уровней)). Марганец проявляет восстановительные (металлические) свойства, т. к. на последнем – четвертом – энергетическом уровне имеется 2 электрона, которые он легко может отдать.

Электронная формула брома:



Он принадлежит к p-семейству, находится в главной подгруппе, т. к. у него идет заполнение электронами только последнего уровня ($4s^2 4p^5$). Бром до завершения p-подуровня необходим 1 электрон, следовательно, он проявляет окислительные (неметаллические) свойства.

9. Записать полную электронную формулу атома элемента, которая заканчивается в нормальном состоянии электронной конфигурацией, отраженной данными квантовыми числами:

$$n = 3;$$

$$l = 2;$$

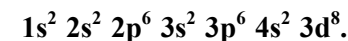
$$m_l = -2, -1, 0, +1, +2;$$

$$m_s = +1/2, +1/2, +1/2, +1/2, +1/2, -1/2, -1/2, -1/2.$$

Определить: элемент, его положение в периодической системе, свойства.

Решение

Окончание электронной формулы атома будет: $3d^8$, т. к. заполняется 3 энергетический уровень ($n = 3$); d-подуровень ($l = 2$), а количество электронов равно 8. Запишем полную электронную формулу:



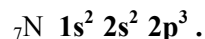
Сумма всех электронов у данного атома равна 28, следовательно, $Z = 28$. Этим элементом является никель – Ni.

Никель расположен в 4 периоде (максимальное значение n равно 4), VIII группе, побочной подгруппе (заполняются конкурирующие энергетические подуровни). Относится к d-семейству. Обладает восстановительными (металлическими) свойствами, т. к. на внешнем четвертом уровне имеет 2 электрона, которые он способен легко отдавать.

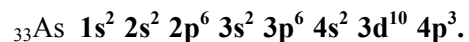
10. У какого элемента: азота или мышьяка, более выражены окислительные (неметаллические) свойства? Дать обоснованный ответ, исходя из электронной структуры их атомов, величин энергий ионизации ($E_{и}(As) = 9,81$ эВ, $E_{и}(N) = 14,54$ эВ) и радиусов этих атомов.

Решение

Электронная формула азота:



Электронная формула мышьяка:



Исходя из электронной конфигурации атомов, можно сделать вывод, что радиус атома мышьяка больше, чем атома азота, т. к. у мышьяка идет заполнение четвертого энергетического уровня, а у азота – второго. Поэтому азоту легче, чем мышьяку, присоединить 3 электрона, недостающие до завершения второго энергетического уровня. Следовательно, азот будет в большей степени проявлять окислительные свойства, чем мышьяк. Об этом свидетельствуют и величины энергий ионизации: необходимо затратить больше энергии для отрыва электрона от атома азота, чем от атома мышьяка.

Контрольные задания

1. Записать полную электронную формулу атома элемента, электронная конфигурация которой заканчивается следующими квантовыми числами: $n = 3$; $l = 2$; $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$; $m_s = +1/2, +1/2, +1/2$. Определить данный элемент. Записать его электронные схемы в нормальном и возбужденном состояниях. Какую максимальную валентность может проявлять данный элемент? Объяснить: почему он находится в 4 периоде, V группе, побочной подгруппе, к какому электронному семейству относится?

2. На основании электронных формул и электронных схем объяснить постоянную валентность у атома кислорода и переменную – у атома серы, находящихся в VI группе главной подгруппе.

3. На примере атомов элементов 2-го периода Периодической системы объяснить изменения:

- радиуса,
- электроотрицательности,
- свойств (восстановительных, окислительных), написав их электронные формулы.

4. У какого атома элемента: магния или бария, более выражены восстановительные свойства? Дать обоснованный ответ, исходя из:

- электронной структуры атомов,
- их радиусов,

- электроотрицательностей.

5. Фтор и бром находятся в VII группе главной подгруппе Периодической системы, имеют одинаковую электронную конфигурацию внешнего уровня s^2p^5 . Исходя из строения атомов этих элементов, их радиусов, электроотрицательности, объяснить: фтор или бром проявляет в большей степени окислительные свойства? Почему фтор проявляет валентность равную только 1, а бром может иметь переменную: 1, 3, 5, 7? Объяснить, написав электронные схемы атомов фтора и брома в нормальном и возбужденных состояниях.

6. Углерод и титан находятся в 4 группе Периодической системы. Определить их валентность в нормальном и возбужденном состояниях, принадлежность к электронным семействам на основании электронных формул и электронных схем элементов. Объяснить, почему атомы этих элементов находятся в разных подгруппах и обладают противоположными свойствами?

7. Сера и хром находятся в VI группе Периодической системы. Объяснить, почему хром проявляет восстановительные (металлические), а сера – окислительные (неметаллические) свойства. Дать обоснованный ответ, исходя из электронного строения атомов этих элементов, величины их электроотрицательности. К каким электронным семействам принадлежат сера и хром? Имеют ли атомы этих элементов возбужденные состояния? Ответ подтвердить, написав их электронные схемы. Чем объясняется «провал» электрона у атома хрома?

8. Германий и свинец находятся в IV группе главной подгруппе, имеют одинаковую конфигурацию внешнего энергетического уровня: s^2p^2 . На основании электронного строения атомов этих элементов объяснить изменение в главной подгруппе: радиуса, электроотрицательности, свойств. Какую валентность могут проявлять атомы этих элементов в нормальном и возбужденном состояниях? Поясните, написав их электронные схемы.

9. У какого элемента – фосфора или сурьмы более выражены окислительные (неметаллические) свойства? Дать обоснованный ответ, исходя из: электронной структуры атомов, их радиусов, величин электроотрицательностей. Какую валентность могут иметь атомы данных элементов в нормальном и возбужденном состояниях? Ответ мотивируйте электронными схемами. К какому электронному семейству принадлежат эти элементы?

10. На примере р-элементов 4 периода объяснить изменение: радиуса атомов, энергии ионизации и сродства к электрону, их свойств. Ответ дать на основании строения атомов этих элементов, написав их электронные формулы и электронные схемы.

11. Почему углерод и олово находятся в IV группе главной подгруппе, а обладают противоположными свойствами? Дать обоснованный ответ, исходя из их электронного строения, радиусов атомов, электроотрицательности. Могут ли атомы этих элементов проявлять валентность, равную номеру группы, в которой находятся? Объяснить, написав их электронные схемы.

12. Электронная формула атома элемента заканчивается следующими квантовыми числами: $n = 5$; $l = 1$; $m_l = -1, 0, +1$; $m_s = +1/2, +1/2$. Дать характеристику квантовым числам. Записать полную электронную формулу. Определить элемент. К какому электронному семейству он принадлежит? Определить спин-валентность данного атома в нормальном и возбужденном состояниях, записав электронные схемы. Какими свойствами обладает атом этого элемента и почему?

13. Кислород и селен находятся в главной подгруппе VI группы периодической системы. Почему кислород имеет спин-валентность равную 2, а селен может иметь спин-валентность равную: 2, 4, 6? Объяснить, написав электронные формулы и схемы атомов данных элементов. Как изменяются радиус и свойства атомов элементов в главной подгруппе VI группы?

14. Литий и калий находятся в главной подгруппе I группы периодической системы. Записать электронные формулы и схемы атомов этих элементов. К какому электронному семейству они относятся? Как изменяются радиус и свойства атомов элементов в главной подгруппе I группы?

15. Натрий и серебро находятся в I группе, но в разных подгруппах. Почему? Объяснить, написав электронные формулы атомов этих элементов. Учесть, что у одного из атомов имеется "провал" электрона. К каким электронным семействам они принадлежат? Какими свойствами обладают: окислительными, восстановительными, металлическими, неметаллическими?

16. Натрий и хлор находятся в третьем периоде периодической системы, но в разных группах. Почему? Объяснить, написав электронные формулы и схемы атомов этих элементов. К каким электронным семействам они относятся? Объяснить, почему атом хлора может иметь переменную спин-валентность? Пояснить, написав

электронные схемы возбужденных состояний. Как изменяются радиус и свойства атомов элементов третьего периода?

17. Алюминий и скандий находятся в третьей группе, но в разных подгруппах. Почему? Объяснить, написав электронные формулы и схемы атомов этих элементов в нормальном состоянии. К каким электронным семействам они относятся? Записать электронные схемы этих атомов в возбужденном состоянии. Определить спин-валентность в разных состояниях. Какими свойствами обладают атомы этих элементов: окислительными или восстановительными? Объяснить, почему?

18. Углерод и свинец находятся в главной подгруппе IV группы периодической системы. Почему? Объяснить, записав электронные формулы и схемы атомов этих элементов. К какому электронному семейству они принадлежат? Определить спин-валентность атомов элементов в нормальном и возбужденном состояниях. Пояснить, написав электронные схемы. Как и почему изменяются свойства элементов главной подгруппы IV группы?

19. Фосфор и ванадий находятся в V группе, но в разных подгруппах. Почему? Объяснить, написав электронные формулы и схемы атомов данных элементов. Указать валентные электроны. Определить спин-валентность данных атомов в нормальном и возбужденном состояниях. Записать электронные схемы фосфора и ванадия в возбужденных состояниях. К каким электронным семействам они относятся? Какими свойствами обладают атомы этих элементов и почему?

20. Азот и висмут находятся в главной подгруппе V группы периодической системы. Почему? Объяснить, написав электронные формулы атомов этих элементов. Указать валентные электроны. Изменяется ли спин-валентность этих атомов в возбужденном состоянии? Пояснить, написав электронные схемы. Как изменяются свойства атомов в главной подгруппе V группы и почему?

21. Объяснить периодичность изменения свойств атомов элементов: $Li \rightarrow F \rightarrow Na$. Написать их электронные формулы. Как у них изменяются: радиус, электроотрицательность, свойства? Почему? Объяснить, почему атомы этих элементов не имеют возбужденного состояния? Определить спин-валентность атомов данных элементов. Записать их электронные схемы.

22. Марганец и хлор находятся в VII группе, но в разных подгруппах. Почему? Объяснить, написав электронные формулы атомов данных элементов. Указать валентные электроны. К каким

электронным семействам относятся марганец и хлор? Определить спин-валентность этих атомов в нормальном и возбужденном состояниях. Написать электронные схемы атомов марганца и хлора в нормальном и возбужденных состояниях. Какими свойствами обладают атомы марганца и хлора? Почему?

23. Назвать квантовые числа, характеризующие энергетическое состояние электрона в атоме. Объяснить, как отражены эти числа в электронной конфигурации $5p^5$. Записать полную электронную формулу, учитывая, что она заканчивается электронной конфигурацией $5p^5$. Определить элемент. Указать валентные электроны. Записать электронные схемы атома в нормальном и возбужденном состояниях. Определить спин-валентность в разных состояниях. Какими свойствами обладает атом данного элемента? Почему?

24. В структуре внешних электронных уровней атомов различных элементов имеются конфигурации: а) $5s^25p^4$; б) $4d^55s^1$. Написать полные электронные формулы атомов этих элементов. Определить их. Объяснить, почему они находятся в одном периоде, в одной группе, но в разных подгруппах? К каким электронным семействам относятся атомы этих элементов? Записать электронные схемы атомов данных элементов в нормальном и возбужденном состояниях. Учесть, что у одного из атомов имеется «провал» электрона. Определить спин-валентность в разных состояниях. Какими свойствами обладают атомы этих элементов и почему?

25. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 23 и 33. К каким электронным семействам они относятся? Указать валентные электроны. Почему элемент с порядковым номером 33 находится в главной подгруппе, а элемент под номером 23 – в побочной? Записать электронные схемы атомов этих элементов в нормальном и возбужденном состояниях. Определить их спин-валентность в разных состояниях. Какими свойствами обладают атомы этих элементов и почему?

26. Дать характеристику энергии ионизации и сродства к электрону. Как изменяются эти величины и радиус атомов элементов с увеличением порядкового номера в пределах одного периода? Иллюстрировать эти изменения на р-элементах 5 периода, написав их электронные формулы. Как изменяются их свойства?

27. Какая способность атома элемента характеризует: а) металлические, б) неметаллические свойства? Как изменяются эти свойства у р-элементов VI группы периодической системы? Объяснить, написав электронные формулы атомов этих элементов.

28. Объяснить причину периодического изменения свойств атомов элементов, исходя из строения их атомов. Написать электронные формулы и схемы атомов Li и Na, F и Cl в нормальном и возбужденном состояниях. Сопоставить их свойства.

29. Чем обусловлено значительное сходство в свойствах d-элементов? Ответ иллюстрировать на примере d-элементов 4 периода периодической системы, написав электронные формулы и схемы атомов данных элементов.

30. Как изменяются свойства атомов элементов с увеличением порядковых номеров в периодах и главных подгруппах периодической системы? Ответ иллюстрировать на примерах s-элементов I группы и элементов 2 периода периодической системы, написав их электронные формулы. Назвать самый активный металл и самый активный неметалл.

II. Химическая связь и строение молекул.

Межмолекулярные взаимодействия.

Агрегатные состояния вещества

Типовые задачи и их решение

1. Определить тип связи в следующих молекулах: KCl и AgCl. Объяснить механизм образования этих связей.

Решение

1) Природа атомов элементов:

K – щелочной (активный) металл, s-семейство; Ag – металл, d-семейство; Cl – неметалл, p-семейство.

2) Величина относительной электроотрицательности (ОЭО):

ОЭО (K) = 0,91, ОЭО (Ag) = 1,42, ОЭО (Cl) = 2,83.

Определяем разницу Δ ОЭО атомов, составляющих молекулу KCl:

$$\Delta \text{ОЭО} = 2,83 - 0,91 = 1,92 > 1,7,$$

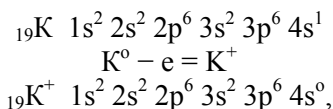
следовательно, связь – ионная.

Для молекулы AgCl :

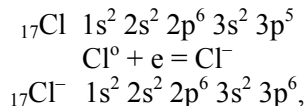
$$\Delta \text{ОЭО} = 2,83 - 1,42 = 1,41; 0,4 < \Delta \text{ОЭО} < 1,7,$$

следовательно, связь – ковалентная полярная.

Механизм образования ионной связи:



следовательно, у иона калия формируется устойчивая электронная оболочка, подобная атому инертного газа аргона [Ar].

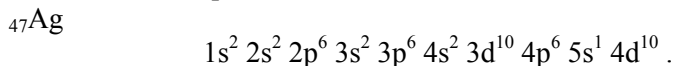


следовательно, у иона хлора также формируется устойчивая электронная оболочка, подобная атому инертного газа аргона [Ar].

Механизм ионной связи – перераспределение валентных электронов. Свойства – ненасыщаемость и ненаправленность. Вещество имеет кристаллическую решетку ионного типа:



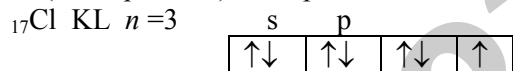
Механизм образования ковалентной связи.



Атом серебра имеет «провал» электрона с 5s- на 4d-подуровень.



Валентный (неспаренный) электрон находится на p-подуровне:



Ковалентная связь образуется посредством обобществления неспаренных электронов, принадлежащих разным атомам, в общую электронную пару, которая смещена к хлору, т. к. $OЭО_{\text{Cl}}$ больше $OЭО_{\text{Ag}}$:



где * – неспаренный электрон атома серебра; • – электроны, в том числе и неспаренный, атома хлора.

Свойства ковалентной связи – насыщаемость и направленность.

2. Определить тип связи в молекуле AlBr_3 . Объяснить механизм образования связи и ее свойства. Какой тип гибридизации предшествует образованию молекулы AlBr_3 ?

Решение

1) Природа атомов элементов:

Al – металл, p-семейство; Br – неметалл, p-семейство.

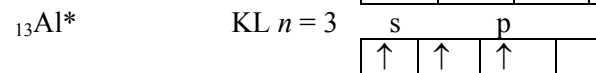
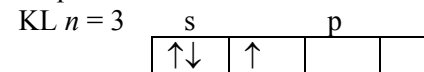
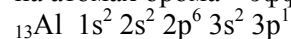
2) Величина относительной электроотрицательности (ОЭО):

$OЭО(\text{Al}) = 1,47$, $OЭО(\text{Br}) = 2,74$.

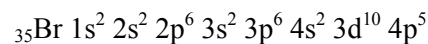
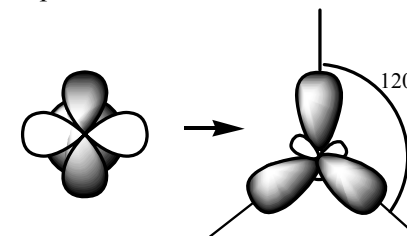
Определяем разницу $\Delta OЭО$ атомов, составляющих молекулу AlBr_3 :

$$\Delta OЭО = 2,74 - 1,47 = 1,27, \ 0,4 < \Delta OЭО < 1,7$$

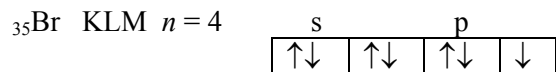
следовательно, связь – ковалентная полярная; общие электронные пары смещены к более электроотрицательному элементу – брому. На атоме алюминия возникает эффективный положительный ($\delta+$), а на атомах брома – эффективные отрицательные ($\delta-$) заряды.



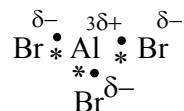
тип гибридизации – sp^2 :



Электронная схема:

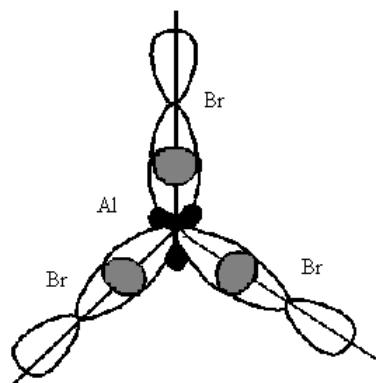


Механизм образования: обобществление валентных (неспаренных) электронов в общие электронные пары



Свойства:

- 1) Насыщаемость (ковалентность) равна 3, т. к. образовались три общие пары электронов;
- 2) Направленность определяет форму молекулы:



форма – треугольная.

3. Определить тип связи в молекуле SbH_3 и ее форму. Какая связь возникает между молекулами NH_3 ? Почему эта связь не возникает между молекулами SbH_3 ?

Решение

1) Природа атомов элементов: Sb – неметалл, p-семейство; H – неметалл, s-семейство; N – неметалл, p-семейство.

2) Величина относительной электроотрицательности (ОЭО):

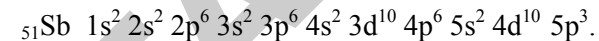
ОЭО (Sb) = 1,82, ОЭО (H) = 2,1, ОЭО (N) = 3,07.

Определяем разницу $\Delta\text{ОЭО}$ атомов, составляющих молекулу SbH_3 :

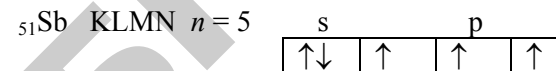
$$\Delta\text{ОЭО} = 2,1 - 1,82 = 0,28; \Delta\text{ОЭО} < 0,4,$$

следовательно, связь – ковалентная неполярная.

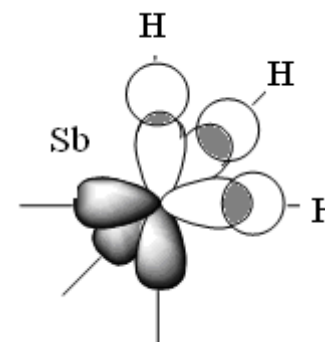
Для молекулы NH_3 : $\Delta\text{ОЭО} = 3,07 - 2,1 = 0,97$; $\Delta\text{ОЭО} > 0,4$, следовательно, связь – ковалентная полярная.



Электронная схема:

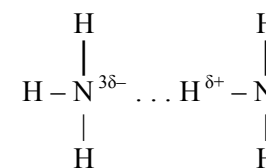


Форма молекулы:



пирамидальная.

Между молекулами NH_3 возникает водородная связь:



Водородная связь возникает между протоном H^+ одной молекулы и сильно электроотрицательным элементом N другой молекулы.

Поскольку в молекуле SbH_3 имеется ковалентная неполярная связь, и молекула не является диполем, то между молекулами SbH_3 не возникает водородная связь.

4. Определить тип связи в соединении V_2O_5 и металлическом ванадии. Сравнить строение этих соединений.

Решение

1) Природа атомов элементов:

V – металл, d-семейство; O – неметалл, p-семейство.

2). Величина относительной электроотрицательности (ОЭО):

$$\text{ОЭО (V)} = 1,45; \text{ОЭО (O)} = 3,5.$$

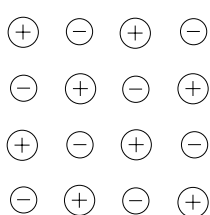
Определяем разницу $\Delta\text{ОЭО}$ атомов, составляющих молекулу V_2O_5 :

$$\Delta\text{ОЭО} = 3,5 - 1,45 = 2,05; \Delta\text{ОЭО} > 1,7,$$

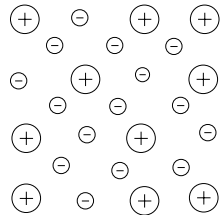
следовательно, связь – ионная.

Соединение V_2O_5 имеет кристаллическую решетку ионного типа.

В металлическом ванадии – связь металлическая.



Ионный кристалл



Кристалл металла

В ионном кристалле в узлах находятся положительные и отрицательные ионы, чередующиеся друг с другом.

В кристалле металла в узлах находятся положительные ионы. В междоузлиях – свободные электроны.

5. Охарактеризовать силы взаимодействия при растворении в воде сероводорода H_2S и кислорода O_2 .

Решение

1) Природа атомов элементов:

H – неметалл, s-семейство; O – неметалл, p-семейство; S – неметалл, p-семейство.

2) Величина относительной электроотрицательности (ОЭО):

$$\text{ОЭО (H)} = 2,1; \text{ОЭО (O)} = 3,5; \text{ОЭО (S)} = 2,6.$$

Определяем разницу $\Delta\text{ОЭО}$ атомов, составляющих молекулы H_2S и H_2O :

$$\Delta\text{ОЭО (H - S)} = 2,6 - 2,1 = 0,5; \Delta\text{ОЭО} > 0,4,$$

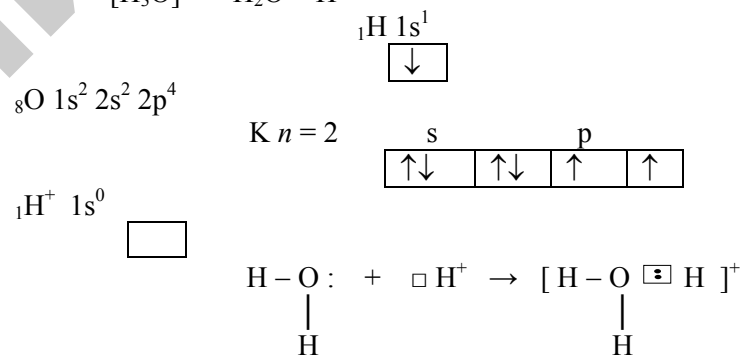
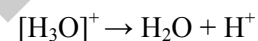
$$\Delta\text{ОЭО (H - O)} = 3,5 - 2,1 = 1,4; \Delta\text{ОЭО} > 0,4,$$

следовательно, связь в молекулах – ковалентная полярная, а в молекуле O_2 – ковалентная неполярная ($\Delta\text{ОЭО (O - O)} = 3,5 - 3,5 = 0$).

При растворении в воде: между двумя полярными молекулами (H_2O и H_2S) возникает ориентационное, а между полярной (H_2O) и неполярной (O_2) возникает индукционное взаимодействие (силы Ван-дер-Ваальса).

6. Объяснить образование иона гидроксония $[\text{H}_3\text{O}]^+$.

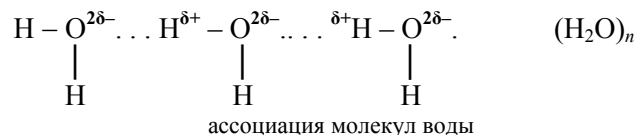
Решение



В ионе гидроксония все три связи – ковалентные: две связи между атомами водорода и кислорода в молекуле воды образованы по обычному ковалентному механизму, а связь между кислородом и ионом водорода образована по донорно-акцепторному механизму.

7. Вода имеет аномально высокую температуру кипения и низкую температуру замерзания. Объяснить: чем это вызвано?

Решение



Между молекулами H_2O возникает водородная связь, образуются ассоциаты, что приводит к аномально высокой температуре кипения и низкой температуре замерзания.

Контрольные задания

1. Определить тип связи и форму молекулы AsCl_3 .
2. Определить тип связи в молекуле H_2Se . Объяснить механизм ее образования. Показать графически форму молекулы H_2Se .
3. Почему молекулы HF способны образовывать димеры и полимеры?
4. Определить тип связи в молекуле GaCl_3 . Объяснить механизм ее образования и показать графически форму молекулы. Определить тип гибридизации.
5. Определить тип связи в молекуле BF_3 . Объяснить механизм ее образования. Показать графически форму молекулы. Определить тип гибридизации.
6. Определить тип связи в соединении CsF . Объяснить механизм ее образования, свойства.
7. Определить тип связи в молекуле MnBr_2 . Объяснить механизм ее образования. Показать графически форму молекулы. Определить тип гибридизации.
8. Определить тип связи в молекуле GeCl_4 , тип гибридизации. Объяснить механизм ее образования и свойства. Показать графически форму молекулы.
9. Определить тип связи в молекуле HBr . Какой вид взаимодействия проявляется между молекулами HBr ?
10. Определить тип связей в соединениях: FrCl и в металлическом Fr . Объяснить механизм образования этих связей. Показать соответствующие кристаллические решетки.
11. Объяснить механизм образования донорно-акцепторной связи на примере молекулы хлорида аммония NH_4Cl .

12. Определить тип связей в соединении FeF_2 и металлическом железе. Охарактеризовать связи между частицами в ионном и металлическом кристаллах.

13. Определить тип связи в молекуле SnCl_4 , тип гибридизации. Объяснить механизм ее образования, свойства. Показать графически форму молекулы.

14. Одинаковую ли геометрическую форму имеют молекулы: BCl_3 и PCl_3 ? На основании разницы относительных электроотрицательностей сравнить полярность молекул. Дать качественную оценку частичного (эффективного) заряда (δ) и дипольного момента (μ) для данных молекул.

15. Определить тип связи в молекуле Cl_2 . Показать механизм ее образования, написав электронные формулу и схему. Объяснить свойства этой связи: насыщенность и направленность.

16. Определить тип связи в молекуле HCl . Показать механизм ее образования, написав электронные формулу и схему. Объяснить свойства этой связи: насыщенность и направленность. Чем обусловлена полярность связи? Какой количественной величиной характеризуется полярность молекулы?

17. Определить тип связи в молекуле H_2S . Показать механизм ее образования, написав электронные формулу и схему. Объяснить свойства этой связи: насыщенность и направленность. Чем обусловлена полярность связи? Что характеризует дипольный момент?

18. Определить тип связи в молекуле AsH_3 . Показать механизм ее образования, написав электронные формулу и схему. Объяснить свойства этой связи: насыщенность и направленность.

19. Определить тип связи в молекуле BeBr_2 . Показать механизм ее образования, написав электронные формулу и схему с учетом того, что один из атомов претерпевает гибридизацию электронных облаков. Объяснить свойства этой связи.

20. Определить тип связи в молекуле BI_3 . Показать механизм ее образования, написав электронные формулу и схему, с учетом того, что один из атомов претерпевает гибридизацию электронных облаков. Объяснить свойства этой связи.

21. Определить тип связи в молекуле SiH_4 . Показать механизм ее образования, написав электронные формулу и схему, с учетом того, что один из атомов претерпевает гибридизацию электронных облаков. Объяснить свойства этой связи.

22. Какая ковалентная связь называется π -связью? Какой тип связи имеется в молекуле N_2 ? Объяснить механизм образования

этой молекулы, написав электронные формулы и схему атома азота. Объяснить свойства данной связи. Какая связь возникает между молекулами азота?

23. Определить тип связи в молекулах: HI, HBr, HCl. Для молекулы, имеющей наибольший дипольный момент (пользоваться величиной относительной электроотрицательности), показать механизм образования связи, ее свойства, написав электронные формулы и схемы атомов, составляющих данную молекулу.

24. Какой способ образования ковалентной связи называется донорно-акцепторным? Какие химические связи имеются в ионе BF₄ (BF₃ + F⁻)? Объяснить механизм их образования, написав электронные формулы и схемы атомов, составляющих этот ион. Учесть, что один из атомов претерпевает гибридизацию электронных облаков.

25. Имеется: фторид водорода HF и фторид натрия NaF. Определить тип связи в данных соединениях. Объяснить механизм образования соединения с ионной связью. Что отличает данные связи?

26. Какой тип связи имеется в кристалле натрия? Чем отличаются структуры кристаллов хлорида натрия – NaCl и металлического Na? Показать механизмы образования ионов в данных типах связи, написав электронные формулы их атомов и ионов.

27. Какие кристаллические структуры называются ионными, атомными, молекулярными, металлическими? Кристаллы каких веществ: алмаз, хлорид натрия, диоксид углерода (твердый) – «сухой лед», магний, имеют указанные структуры? Объяснить механизм образования связи в ионном и металлическом кристаллах.

28. Указать типы химической связи в комплексном соединении Na[BF₄]. Чем отличаются механизмы образования обычной ковалентной связи от донорно-акцепторного? Пояснить, написав электронные формулы и схемы атомов элементов, составляющих данную молекулу.

29. Определить тип связи в молекулах NCl₃ и BCl₃. Чем определяется направленность связи? Объяснить, написав электронные формулы и схемы атомов элементов, образующих данные молекулы. Определить формы молекул с учетом того, что один из атомов, образующих молекулу, претерпевает гибридизацию.

30. Какие типы связей имеются в димере фтористого водорода H₂F₂ и ионе гидроксония H₃O⁺? Объяснить механизмы образования этих связей.

III. Энергетика химических процессов

Типовые задачи и их решение

1. Рассчитать тепловой эффект реакции образования «водяного газа» (CO + H₂): C_(уголь) + H₂O_(г) = CO_(г) + H_{2(г)}. Записать данное термохимическое уравнение. Сделать вывод: реакция экзо- или эндотермическая? Стандартные энтальпии образования веществ приведены в таблице 2, стр. 38: Δ_fH⁰(298) CO_(г) = -110,5 кДж/моль; Δ_fH⁰(298) H₂O_(г) = -241,83 кДж/моль; Δ_fH⁰(298) для простых веществ (H₂, C) равны нулю.

Дано:

$$\begin{aligned} \text{Реакция: } & \text{C}_{(\text{уголь})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}; \\ \Delta_f H^0(298) \text{ CO}_{(\text{г})} &= -110,5 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta_f H^0(298) \text{ H}_2\text{O}_{(\text{г})} &= -241,83 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta_f H^0(298) \text{ H}_{2(\text{г})} &= \Delta_f H^0(298) \text{ C}_{(\text{уголь})} = 0 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

$$\Delta H^0(298) = ?$$

Решение

$$\begin{array}{l} \text{C}_{(\text{уголь})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} \\ \Delta_f H^0(298), \text{ кДж/моль:} \quad 0 \quad -110,5 \quad -241,83 \quad 0. \end{array}$$

Согласно следствию из закона Гесса изменение энтальпии химической реакции (тепловой эффект) будет равно разности сумм стандартных энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов (i и j):

$$\Delta H^0(298) = \sum i \cdot \Delta_f H^0(298)_{\text{прод. реакции}} - \sum j \cdot \Delta_f H^0(298)_{\text{исх. в-ва}}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^0(298) &= [1 \cdot \Delta_f H^0(298) \text{ CO}_{(\text{г})} + 1 \cdot \Delta_f H^0(298) \text{ H}_{2(\text{г})}] - [1 \cdot \Delta_f H^0(298) \text{ H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 1 \cdot \Delta_f H^0(298) \text{ C}_{(\text{уголь})}] = \\ &= -110,5 - (-241,8) = 131,3 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Реакция – эндотермическая, происходит поглощение тепла, т. к. ΔH⁰(298) > 0.

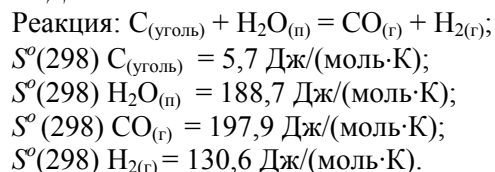
Термохимическое уравнение будет иметь вид:

$$\text{C}_{(\text{уголь})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}; \Delta H^0(298) = 131,3 \text{ кДж}.$$

$$\text{Ответ: } \Delta H^0(298) = 131,3 \text{ кДж}.$$

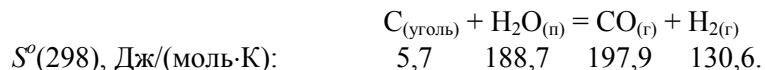
2. Вычислить изменение энтропии реакции, рассмотренной в задаче 1, используя величины абсолютных стандартных энтропий веществ, приведенные в таблице 3 (стр.38).

Дано:



$$\Delta S^\circ(298) - ?$$

Решение



Используем следствие из закона Гесса:

$$\Delta S^\circ(298) = \sum i \cdot S^\circ(298)_{\text{прод. реакции}} - \sum j \cdot S^\circ(298)_{\text{исх. в-ва}}$$

$$\Delta S^\circ(298) = [1 \cdot S^\circ(298)\text{CO}_{(\text{г})} + 1 \cdot S^\circ(298)\text{H}_2_{(\text{г})}] - [1 \cdot S^\circ(298)\text{C}_{(\text{уголь})} + 1 \cdot S^\circ(298)\text{H}_2\text{O}_{(\text{н})}].$$

Подставляем значения и вычисляем:

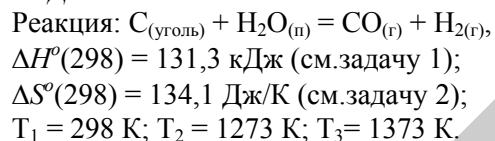
$$\Delta S^\circ(298) = (197,9 + 130,6) - (5,7 + 188,7) = 328,5 - 194,4 = 134,1 \text{ Дж}/\text{К}.$$

Энтропия реакции увеличивается ($\Delta S^\circ > 0$).

$$\text{Ответ: } \Delta S^\circ(298) = 134,1 \text{ Дж}/\text{К}.$$

3. Вычислить изменение энергии Гиббса в реакции образования «водяного газа» (см. задачу 1, 2) при температурах: 25, 1000, 1100 °С. Сделать вывод о возможности протекания процесса.

Дано:



$$\Delta G^\circ \text{ при } 25^\circ\text{C (298 K)} - ?$$

$$\Delta G^\circ \text{ при } 1000^\circ\text{C (1273 K)} - ?$$

$$\Delta G^\circ \text{ при } 1100^\circ\text{C (1373 K)} - ?$$

Решение

Возможность самопроизвольного протекания реакции определяется значением изменения энергии Гиббса. Используем данные, полученные в ранее решенных задачах:

- изменение энтальпии: $\Delta H^\circ(298) = 131,3 \text{ кДж}$ (см.задачу 1);

- изменение энтропии: $\Delta S^\circ(298) = 134,1 \text{ Дж}/\text{К}$ (см.задачу 2).

Определим значение ΔG° при 25 °С (298 К), используя:

1) уравнение Гиббса:

$$\Delta G^\circ(298) = \Delta H^\circ(298) - T \cdot \Delta S^\circ(298).$$

Подставим значения и вычислим:

$$\Delta G^\circ(298) = 131,3 - (298 \cdot 134,1 \cdot 10^{-3}) = 131,3 - 39,96 = 91,3 \text{ кДж}.$$

Здесь введен множитель 10^{-3} по той причине, что $\Delta H^\circ(298)$ выражен в [кДж], а $T \cdot \Delta S^\circ(298)$ имеет размерность [Дж].

Вывод: реакция слева направо при 25 °С самопроизвольно протекать не может, поскольку $\Delta G^\circ(298) > 0$.

2) следствие из закона Гесса:

$$\Delta G^\circ(298) = \sum i \cdot \Delta_f G^\circ(298)_{\text{прод. реакции}} - \sum j \cdot \Delta_f G^\circ(298)_{\text{исх. в-ва}}$$

$$\Delta G^\circ(298) = [1 \cdot \Delta_f G^\circ(298)\text{CO}_{(\text{г})} + 1 \cdot \Delta_f G^\circ(298)\text{H}_2_{(\text{г})}] - [1 \cdot \Delta_f G^\circ(298)\text{H}_2\text{O}_{(\text{н})} + 1 \cdot \Delta_f G^\circ(298)\text{C}_{(\text{уголь})}].$$

Подставим значения $\Delta_f G^\circ(298)$ веществ из таблицы 4 и вычислим:

$$\Delta G^\circ(298 \text{ K}) = -137,1 - (-228,6) = 91,5 \text{ кДж}.$$

Для простых веществ: $\Delta_f G^\circ(298 \text{ K}) \text{ H}_2_{(\text{г})}$ и $\Delta_f G^\circ(298) \text{ C}_{(\text{уголь})}$ равны нулю.

На основании расчетов делаем **вывод:** реакция слева направо при 25 °С самопроизвольно протекать не может, поскольку $\Delta G^\circ(298) > 0$.

При 1000 °С (1273 К):

$$\Delta G^\circ(1273) = 131,3 - (1273 \cdot 134,1 \cdot 10^{-3}) = 131,3 - 170,7 = -39,4 \text{ кДж}.$$

Поскольку при 1000 °С: $\Delta G^\circ < 0$, то реакция становится **возможной**.

При 1100 °С (1373 К):

$$\Delta G^{\circ}(1373) = 131,3 - (1373 \cdot 134,1 \cdot 10^{-3}) = 131,3 - 184,1 = -52,8 \text{ кДж.}$$

Меньшее значение $\Delta G^{\circ}(1373)$ по сравнению с $\Delta G^{\circ}(1273)$ свидетельствует о смещении равновесия вправо, и эндотермическая реакция становится устойчивой, т. е. протекает самопроизвольно.

Ответ: $\Delta G^{\circ}(298 \text{ К}) = 91,5 \text{ кДж;}$

$$\Delta G^{\circ}(1273 \text{ К}) = -39,4 \text{ кДж;}$$

$$\Delta G^{\circ}(1373 \text{ К}) = -52,8 \text{ кДж.}$$

Таким образом, химическая термодинамика позволяет установить принципиальную возможность протекания химической реакции и решить вопрос об условиях ее равновесия.

Таблица 2 – Стандартные энтальпии образования веществ

Вещество, (состояние)	$\Delta_f H^{\circ}(298);$ кДж/моль	Вещество, (состояние)	$\Delta_f H^{\circ}(298);$ кДж/моль
NO _(г)	90,2	Ca ₃ (PO ₄) _{2 (кр)}	-4137,6
NO _{2 (г)}	33,0	C ₂ H _{4 (г)}	52,3
CaO _(тв)	-635,5	H ₂ O _(л)	-241,8
P ₂ O _{5 (кр)}	-2984,0	C ₂ H ₅ OH _(г)	-235,3
Ca(OH) _{2 (тв)}	-986,2	H ₂ O _(ж)	-285,8
Fe ₂ O _{3(кр)}	-822,2	CO _(г)	-110,5
CO _{2 (г)}	-393,5	CH _{4 (г)}	-74,9
MgCO _{3 (кр)}	-1113,0	MgO _(кр)	-601,8
CaCO _{3 (кр)}	-1206,9	NH _{3 (г)}	-46,2
NiCl _{2 (кр)}	-304,2	HCl _(г)	-91,8
PdO _(тв)	-115,5	NH ₄ Cl _(кр)	-314,2
(NH ₂) ₂ CO _(тв)	-319,2	NH ₄ NO _{3 (тв)}	-365,4
C ₂ H _{2 (г)}	226,8		

Таблица 3 – Абсолютные стандартные энтропии веществ

Вещество, (состояние)	$S^{\circ}(298);$ Дж/моль·К	Вещество, (состояние)	$S^{\circ}(298);$ Дж/моль·К
N _{2 (г)}	191,5	H _{2 (г)}	130,5
NH _{3 (г)}	192,6	CO _{2 (г)}	213,7
CO _(г)	197,6	H ₂ O _(ж)	70,1
H ₂ O _(л)	188,7	NH ₄ Cl _(кр)	95,8
HCl _(г)	186,8	NO _(г)	210,6
O _{2 (г)}	205,0	NO _{2 (г)}	240,2
Ni _(кр)	29,9	NiCl _{2 (кр)}	98,1
PdO _(тв)	38,9	Pd _(тв)	37,7
(NH ₂) ₂ CO _(тв)	173,8	NH ₄ NO _{3 (тв)}	151,0
CH _{4 (г)}	186,2	C ₂ H _{2 (г)}	200,8
C _(уголь, графит)	5,7	Fe ₂ O _{3 (кр)}	87,5
Fe _(кр)	27,2	CH ₃ OH _(г)	126,8

Таблица 4 – Стандартные энергии Гиббса образования веществ

Вещество, (состояние)	$\Delta_f G^{\circ}(298);$ кДж/моль	Вещество, (состояние)	$\Delta_f G^{\circ}(298);$ кДж/моль
NO _(г)	86,6	ZnO _(кр)	-320,7
NO _{2(г)}	51,5	BeCO _{3 (кр)}	-944,7
CaO _(кр)	-604,2	Fe(OH) _{3 (кр)}	-699,6
Fe(OH) _{2 (кр)}	-479,7	Cr ₂ O _{3 (кр)}	-1059,0
Al ₂ O _{3 (кр)}	-1582,0	H ₂ O _(ж)	-237,2
BeO _(кр)	-582,0	CO _(г)	-137,1
CO _{2 (г)}	-394,4	CuO _(кр)	-129,4
MgCO _{3 (кр)}	-1029,3	MgO _(кр)	-569,6
CaCO _{3 (кр)}	-1128,8	HCl _(г)	-94,8
ZnCl _{2 (кр)}	-369,4	WO _{3 (кр)}	-763,9
CaC _{2 (тв)}	-67,8	C ₂ H _{2 (г)}	208,4
Ca(OH) _{2 (тв)}	-896,8	H ₂ O _(л)	-228,6
CH _{4 (г)}	-50,79	NiCl _{2 (кр)}	-258,0
NH _{3 (г)}	-16,51	NH ₄ NO _{3 (тв)}	-183,77

Контрольные задания

1. Пользуясь необходимыми термодинамическими величинами (таблица 2), определить: экзо- или эндотермической является данная реакция в стандартных условиях: $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$. Записать данное термохимическое уравнение.

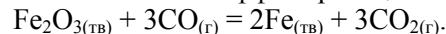
2. Рассчитать тепловой эффект химической реакции: $3\text{CaO}_{(кр)} + \text{P}_2\text{O}_5_{(кр)} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(кр)}$, пользуясь необходимыми термодинамическими величинами (таблица 2). Записать данное термохимическое уравнение.

3. Вычислить тепловой эффект реакции гидратации этилена с образованием этилового спирта (в стандартных условиях): $\text{C}_2\text{H}_{4(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(л)} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(г)}$, пользуясь необходимыми термодинамическими величинами (таблица 2). Записать данное термохимическое уравнение.

4. Пользуясь термодинамическими величинами (таблица 2), рассчитать: сколько тепла выделится при гашении водой 500 кг негашеной извести CaO , содержащей 20 % примесей (условия – стандартные)?

5. При соединении 20 граммов алюминия с кислородом в стандартных условиях выделилось 609,6 кДж. Определить стандартную энтальпию образования $\Delta_f H^\circ(298)$ оксида алюминия (Al_2O_3). Записать данное термохимическое уравнение.

6. Пользуясь стандартными энтальпиями образования веществ (таблица 2), вычислить тепловой эффект реакции:



Записать данное термохимическое уравнение.

7. Пользуясь стандартными энтальпиями образования веществ (таблица 2), определить: при сгорании какого вещества а) $\text{CH}_4(г)$, б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(г)}$ выделится больше энергии? Учсть, что при полном сгорании веществ образуются $\text{CO}_{2(г)}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$.

8. Реакция горения аммиака выражается термохимическим уравнением: $4\text{NH}_3(г) + 3\text{O}_2(г) = 2\text{N}_2(г) + 6\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$, $\Delta_f H^\circ(298) = -1530,28$ кДж. Вычислить стандартную энтальпию образования $\text{NH}_3(г)$, если $\Delta_f H^\circ(298)\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = -285,8$ кДж.

9. Определить, каким способом легче получить медь в стандартных условиях:

а) $\text{CuO}_{(тв)} + \text{C}_{(тв)} = \text{Cu}_{(тв)} + \text{CO}_{(г)}$; б) $\text{CuO}_{(тв)} + \text{H}_2(г) = \text{Cu}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$?

Использовать для расчетов термодинамические величины из таблицы 4.

10. Восстановление Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению:



Возможна ли эта реакция в стандартных условиях? Ответ подтвердить, рассчитав $\Delta S^\circ(298)$, используя данные таблицы 3, и $\Delta G^\circ(298)$ реакции по уравнению Гиббса.

11. Рассчитать $\Delta S^\circ(298)$, используя данные таблицы 3, и $\Delta G^\circ(298)$ реакции:

$\text{N}_2(г) + 3\text{H}_2(г) = 2\text{NH}_3(г)$, $\Delta_f H^\circ(298) = -92,4$ кДж, по уравнению Гиббса. Определить минимальную температуру, при которой в системе установится химическое равновесие ($\Delta G^\circ(298) = 0$).

12. Будет ли протекать реакция: $\text{ZnO}_{(кр)} + \text{CO}_{(г)} = \text{Zn}_{(кр)} + \text{CO}_{2(г)}$ при стандартных условиях? Ответ дать на основании расчета $\Delta G^\circ(298)$ реакции, используя термодинамические величины из таблицы 4.

13. Какая степень окисления: +2 или +3 более характерна для железа? Сделать вывод, вычислив $\Delta G^\circ(298)$ реакции, используя термодинамические величины из таблицы 4: $4\text{Fe}(\text{OH})_{2(кр)} + \text{O}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = 4\text{Fe}(\text{OH})_{3(кр)}$.

14. Определить $\Delta_f H^\circ(298)$ и $\Delta G^\circ(298)$ реакций:

а) $\text{MgCO}_3(кр) = \text{MgO}_{(кр)} + \text{CO}_{2(г)}$; б) $\text{CaCO}_3(кр) = \text{CaO}_{(кр)} + \text{CO}_{2(г)}$, используя термодинамические величины из таблиц 2 и 4. Сделать вывод: какой из карбонатов обладает большей термической устойчивостью?

15. Чем можно объяснить, что при стандартных условиях невозможна экзотермическая реакция: $\text{H}_2(г) + \text{CO}_{2(г)} = \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$, тепловой эффект которой равен $\Delta_f H^\circ(298) = -2,85$ кДж? Ответ подтвердить расчетами $\Delta S^\circ(298)$, используя термодинамические величины из таблицы 3, и $\Delta G^\circ(298)$ реакции, используя уравнение Гиббса.

16. Будет ли протекать в стандартных условиях реакция: $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_2(г)$? Ответ мотивировать, вычислив $\Delta G^\circ(298)$ данной реакции, используя уравнение Гиббса. Для расчета $\Delta_f H^\circ(298)$ и $\Delta S^\circ(298)$ реакции использовать термодинамические величины из таблиц 2 и 3.

17. Исходя из значений стандартных энтальпий образования (таблица 2) и абсолютных стандартных энтропий (таблица 3) соответствующих веществ, вычислить $\Delta G^\circ(298)$, используя уравнение Гиббса, реакции, протекающей по уравнению: $\text{NH}_3(г) + \text{HCl}_{(г)} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(кр)}$. Будет ли данная реакция протекать самопроизвольно при стандартных условиях?

18. Определить по уравнению Гиббса $\Delta G^\circ(298)$ реакции: $4\text{NH}_3(\text{г}) + 5\text{O}_2(\text{г}) = 4\text{NO}(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{н})$. Вычисления сделать, используя стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(298)$ в таблице 2 и абсолютные стандартные энтропии $S^\circ(298)$ в табл. 3 соответствующих веществ. Возможна ли эта реакция в стандартных условиях?

19. Какой из карбонатов: $\text{BeCO}_3(\text{к})$ или $\text{CaCO}_3(\text{к})$, можно получить по реакции взаимодействия соответствующих основных оксидов: BeO и CaO с диоксидом углерода (II) – CO_2 ? Сделать вывод, вычислив $\Delta G^\circ(298)$ реакций, используя термодинамические величины из таблицы 4.

20. Определить $\Delta G^\circ(298)$ реакции: $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{кр}) + 2\text{Al}(\text{кр}) = 2\text{Cr}(\text{кр}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{кр})$, используя термодинамические величины из таблицы 4. Сделать вывод: будет ли протекать самопроизвольно данная реакция в стандартных условиях?

21. Определить возможность протекания реакции в стандартных условиях:

$\text{Zn}(\text{кр}) + 2\text{HCl}(\text{г}) = \text{ZnCl}_2(\text{кр}) + \text{H}_2(\text{г})$, используя термодинамические величины из таблицы 4. Сделать вывод на основании расчета $\Delta G^\circ(298)$ реакции.

22. Определить возможность протекания реакции в стандартных условиях:

$\text{Ni}(\text{кр}) + 2\text{HCl}(\text{г}) = \text{NiCl}_2(\text{кр}) + \text{H}_2(\text{г})$. Сделать вывод на основании расчета $\Delta G^\circ(298)$ реакции, используя уравнение Гиббса. Для расчета воспользоваться термодинамическими величинами из таблиц 2 и 3.

23. Существует много способов получения металлов. Например,

а) карботермия: $\text{WO}_3(\text{кр}) + 3\text{CO}(\text{г}) = \text{W}(\text{кр}) + 3\text{CO}_2(\text{г})$;

б) металлотермия: $\text{WO}_3(\text{кр}) + 3\text{Ca}(\text{тв}) = \text{W}(\text{кр}) + 3\text{CaO}(\text{кр})$.

Определить: какой процесс будет легче протекать в стандартных условиях? Сделать вывод на основании расчета $\Delta G^\circ(298)$ реакции, используя термодинамические величины из таблицы 4.

24. Определить, возможна ли в стандартных условиях реакция получения палладиевой черни, которая применяется в качестве катализатора во многих химических процессах: $\text{PdO}(\text{тв}) + \text{CO}(\text{г}) = \text{Pd}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$? Сделать вывод на основании расчета $\Delta G^\circ(298)$ реакции, используя уравнение Гиббса. Для расчета использовать термодинамические величины из таблиц 2 и 3.

25. Мочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ используется в сельском хозяйстве в качестве азотного удобрения и как добавка в корм животным. Определить, возможен ли процесс образования мочевины в стандартных условиях по реакции: $2\text{NH}_3(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = (\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{н})$?

Сделать вывод на основании расчета $\Delta G^\circ(298)$ реакции, используя уравнение Гиббса. Для расчета использовать термодинамические величины из таблиц 2 и 3.

26. Нитрат аммония – NH_4NO_3 – ценное азотное удобрение. Рассчитать, возможен ли процесс получения данного удобрения в стандартных условиях по реакции: $2\text{N}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{н}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{тв})$? Использовать уравнение Гиббса и термодинамические величины из таблиц 2 и 3.

27. Ацетилен в смеси с кислородом используют для сварки и резки металлов (автогенная сварка; температура пламени достигает 3150°C). Ацетилен получают различными способами. Например,

а) действием воды на карбид кальция:

$\text{CaC}_2(\text{тв}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{тв})$;

б) пиролизом метана: $2\text{CH}_4(\text{г}) = \text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г})$. Рассчитать $\Delta G^\circ(298)$ реакций, используя термодинамические величины из таблицы 4, и сделать вывод: возможны ли они в стандартных условиях?

28. Одним из перспективных способов получения искусственного топлива является реакция: $\text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{н}) + \text{CH}_4(\text{г})$, $\Delta H^\circ(298) = 76,8$ кДж. Возможен ли данный процесс в стандартных условиях? Сделать вывод на основании расчета $\Delta S^\circ(298)$, используя термодинамические величины из таблицы 3, и $\Delta G^\circ(298)$ реакции по уравнению Гиббса.

29. Железо под воздействием внешней среды (H_2O , O_2) ржавеет, т. е. подвергается коррозии. Определить, какое состояние для железа (Fe° или Fe^{+3}) является термодинамически более устойчивым? Сделать вывод на основании расчета $\Delta G^\circ(298)$ реакции: $4\text{Fe}(\text{кр}) + 3\text{O}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{н}) = 4\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{кр})$, используя термодинамические величины из таблицы 4.

30. Наиболее перспективным жидким топливом является метанол (метиловый спирт) – CH_3OH . Определить, возможен ли процесс получения метанола в стандартных условиях по реакции: $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$, $\Delta H^\circ(298) = -128,1$ кДж? Сделать вывод на основании расчета $\Delta S^\circ(298)$, используя термодинамические величины из таблицы 3, и $\Delta G^\circ(298)$ реакции по уравнению Гиббса.

IV. Химическая кинетика и равновесие в гомогенных и гетерогенных системах

Типовые задачи и их решение

1. В системе: $\text{CO}_{(r)} + \text{Cl}_{2(r)} = \text{COCl}_{2(r)}$ концентрацию CO увеличили от 0,3 до 1,2 моль/л, а концентрацию хлора – от 0,2 до 0,6 моль/л. Определить, во сколько раз возрастет скорость реакции?

Дано:

Реакция: $\text{CO}_{(r)} + \text{Cl}_{2(r)} = \text{COCl}_{2(r)}$,

$c_0(\text{CO}) = 0,3$ моль/л,

$c_1(\text{CO}) = 1,2$ моль/л,

$c_0(\text{Cl}_2) = 0,2$ моль/л,

$c_1(\text{Cl}_2) = 0,6$ моль/л.

$V_1 / V_0 = ?$

Решение

На основании закона действия масс скорость гомогенной реакции (V) выражается через концентрации реагирующих веществ следующим образом:

$$V = k \cdot c(\text{CO}) \cdot c(\text{Cl}_2),$$

где $c(\text{CO})$ – молярная концентрация оксида углерода (II), моль/л;

$c(\text{Cl}_2)$ – молярная концентрация хлора, моль/л;

k – коэффициент пропорциональности (константа скорости).

Начальная скорость: $V_0 = k \cdot 0,3 \cdot 0,2 = 0,06 \cdot k$.

С увеличением концентраций реагирующих веществ она (V_1) возрастет и составит:

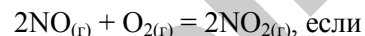
$$V_1 = k \cdot 1,2 \cdot 0,6 = 0,72 \cdot k.$$

$$\text{Тогда: } \frac{V_1}{V_0} = \frac{0,72k}{0,06k} = 12.$$

Следовательно, скорость реакции возрастет в 12 раз.

Ответ: $V_1 / V_0 = 12$ раз.

2. Определить, как изменится скорость реакции:



а) увеличить давление в системе в 3 раза;

б) повысить концентрацию NO в 3 раза?

Дано:

Реакция: $2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{NO}_{2(r)}$,

а) $p_1 = 3p$;

б) $c_1(\text{NO}) = 3c_0$.

а) $V_1 / V_0 = ?$ б) $V_1 / V_0 = ?$

Решение

На основании закона действия масс скорость реакции:

а) до изменения давления выражается уравнением:

$$V_0 = k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2).$$

Вследствие увеличения давления в 3 раза концентрация каждого из реагирующих веществ возросла в 3 раза. Скорость изменилась и составила:

$$V_1 = k \cdot (3c)^2(\text{NO}) \cdot 3c(\text{O}_2) = 27 \cdot k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2).$$

Тогда

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{27 \cdot k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)}{k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)} = 27,$$

следовательно, скорость реакции возросла в 27 раз:

б) с повышением концентрации NO в 3 раза скорость составит:

$$V_1 = k \cdot (3c)^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2) = 9 \cdot k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2).$$

Сравнив выражения для V_0 и V_1 , находим:

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{9 \cdot k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)}{k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)} = 9,$$

что скорость реакции возрастает в 9 раз.

Ответ: а) возрастает в 27 раз; б) возрастает в 3 раза.

3. Определить, во сколько раз увеличится скорость химической реакции, если повысить ее температуру на 30 °С. Температурный коэффициент скорости реакции (γ) равен 3.

Дано:

$$\Delta T = 30,$$

$$\gamma = 3.$$

$$VT_2 / VT_1 = ?$$

Решение

Согласно правилу Вант-Гоффа:

$$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где $T_2 - T_1 = \Delta T$; $\Delta T = 30$. Подставим значения:

$$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = 3^{\frac{30}{10}} = 3^3 = 27,$$

т. е. скорость реакции увеличится в 27 раз.

Ответ: $VT_2 / VT_1 = 27$ раз.

4. Определить, чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 50 °C скорость реакции возрастает в 32 раза?

Дано:

$$VT_2 / VT_1 = 32 \text{ раза},$$

$$\Delta T = 50$$

$$\gamma = ?$$

Решение

Согласно уравнению Вант-Гоффа:

$$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

Подставим значения: $32 = \gamma^5$; отсюда $\gamma = 2$.

Ответ: $\gamma = 2$.

5. При 130 °C некоторая реакция заканчивается за 24 минуты. Принимая температурный коэффициент скорости реакции равным 2, рассчитать за какое время закончится эта реакция, если проводить ее:

а) при 150 °C; б) при 80 °C.

Дано:

$$T_1 = 130 \text{ °C}, \tau_{T_1} = 24 \text{ мин}$$

$$\text{а) } T_2 = 150 \text{ °C},$$

$$\text{б) } T_2 = 80 \text{ °C},$$

$$\gamma = 2$$

а) $\tau_{T_2} = ?$

б) $\tau_{T_2} = ?$

Решение

Между скоростью реакции и временем ее протекания существует обратно пропорциональная зависимость:

$$V = \frac{\Delta c}{\Delta \tau}.$$

Следовательно, правило Вант-Гоффа можно записать:

$$\frac{\tau_{T_1}}{\tau_{T_2}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где τ_{T_1} – время реакции при температуре T_1 ;

τ_{T_2} – время реакции при температуре T_2 .

а) $T_1 = 273 + 130 = 403 \text{ К}$; $T_2 = 273 + 150 = 423 \text{ К}$; $\tau_{T_1} = 24 \text{ мин}$;

$\gamma = 2$. Подставим значения:

$$\frac{24}{\tau_{T_2}} = 2^{\frac{423 - 403}{10}}; \frac{24}{\tau_{T_2}} = 2^2; \tau_{T_2} = \frac{24}{4} = 6,$$

$\tau_{T_2} = 6 \text{ мин}$,

т. е. при температуре 150 °C реакция закончится за 6 минут.

б) $T_1 = 403 \text{ К}$; $T_2 = 273 + 80 = 353 \text{ К}$; $\tau_{T_1} = 24 \text{ мин}$; $\gamma = 2$.

Подставим значения:

$$\frac{24}{\tau_{T_2}} = 2^{\frac{353-403}{10}}; \frac{24}{\tau_{T_2}} = 2^{-5}; \tau_{T_2} = \frac{24 \cdot 32}{1} = 768,$$

$\tau_{T_2} = 768$ мин = 12 час 48 мин, т. е. при температуре 80 °С реакция закончится за 12 час 48 мин.

Ответ: а) 6 минут; б) 12 час 48 мин.

6. При нагревании оксида азота (IV) в закрытом сосуде до некоторой температуры равновесие реакции: $2\text{NO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ устанавливается при концентрации веществ (моль/л): $[\text{NO}_2] = 0,3$; $[\text{NO}] = 1,2$; $[\text{O}_2] = 0,6$. Вычислить константу равновесия реакции для этой температуры и исходную концентрацию NO_2 .

Решение

Константу равновесия данной реакции рассчитывают, исходя из равновесных концентраций исходных и конечных веществ в соответствии с законом действия масс:

$$K_C = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{1,2^2 \cdot 0,6}{0,3^2} = 9,6.$$

Поскольку к моменту установления равновесия в указанной системе образуется 1,2 моль NO , а по стехиометрии реакции из 2 моль NO_2 образуется 2 моль NO , то количество израсходованного к этому времени оксида азота (IV) также составит 1,2 моль, что видно из следующей пропорции:

$$2 \text{ моль } \text{NO}_2 - 2 \text{ моль } \text{NO}$$

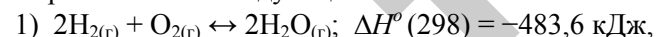
$$X \text{ моль } \text{NO}_2 - 1,2 \text{ моль } \text{NO}$$

$X = 1,2$ моль, т. е. израсходованная концентрация $c(\text{NO}_2)_{\text{изр}} = 1,2$ моль/л.

Исходная концентрация NO_2 составит: $c(\text{NO}_2)_{\text{исх}} = [\text{NO}_2] + c(\text{NO}_2)_{\text{изр}} = 0,3 + 1,2 = 1,5$ моль/л.

Ответ: $K_C = 9,6$; $c(\text{NO}_2)_{\text{исх}} = 1,5$ моль/л.

7. Определить, в сторону прямой или обратной реакции сместится равновесие в следующих системах:



при: а) понижении температуры; б) повышении давления.

Решение

а). Согласно принципу Ле Шателье: понижение температуры приводит к смещению химического равновесия в сторону экзотермического процесса. Поскольку первая реакция – экзотермическая ($\Delta H^\circ < 0$), то с понижением температуры произойдет сдвиг равновесия в сторону прямой реакции. Во второй – эндотермической реакции ($\Delta H^\circ > 0$), наоборот – в сторону обратной.

б). С повышением давления по принципу Ле Шателье должно произойти смещение равновесия в сторону образования меньшего количества молей газообразных веществ (уменьшение объема газа). В первой – гомогенной системе – смещение равновесия произойдет в сторону прямой реакции (3 объема газа → 2 объема газа), а во второй – гетерогенной – в сторону обратной реакции (0 объемов газа → 1 объем газа).

8. В равновесной системе: $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ давление увеличили в 5 раз. Рассчитать, как изменятся скорости прямой и обратной реакций? В сторону какой реакции сместится равновесие?

Решение

До изменения давления в равновесной гомогенной системе скорость прямой реакции в соответствии с законом действия масс выражается уравнением:

$$\vec{V}_o = k_1 \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3; \vec{V}_o = k_2 \cdot [\text{NH}_3]^2.$$

С увеличением давления в 5 раз скорость изменилась и составила:

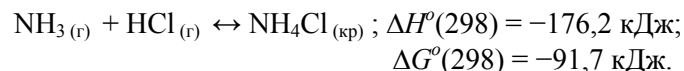
$$\vec{V}_1 = k_1 \cdot [5\text{N}_2] \cdot [5\text{H}_2]^3 = 625 \cdot k_1 \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3;$$

$$\vec{V}_1 = k_2 \cdot [5\text{NH}_3]^2 = 25 \cdot k_2 \cdot [\text{NH}_3]^2.$$

Сравнивая скорости прямой и обратной реакций, делаем вывод: скорость прямой реакции по отношению к скорости обратной реакции увеличилась в 25 раз (625/25).

Следовательно, с увеличением давления равновесие в системе сместится в сторону прямой реакции.

9. Процесс образования хлорида аммония обратим:



Выразить и рассчитать константу равновесия (K_c) этой обратимой реакции. Определить, как повлияет: а) увеличение давления; б) уменьшение температуры на смещение равновесия в этой системе?

Решение

Выражение константы обратимой гетерогенной реакции имеет вид:

$$K_c = \frac{1}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{HCl}]},$$

где $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 1$, т. к. хлорид аммония является кристаллическим веществом.

Уравнение связи константы равновесия и энергии Гиббса:

$$\Delta G^\circ(298) = -5,71 \cdot \lg K_c; \text{ кДж}.$$

Подставляем значения и определяем K_c :

$$-91,7 = -5,71 \cdot \lg K_c.$$

Получаем: $\lg K_c \approx 16$. Откуда

$$K_c = 10^{16}.$$

Большое значение константы равновесия показывает, что при стандартной температуре равновесие реакции сильно смещено вправо.

При увеличении давления равновесие будет смещаться вправо, т. к. прямая реакция протекает с уменьшением давления (2 объема газа \rightarrow 0 объемов газа). При уменьшении температуры равновесие

также будет смещаться вправо, т. к. прямая реакция – экзотермическая ($\Delta H^\circ(298) = -176,2 \text{ кДж}$).

IV. 1. Зависимость скорости химической реакции от температуры

Контрольные задачи

1. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2. При 20 °С скорость реакции составляет 0,04 моль/(л·ч). Какова скорость этой реакции при: а) 40 °С; б) 0 °С?

2. При 30 °С скорость химической реакции равна 0,01 моль/(л·мин). Какова она при а) 0 °С; б) 60 °С, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

3. При 40 °С скорость химической реакции составляет 0,2 моль/(л·ч). Какова она при: а) 10 °С; б) 100 °С, если температурный коэффициент скорости реакции равен 2?

4. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3. При 50 °С скорость реакции составляет 0,05 моль/л·мин. Какова скорость этой реакции при: а) 20 °С; б) 70 °С?

5. Во сколько раз возрастет скорость химической реакции при повышении температуры с 10 до 60 °С, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

6. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции при увеличении температуры на 30 °С?

7. Реакция при 50 °С заканчивается за 2 мин 15 с. За какое время закончится эта реакция при 70 °С, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

8. При 20 °С реакция протекает за 2 мин. Сколько времени будет протекать эта реакция при: а) 0 °С; б) 50 °С? Температурный коэффициент скорости реакции равен 2.

9. На сколько градусов следует увеличить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 27 раз? Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

10. При 30 °С реакция заканчивается за 25 мин, при 50 °С – за 4 мин. Рассчитать температурный коэффициент скорости реакции.

11. Скорость реакции при 0 °С равна 1 моль/(л·с). Вычислить скорость этой реакции при 30 °С, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

12. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции при увеличении температуры на: а) 30 °С; б) 50 °С?

13. Во сколько раз уменьшится скорость химической реакции при понижении температуры на: а) 20 °С; б) 40 °С? Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

14. На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы скорость химической реакции возросла в 16 раз? Температурный коэффициент скорости реакции равен 2.

15. При повышении температуры на 60 °С скорость химической реакции возросла в 64 раза. Вычислить температурный коэффициент скорости реакции.

16. Скорость химической реакции возросла в 81 раз. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3. На сколько градусов была повышена температура?

17. При 10 °С реакция заканчивается за 120 секунд, а при 20 °С – за 60 секунд. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции?

18. Реакция при 20 °С протекает за 90 секунд. Сколько времени потребуется для завершения этой реакции при 40 °С, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

19. Скорость химической реакции при 40 °С равна 1 моль/(л·с). Вычислить скорость этой реакции при 80 °С, если температурный коэффициент скорости реакции равен 4.

20. При увеличении температуры на 50 °С скорость химической реакции возросла в 1024 раз. Вычислить температурный коэффициент скорости реакции.

21. Во сколько раз уменьшится скорость химической реакции, если температуру газовой смеси понизить от 140 до 100 °С? Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

22. На сколько градусов следует повысить температуру системы, чтобы скорость протекающей в ней реакции возросла в 64 раза. Температурный коэффициент скорости реакции равен 4.

23. При 30 °С реакция заканчивается за 4 мин, а при 10 °С – за 16 мин. Вычислить температурный коэффициент скорости реакции.

Сколько времени потребуется на прохождение этой реакции при 20 °С?

24. При повышении температуры на 20 °С скорость реакции возросла в 9 раз. Вычислить температурный коэффициент скорости реакции.

25. Температурный коэффициент скорости реакции равен 4. При 30 °С скорость реакции составляет 0,02 моль/(л·мин). Какова скорость этой реакции при: а) 0 °С; б) 50 °С?

26. Как изменится скорость химической реакции при понижении температуры с 80 °С до 20 °С, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

27. Реакция при 60 °С заканчивается за 1 мин 30 с. Сколько времени потребуется для окончания данной реакции при 80 °С, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

28. Во сколько раз уменьшится скорость химической реакции, если температуру газовой смеси понизить от 40 °С до 0 °С? Температурный коэффициент скорости реакции равен 2.

29. На сколько градусов следует понизить температуру, чтобы скорость химической реакции уменьшилась в 27 раз? Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

30. При 30 °С реакция заканчивается за 4 мин. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2. Сколько времени потребуется на прохождение этой реакции при 10 °С?

IV. 2. Зависимость скорости химической реакции от концентрации

Контрольные задачи

1. Свинец можно восстановить из оксида свинца (IV) с помощью водорода: $\text{PbO}_2(\text{тв}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{Pb}(\text{тв}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{л})$. Написать выражение скорости данной реакции согласно закону действия масс. Как изменится скорость этой реакции, если увеличить концентрацию водорода в 4 раза?

2. Метиловый спирт получают по реакции: $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$. Написать выражение скорости этой реакции согласно

закону действия масс и рассчитать, как изменится скорость реакции, если увеличить давление в системе в 2 раза?

3. Взаимодействие оксида азота (II) с кислородом протекает по уравнению: $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$. Рассчитать, как изменится скорость этой реакции, если увеличить концентрацию NO в 3 раза?

4. Оксид азота (II) и хлор взаимодействуют по уравнению:

$2\text{NO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} = 2\text{NOCl}_{(г)}$. Рассчитать, во сколько раз следует увеличить концентрацию NO при неизменной концентрации Cl_2 , чтобы скорость реакции возросла в 16 раз?

5. Выразить скорость реакции горения серы в кислороде: $\text{S}_{(тв)} + \text{O}_{2(г)} = \text{SO}_{2(г)}$ через концентрации реагирующих веществ согласно закону действия масс. Рассчитать, как изменится скорость этой реакции при увеличении концентрации исходных веществ в 4 раза?

6. При окислении аммиака кислородом в определенных условиях образуются азотная кислота и вода: $\text{NH}_{3(г)} + 2\text{O}_{2(г)} = \text{HNO}_{3(ж)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$. Написать выражение ее скорости согласно закону действия масс. Рассчитать, как изменится скорость реакции, если увеличить давление в системе в 3 раза?

7. Водяной газ (смесь равных объемов CO и H_2) получают путем пропускания водяных паров через раскаленный уголь: $\text{C}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{(г)} + \text{H}_{2(г)}$. Написать выражение скорости данной реакции согласно закону действия масс. Рассчитать, как изменится скорость реакции при увеличении концентрации исходных веществ в 5 раз?

8. Горение водорода сопровождается образованием паровой воды: $2\text{H}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$. Написать выражение скорости данной реакции согласно закону действия масс. Определить, как изменится скорость реакции, если увеличить концентрацию водорода в 3 раза?

9. Реакция между оксидом серы (IV) и оксидом азота (IV) протекает по уравнению: $\text{SO}_{2(г)} + \text{NO}_{2(г)} = \text{SO}_{3(г)} + \text{NO}_{(г)}$. Привести выражение скорости этой реакции в соответствии с законом действия масс. Рассчитать, как изменится скорость реакции, если увеличить концентрацию SO_2 в 3 раза?

10. При ограниченном доступе кислорода сера может быть получена по реакции: $2\text{H}_2\text{S}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{S}_{(тв)}$. Написать выражение скорости этой реакции согласно закону действия масс и рассчитать, как изменится скорость реакции, если уменьшить концентрации исходных веществ в 3 раза?

11. Горение метана в кислороде протекает по уравнению:

$\text{CH}_{4(г)} + 2\text{O}_{2(г)} = \text{CO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$. Привести выражение скорости этой реакции согласно закону действия масс и рассчитать, как изменится скорость реакции, если увеличить концентрацию O_2 в 3 раза?

12. При температуре выше 1200°C или под действием электрических разрядов азот соединяется с кислородом с образованием оксида азота (II):

$\text{N}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{(г)}$. Написать выражение скорости этой реакции согласно закону действия масс и рассчитать, как изменится скорость реакции, если увеличить концентрации исходных веществ в 3 раза?

13. При восстановлении оксида серы (IV) водородом образуются кристаллическая сера и пары воды: $\text{SO}_{2(г)} + 2\text{H}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{S}_{(тв)}$. Написать выражение скорости приведенной реакции согласно закону действия масс. Рассчитать, как изменится скорость реакции, если уменьшить концентрацию H_2 в 4 раза?

14. Оксид азота (II) при низких температурах конденсируется по уравнению: $2\text{NO}_{(г)} = \text{N}_2\text{O}_{2(ж)}$. Рассчитать, как изменится скорость реакции при увеличении давления NO в 4 раза?

15. Для реакции, протекающей по уравнению: $2\text{NO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} = 2\text{NOCl}_{(г)}$, привести выражение скорости согласно закону действия масс и рассчитать, как изменится скорость реакции, если увеличить концентрации исходных веществ в 2 раза?

16. Реакция получения метилового спирта из оксида углерода (II) и водорода имеет вид: $\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(ж)}$. Во сколько раз следует увеличить концентрацию водорода при неизменной концентрации CO, чтобы скорость реакции возросла в 25 раз?

17. Окисление аммиака кислородом в определенных условиях протекает по уравнению: $\text{NH}_{3(г)} + 2\text{O}_{2(г)} = \text{HNO}_{3(ж)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$. Рассчитать, как изменится скорость реакции, если увеличить давление в системе в 2 раза?

18. Во сколько раз следует увеличить концентрацию оксида углерода (II), чтобы скорость реакции: $2\text{CO}_{(г)} = \text{CO}_{2(г)} + \text{C}_{(тв)}$, протекающей при низких температурах, возросла в 4 раза?

19. Для реакции, протекающей по уравнению: $\text{H}_{2(г)} + \text{Cl}_{2(г)} = 2\text{HCl}_{(г)}$, записать выражение скорости согласно закону действия

масс. Рассчитать, как изменится скорость реакции, если концентрации реагирующих веществ уменьшить в 5 раз?

20. Как изменится скорость химической реакции, протекающей по уравнению: $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_{3(\text{г})}$, если а) увеличить концентрацию SO_2 в 3 раза; б) уменьшить концентрацию O_2 в 4 раза? Сделать расчет, используя выражение скорости для данной реакции согласно закону действия масс.

21. Во сколько раз необходимо увеличить для реакции:

$\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + \text{SO}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{н})} + 3\text{S}_{(\text{тв})}$ концентрацию а) H_2S или б) SO_2 при неизменной концентрации второго компонента, чтобы в обоих случаях скорость реакции возросла в 9 раз? Сделать расчет, используя выражение скорости для данной реакции согласно закону действия масс.

22. Как изменится скорость химической реакции: $2\text{Fe}_{(\text{тв})} + 3\text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{FeCl}_{3(\text{тв})}$, если концентрации исходных веществ увеличить в 3 раза? Сделать расчет, используя выражение скорости для данной реакции согласно закону действия масс.

23. Оксид азота (II) и хлор взаимодействуют по уравнению:

$2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{NOCl}_{(\text{г})}$. Рассчитать, во сколько раз следует увеличить концентрацию NO при неизменной концентрации хлора, чтобы скорость реакции возросла в 64 раза?

24. При взаимодействии оксида углерода (IV) с раскаленным углем образуется оксид углерода(II): $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{тв})} = 2\text{CO}_{(\text{г})}$. Как изменится скорость этой реакции, если концентрации исходных веществ увеличить в 8 раз? Сделать расчет, используя выражение скорости для данной реакции согласно закону действия масс.

25. Алюминий реагирует с бромом по уравнению:

$2\text{Al}_{(\text{г})} + 3\text{Br}_{2(\text{г})} = 2\text{AlBr}_{3(\text{г})}$. Написать выражение скорости этой реакции согласно закону действия масс и рассчитать, как изменится ее скорость при увеличении концентрации брома в 5 раз?

26. Написать выражение скорости для реакции: $\text{NH}_{3(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{к})}$, согласно закону действия масс. Как изменится скорость реакции, если давление в системе увеличить в 3 раза?

27. Написать выражение скорости для реакции:

$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{тв})} + 3\text{CO}_{(\text{г})} = 2\text{Fe}_{(\text{тв})} + 3\text{CO}_{2(\text{г})}$, согласно закону действия масс. Как изменится скорость реакции, если давление в системе увеличить в 2 раза?

28. Написать выражение скорости для реакции:

$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{кр})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{Fe}_{(\text{кр})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{н})}$, согласно закону действия масс. Как изменится скорость реакции, если концентрации исходных веществ увеличить в 3 раза?

29. Написать выражение скорости для реакции:

$\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$, согласно закону действия масс. Во сколько раз следует увеличить концентрацию: а) азота; б) водорода при неизменной концентрации второго компонента, чтобы скорость данной реакции возросла в 27 раз?

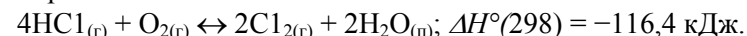
30. Написать выражение скорости для реакции:

$\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{NO}_{2(\text{г})} = \text{SO}_{3(\text{г})} + \text{NO}_{(\text{г})}$, согласно закону действия масс. Рассчитать, как изменится скорость реакции, если увеличить концентрации исходных веществ в 2 раза?

IV. 3. Химическое равновесие в гомо- и гетерогенных реакциях

Контрольные задания

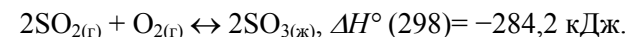
1. При определенных условиях реакция хлороводорода с кислородом обратима:



Выразить константу равновесия (K_c) для этой реакции через концентрации веществ согласно закону действия масс. Определить, как сместится равновесие при: а) увеличении температуры; б) повышении давления?

2. Концентрации веществ в системе: $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{н})} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(\text{г})}$, в момент равновесия составили (моль/л): $[\text{H}_2] = 0,3$; $[\text{I}_2] = 0,4$; $[\text{HI}] = 0,2$. Рассчитать константу равновесия (K_c) и исходные концентрации водорода и иода.

3. Реакция протекает по уравнению:



Как повлияет на смещение равновесия увеличение температуры? Рассчитать, как изменятся скорости прямой и обратной реакций при увеличении давления в системе в 3 раза? В какую сторону сместится при этом равновесие? Выразить константу равновесия (K_c) этой обратимой реакции.

4. Как повлияет увеличение давления на смещение равновесия в системах:

а) $\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{r})}$; б) $3\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{кр})} + \text{CO}_{(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{кр})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$? Выразить константы равновесия (K_c) для этих обратимых реакций.

5. Как следует изменить температуру и давление (увеличить или уменьшить), чтобы равновесие в реакциях сместить вправо:

а) $\text{CaCO}_{3(\text{r})} \leftrightarrow \text{CaO}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$; $\Delta H^\circ (298) = 178 \text{ кДж}$;

б) $\text{N}_{2(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{r})}$; $\Delta H^\circ (298) = -92,4 \text{ кДж}$? Выразить константы равновесия (K_c) для этих обратимых реакций.

6. Как повлияет уменьшение давления на смещение равновесия в химических реакциях: а) $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{ж})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{r})}$;

б) $2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{r})}$;

в) $3\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{кр})} + \text{CO}_{(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{кр})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$.

Выразить константы равновесия (K_c) для этих обратимых реакций.

7. Рассчитать, как изменятся скорости прямой и обратной реакций в системе: $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{кр})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{Fe}_{(\text{кр})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{н})}$, если увеличить давление в 3 раза? Произойдет ли при этом смещение равновесия? Выразить константу равновесия (K_c) для приведенной реакции.

8. Вычислить равновесные концентрации водорода [H_2] и иода [I_2] в реакции: $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{н})} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(\text{r})}$, если их исходные концентрации составляли: $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 0,03$ моль/л, а равновесная концентрация [HI] = 0,04 моль/л. Вычислить константу равновесия (K_c) данной реакции.

9. В реакции: $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{н})} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(\text{r})}$ исходные концентрации водорода и иода составляли: $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 1$ моль/л. Вычислить равновесные концентрации веществ и константу равновесия реакции (K_c), если к моменту равновесия прореагировало по 50 % исходных веществ.

10. Процесс взаимодействия аммиака с водой обратим:

$\text{NH}_{3(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{ж})}$. Выразить константу равновесия (K_c) этой реакции. Определить, как повлияет на смещение равновесия в этой системе понижение давления?

11. При растворении хлора в воде образуются кислоты: соляная и хлорноватистая. Процесс обратим: $\text{Cl}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \leftrightarrow \text{HCl}_{(\text{р})} + \text{HClO}_{(\text{р})}$. Выразить константу равновесия (K_c) этой обратимой реак-

ции. Определить, как повлияет на смещение равновесия в этой системе повышение давления?

12. Равновесие реакции: $2\text{NO}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$ установилось при концентрациях (моль/л): $[\text{NO}_2] = 0,02$; $[\text{NO}] = 0,16$; $[\text{O}_2] = 0,08$. Вычислить константу равновесия (K_c) этой обратимой реакции и исходную концентрацию $c(\text{NO}_2)$. Как повлияет на смещение равновесия реакции уменьшение давления?

13. Обратимая реакция протекает по уравнению: $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{COCl}_{2(\text{r})}$. Рассчитать, как изменятся скорости прямой и обратной реакций при увеличении давления в системе в 5 раз? В сторону какой реакции сместится при этом равновесие? Выразить константу равновесия (K_c) этой реакции.

14. При нагревании хлорида аммония происходит его возгонка в результате обратимого разложения соли: $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{NH}_{3(\text{r})} + \text{HCl}_{(\text{r})}$. Как повлияет на смещение равновесия в этой системе: а) увеличение давления; б) уменьшение концентрации NH_3 ? Выразить константу равновесия (K_c) данной реакции.

15. В системе: $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{COCl}_{2(\text{r})}$ равновесие установилось при концентрациях (моль/л): $[\text{Cl}_2] = 0,3$; $[\text{CO}] = 0,2$; $[\text{COCl}_2] = 1,2$. Рассчитать константу равновесия (K_c) системы и исходные концентрации хлора и оксида углерода (II). Как повлияет на смещение равновесия реакции увеличение давления?

16. Реакция протекает по уравнению: $\text{C}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{CH}_{4(\text{r})}$. Рассчитать, как изменятся скорости прямой и обратной реакций при увеличении давления в системе в 4 раза? В сторону какой реакции при этом сместится равновесие? Выразить константу равновесия (K_c) этой реакции.

17. Исходные концентрации оксида углерода (II) и паров воды равны: $c(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{CO}) = 0,03$ моль/л. Вычислить равновесные концентрации веществ в системе $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{н})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$, если равновесная концентрация $[\text{CO}_2] = 0,01$ моль/л. Определить константу равновесия (K_c) этой реакции.

18. При некоторой температуре равновесие в системе: $2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(\text{r})}$ наступило при концентрациях (моль/л): $[\text{SO}_2] = 0,04$; $[\text{O}_2] = 0,01$; $[\text{SO}_3] = 0,02$. Вычислить константу равновесия (K_c) и исходные концентрации оксида серы (IV) и кислорода. Как повлияет на смещение равновесия реакции увеличение давления?

19. Исходные концентрации оксида азота (II) и хлора в системе: $2\text{NO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NOCl}_{(г)}$ составляли (моль/л): $c(\text{NO}) = 0,5$; $c(\text{Cl}_2) = 0,2$. Вычислить константу равновесия (K_c), если к моменту его наступления прореагировало 20 % оксида азота (II). Как повлияет увеличение давления на смещение равновесия в системе?

20. Реакция: $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \leftrightarrow \text{COCl}_{2(г)}$ протекает в объеме 10 л. Состав равновесной смеси: 14 г CO; 35,5 г Cl_2 и 49,5 г COCl_2 . Вычислить константу равновесия реакции (K_c). Как повлияет увеличение давления на смещение равновесия в системе?

21. Оксид азота (III) является неустойчивым соединением и разлагается с образованием оксидов азота (II) и (IV): $\text{N}_2\text{O}_{3(г)} \leftrightarrow \text{NO}_{(г)} + \text{NO}_{2(г)}$; $\Delta H^\circ < 0$. Выразить константу равновесия (K_c) этой обратной реакции. Определить, как повлияет: а) увеличение давления в 2 раза; б) уменьшение температуры на смещение равновесия в этой системе?

22. При образовании азотной кислоты:

$4\text{NO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} \leftrightarrow 4\text{HNO}_{3(р)}$; $\Delta H^\circ(298) = -255$ кДж, в системе устанавливается равновесие. Как повлияет на смещение равновесия в системе: а) понижение давления; б) повышение температуры; в) увеличение концентрации кислорода?

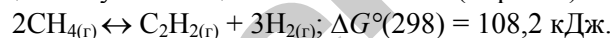
23. Реакция образования аммиака из водорода и азота обратима: $\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(г)}$. В момент равновесия концентрации веществ составили (моль/л): $[\text{N}_2] = 3$; $[\text{H}_2] = 1$; $[\text{NH}_3] = 2$. Вычислить константу равновесия (K_c) и исходные концентрации азота и водорода. Как повлияет увеличение давления в системе на смещение равновесия?

24. Как изменить температуру и давление в следующих обратимых реакциях, чтобы сместить равновесие в сторону образования продуктов:

- 1) $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$; $\Delta H^\circ(298) = -112,9$ кДж;
- 2) $\text{PCl}_{5(г)} \leftrightarrow \text{PCl}_{3(г)} + \text{Cl}_{2(г)}$; $\Delta H^\circ(298) = +183,9$ кДж;
- 3) $2\text{SO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(г)}$; $\Delta H^\circ(298) = -196,3$ кДж;
- 4) $\text{CO}_{2(г)} + \text{C}_{(тв.)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(г)}$; $\Delta H^\circ(298) = +160,1$ кДж?

Выразить константы равновесия (K_c) приведенных реакций.

25. Реакция получения ацетилена из метана (пиролиз) обратима:

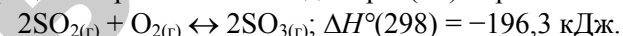


Выразить и рассчитать константу равновесия (K_c) этой обратной реакции, пользуясь термодинамической величиной ΔG° . Определить, как повлияет уменьшение давления на смещение равновесия в этой системе?

26. Выразить и рассчитать константу равновесия (K_c) обратимого процесса:

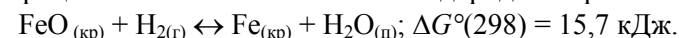
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(тв)} + 3\text{CO}_{(г)} \leftrightarrow 2\text{Fe}_{(тв)} + 3\text{CO}_{2(г)}$, пользуясь $\Delta G^\circ(298) = -31,6$ кДж. Определить, как повлияет увеличение давления на смещение равновесия в этой системе?

27. Процесс образования оксида серы (VI) обратим:



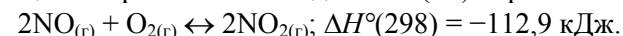
Выразить и рассчитать константу равновесия (K_c) этой обратной реакции, пользуясь $\Delta G^\circ(298) = -142,0$ кДж. Определить, как повлияет: а) увеличение давления; б) уменьшение температуры на смещение равновесия в этой системе?

28. Процесс восстановления железа водородом обратим:



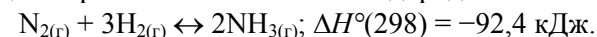
Выразить и рассчитать константу равновесия (K_c) этой обратной реакции, пользуясь термодинамической величиной ΔG° . Определить, как повлияет уменьшение давления на смещение равновесия в этой системе?

29. Процесс образования оксида азота (IV) обратим:



Выразить и рассчитать константу равновесия (K_c) этой обратной реакции, пользуясь $\Delta G^\circ(298) = -70,2$ кДж. Определить, как повлияет: а) уменьшение давления; б) увеличение температуры на смещение равновесия в этой системе?

30. Реакция образования аммиака из водорода и азота обратима:



Выразить и рассчитать константу равновесия (K_c) этой обратной реакции, пользуясь $\Delta G^\circ(298) = -32,4$ кДж. Определить, как повлияет: а) увеличение давления; б) уменьшение температуры на смещение равновесия в этой системе?

V. Растворы

V. 1. Способы выражения концентрации раствора

Типовые задачи и их решение

1. Сколько граммов карбоната натрия – Na_2CO_3 содержится в 200 см^3 раствора концентрацией $C_3 = 0,2$ моль/л?

Решение

Молярная концентрация эквивалента Na_2CO_3 в растворе равна:

$$C_3 = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_p}$$

Откуда: $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = C_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}$

$$M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{B \cdot n} = \frac{106}{1 \cdot 2} = 53 \text{ г/моль},$$

где $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – молярная масса Na_2CO_3 , равная 106 г/моль,

B – валентность натрия ($B=1$),

n – число атомов натрия в молекуле соли ($n=2$).

Подставляем значения: $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,2 \cdot 53 \cdot 200 \cdot 10^{-3} = 2,12 \text{ г}$,

где 10^{-3} – коэффициент пересчета см^3 в литры.

Ответ: $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2,112 \text{ г}$.

2. Сколько граммов гидроксида натрия потребуется для приготовления 300 см^3 раствора с массовой долей ω (NaOH), равной 18 %, плотностью ($\rho_{\text{р-ра}}$), равной $1,2 \text{ г/см}^3$?

Решение

По определению:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$$

откуда $m_{\text{NaOH}} = \omega \cdot m_{\text{р-ра}} / 100\%$; $m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} = 300 \cdot 1,2 = 360 \text{ г}$.

Следовательно, $m_{\text{NaOH}} = 360 \cdot 18 / 100 = 64,8 \text{ г}$.

Ответ: $m_{\text{NaOH}} = 64,8 \text{ г}$.

3. Определить моляльность (C_m) раствора, если в 400 см^3 воды растворено 22,2 г хлорида кальция CaCl_2 .

Решение

Моляльность водного раствора CaCl_2 определяется по формуле:

$$C_m = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}}$$
$$C_m = \frac{m_{\text{CaCl}_2} \cdot 1000}{M_{\text{CaCl}_2} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}$$

где $m_{\text{CaCl}_2} = 22,2 \text{ г}$;

$M_{\text{CaCl}_2} = 111 \text{ г/моль}$;

$m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, г;

1000 – коэффициент пересчета г в кг.

$m_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}$; $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/см}^3$, поэтому $m_{\text{H}_2\text{O}} = 400 \text{ г}$.

Подставляем значения в формулу:

$$C_m = 22,2 \cdot 1000 / (111 \cdot 400) = 0,5 \text{ моль/кг H}_2\text{O}$$

Ответ: $C_m = 0,5 \text{ моль/кг H}_2\text{O}$.

4. Определить молярную долю растворенного вещества в растворе хлорида натрия с массовой долей ω (NaCl), равной 20 %.

Решение

Молярную долю NaCl в растворе определяем по формуле:

$$\chi = \frac{n_{\text{в-ва}}}{\sum n_i} \cdot 100\%$$

$$\chi = \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_{\text{NaCl}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100\%$$

где n_{NaCl} – количество вещества, моль;

$n_{\text{H}_2\text{O}}$ – количество растворителя, моль.

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$M_{\text{NaCl}} = 58,5 \text{ г/моль}; M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ г/моль}$$

Массы NaCl и воды определяем из массовой доли. Согласно условию задачи имеется раствор с $\omega(\text{NaCl}) = 20\%$, т. е. в 100 г водного раствора содержится 20 г NaCl.

Следовательно, $m_{\text{H}_2\text{O}} = 100 - 20 = 80$ г;

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 80 / 18 = 4,44 \text{ моль}; n_{\text{NaCl}} = 20 / 58,5 = 0,34 \text{ моль}.$$

Откуда:

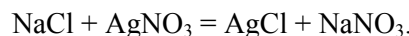
$$\chi = \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_{\text{NaCl}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,34}{0,34 + 4,44} = 0,07.$$

Ответ: $\chi = 0,07$.

5. Какой объем раствора хлорида натрия – NaCl концентрацией $C_3 = 0,3$ моль/л надо прибавить к 150 см³ раствора нитрата серебра – AgNO₃, концентрацией $C_3 = 0,16$ моль/л, чтобы осадить все находящееся в растворе серебро в виде хлорида серебра?

Решение

Вещества реагируют в эквивалентных количествах.



Следовательно,

$$C_3(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{NaCl}) = C_3(\text{AgNO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{AgNO}_3).$$

Откуда:

$$V_{\text{р-ра}}(\text{NaCl}) = C_3(\text{AgNO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{AgNO}_3) / C_3(\text{NaCl}).$$

Подставляем значения:

$$V_{\text{р-ра}}(\text{NaCl}) = 0,16 \cdot 150 / 0,3 = 80 \text{ см}^3.$$

$$\text{Ответ: } V_{\text{р-ра}}(\text{NaCl}) = 80 \text{ см}^3.$$

6. Какой объем раствора с массовой долей $\omega(\text{K}_2\text{CO}_3)$, равной 16% и плотностью ($\rho_{\text{р-ра}}$) 1,15 г/см³ надо взять для приготовления 3 литров раствора с концентрацией $C_3 = 0,2$ моль/л?

Решение

Из формулы:

$$C_3 = \frac{n_3}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_3(X) \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

$$C_3 = \frac{n_3}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{M_3(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}}.$$

Определяем массу K₂CO₃:

$$m_{\text{K}_2\text{CO}_3} = C_3(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot M_3(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}.$$

$$M_3(\text{K}_2\text{CO}_3) = M_{\text{K}_2\text{CO}_3} / 2 = 138 / 2 = 69 \text{ г/моль}.$$

Подставляем значения: $m_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 0,2 \cdot 69 \cdot 3 = 41,4$ г.

Согласно условию задачи имеем 16%-й раствор: в 100 г раствора содержится 16 г K₂CO₃. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{ccc} 100 \text{ г раствора} & \text{содержит} & 16 \text{ г K}_2\text{CO}_3 \\ m_{\text{р-ра}} & \text{---} & 41,4 \text{ г K}_2\text{CO}_3 \end{array}$$

$$m_{\text{р-ра}} (16\%) = 100 \cdot 41,4 / 16 = 258,75 \text{ г};$$

$$V_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ра}} / \rho_{\text{р-ра}} = 258,75 / 1,15 = 225 \text{ см}^3.$$

$$\text{Ответ: } V_{\text{р-ра}} = 225 \text{ см}^3.$$

7. Имеется раствор с массовой долей (ω) ортофосфорной кислоты 6% и плотностью ($\rho_{\text{р-ра}}$) 1,03 г/см³. Определить: а) молярную (C); б) молярную концентрацию эквивалента (C_3) H₃PO₄; в) моляльность (C_m) в растворе.

Решение

а) молярную концентрацию определяем по формуле:

$$C = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}}.$$

Рассчитываем массу раствора H₃PO₄

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} = 1000 \text{ см}^3 \cdot 1,031 \text{ г/см}^3 = 1031 \text{ г}.$$

Согласно условию задачи составляем пропорцию:

$$100 \text{ г раствора} \text{ содержит } 6 \text{ г H}_3\text{PO}_4, \text{ следовательно}$$

$$1031 \text{ г раствора} \text{ содержит } x \text{ г H}_3\text{PO}_4,$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1031 \cdot 6 / 100 = 61,86 \text{ г}.$$

Следовательно, количество H_3PO_4 равно:

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = m(\text{H}_3\text{PO}_4) / M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 61,86 / 98 = 0,63 \text{ моль,}$$

где $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г/моль}$.

$$\text{Тогда } C(\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{H}_3\text{PO}_4) / V_p = 0,63 / 1 = 0,63 \text{ моль/л.}$$

б) молярную концентрацию эквивалента H_3PO_4 определяем по формуле:

$$C_3 = \frac{n_3}{V_{p-ра}} = \frac{m_{в-ва}}{M_3(X) \cdot V_{p-ра}};$$

$$M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г/моль};$$

$$M_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = M(\text{H}_3\text{PO}_4) / 3 = 98 / 3 = 32,67 \text{ г/моль.}$$

$$C_3 = 61,86 / (32,67 \cdot 1) = 1,89 \text{ моль/л.}$$

в) моляльность раствора определяем по формуле:

$$C_m = \frac{n_{в-ва}}{m_{p-ля}} = \frac{m_{в-ва}}{M_{в-ва} \cdot m_{p-ля}}.$$

$$C_m = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot 1000}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

По условию задачи имеется 6 % раствор H_3PO_4 , следовательно,

6 г H_3PO_4 содержится в 100 г раствора,

6 г H_3PO_4 - « - в 94 г H_2O (100 - 6).

Подставляем значения:

$$C_m = 6 \cdot 1000 / (98 \cdot 94) = 0,65 \text{ моль/кг } \text{H}_2\text{O}.$$

Ответ: а) $C(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,63 \text{ моль/л}$; б) $C_3 = 1,89 \text{ моль/л}$;

в) $C_m = 0,65 \text{ моль/кг } \text{H}_2\text{O}$.

8. Чему равна карбонатная жесткость воды, в одном литре которой содержится 0,972 грамма гидрокарбоната кальция – $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$?

Решение

Жесткость воды — один из технологических показателей, принятых для характеристики состава и качества воды. Различают жесткость *карбонатную* (временную) J_k , обусловленную содержанием в воде гидрокарбонатов кальция и магния – $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$,

$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, и *некарбонатную* (постоянную) жесткость J_n , которая определяется присутствием в природной воде сульфатов и хлоридов кальция и магния – CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 .

Общая жесткость воды J_0 равна сумме карбонатной и некарбонатной жесткости:

$$J_0 = J_k + J_n$$

Общая жесткость воды определяется содержанием миллимоль эквивалентов катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} в литре воды (ммоль/л):

$$J_0 = \frac{m(\text{Ca}^{2+})}{M_3(\text{Ca}^{2+})V} + \frac{m(\text{Mg}^{2+})}{M_3(\text{Mg}^{2+})V},$$

где $m(\text{Ca}^{2+})$, $m(\text{Mg}^{2+})$ – массы двухзарядных катионов металлов в воде, мг;

$M_3(\text{Ca}^{2+}) = 20,04 \text{ мг/ммоль}$; $M_3(\text{Mg}^{2+}) = 12,16 \text{ мг/ммоль}$ – молярные массы эквивалентов катионов металлов,

V – объем воды, литр.

$$J_0 = C_3(\text{Ca}^{2+}) + C_3(\text{Mg}^{2+}),$$

где $C_3(\text{Ca}^{2+})$ и $C_3(\text{Mg}^{2+})$ – молярные концентрации эквивалента ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в ммоль/л, соответственно.

Рассчитаем содержание (г) ионов (Ca^{2+}) в 1 литре воды.

Молярная масса гидрокарбоната кальция равна $M(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 162 \text{ г/моль}$, что соответствует 1 моль ионов (Ca^{2+}).

Составим пропорцию:

162 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ содержит 40,04 г (Ca^{2+})

0,972 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ содержит m г (Ca^{2+})

$$m(\text{Ca}^{2+}) = 0,24 \text{ г} = 240 \text{ мг.}$$

$$J_k = C_3(\text{Ca}^{2+}) = \frac{m(\text{Ca}^{2+})}{M_3(\text{Ca}^{2+})V},$$

подставим значения:

$$J_k = \frac{240}{20,04 \cdot 1} = 12 \text{ ммоль/л.}$$

Ответ: $J_k = 12 \text{ ммоль/л}$.

9. В 500 см³ воды содержится 0,038 г ионов магния (Mg²⁺) и 0,108 г ионов кальция (Ca²⁺). Вычислить общую жесткость воды.

Решение

Общая жесткость воды определяется по формуле:

$$Ж_0 = C_3(Ca^{2+}) + C_3(Mg^{2+}) = \frac{m(Ca^{2+})}{M_3(Ca^{2+})V} + \frac{m(Mg^{2+})}{M_3(Mg^{2+})V}$$

Молярные массы эквивалентов ионов Ca²⁺ и Mg²⁺:

$$M_3(Ca^{2+}) = 20,04 \text{ мг}; M_3(Mg^{2+}) = 12,16 \text{ мг}.$$

$$m(Mg^{2+}) = 38 \text{ мг}, m(Ca^{2+}) = 108 \text{ мг}.$$

Подставим значения в уравнение и определим общую жесткость воды:

$$Ж_0 = \frac{108}{20,04 \cdot 0,5} + \frac{38}{12,16 \cdot 0,5} = 8,46 \text{ ммоль/л}.$$

Ответ: $Ж_0 = 8,46 \text{ ммоль/л}$.

10. Какую массу гашеной извести – Ca(OH)₂ надо взять, чтобы умягчить 100 литров воды, некарбонатная жесткость которой равна 3 ммоль/л.

Решение

По закону эквивалентов число моль эквивалентов ионов (Ca²⁺) и (Mg²⁺) равна числу моль эквивалентов гидроксида кальция Ca(OH)₂.

Некарбонатная жесткость воды определяется по уравнению

$$Ж_n = C_3(Ca(OH)_2) = \frac{m(Ca(OH)_2)}{M_3(Ca(OH)_2) \cdot V}$$

откуда

$$m(Ca(OH)_2) = Ж_n \cdot M_3(Ca(OH)_2) \cdot V,$$

$$M(Ca(OH)_2) = 74 \text{ г/моль}; M_3(Ca(OH)_2) = 74 / 2 = 37 \text{ г/моль}.$$

Подставляем значения и определяем массу Ca(OH)₂

$$m(Ca(OH)_2) = 3 \cdot 37 \cdot 100 = 11,1 \text{ г}.$$

Ответ: $m(Ca(OH)_2) = 11,1 \text{ г}$.

Контрольные задания

1. Вычислить: а) массовую долю (ω); б) молярную концентрацию (С) сульфата натрия в растворе, содержащем 26 граммов Na₂SO₄ в 150 см³ раствора, плотность (ρ_{р-ра}) которого равна 1,17 г/см³.

2. Вычислить: а) молярную (С) концентрацию, б) моляльность (С_м) H₂SO₄ в растворе с массовой долей (ω) серной кислоты, равной 34 %, имеющего плотность (ρ_{р-ра}) 1,25 г/см³.

3. На нейтрализацию 50 см³ раствора H₃PO₄ израсходовано 25 см³ раствора с концентрацией (С₃) KOH, равной 0,5 моль/л. Чему равна молярная концентрация вещества эквивалента (С₃) H₃PO₄? Сколько граммов H₃PO₄ содержит 1 литр данного раствора?

4. Какой объем раствора H₂SO₄ с массовой долей (ω) равной 96 %, плотность (ρ₁) которого 1,84 г/см³, потребуется для приготовления 2 литров раствора H₂SO₄ с ω = 40 %, плотностью (ρ₂) 1,31 г/см³?

5. Смешали 300 см³ раствора NaCl с массовой долей (ω), равной 15 %, плотностью (ρ₁) 1,12 г/см³ и 100 см³ раствора NaCl с ω = 24 %, плотностью (ρ₂) 1,14 г/см³. Чему равна массовая доля полученного раствора?

6. Сколько воды и хлорида натрия нужно взять, чтобы приготовить 1 литр раствора с массовой долей (ω) NaCl, равной 20 %, плотность (ρ_{р-ра}) которого равна 1,13 г/см³? Какова моляльность (С_м) полученного раствора хлорида натрия?

7. Определить: молярную концентрацию вещества (С) и молярную концентрацию эквивалента (С₃) раствора серной кислоты, в 5 литрах которого содержится 196 г H₂SO₄.

8. Сколько граммов Ba(OH)₂ содержится в 1 литре раствора, если на нейтрализацию 50 см³ этого раствора израсходовано 10 см³ раствора соляной кислоты с концентрацией С₃ = 0,1 моль/л?

9. Какой объем концентрированного раствора соляной кислоты с массовой долей (ω) соляной кислоты, равной 38 %, плотность (ρ_{р-ра}) которого 1,19 г/см³, надо взять для приготовления: а) 2 л раствора с концентрацией С₃ = 0,1 моль/л; б) 1 л раствора с концентрацией С = 0,2 М?

10. Вычислить: а) молярную концентрацию вещества (С); б) моляльную концентрацию (С_м) концентрированного раствора H₂SO₄ с

массовой долей (ω), равной 65 %, плотность ($\rho_{\text{р-ра}}$) которого 1,64 г/см³.

11. Какой объем раствора HNO₃ с массовой долей (ω) азотной кислоты, равной 30 %, плотность ($\rho_{\text{р-ра}}$) которого 1,18 г/см³, надо взять для приготовления 1 л раствора с молярной концентрацией (C), равной 0,5 М? Как практически приготовить данный раствор?

12. Какой объем воды следует прибавить к 200 см³ раствора H₂SO₄ с массовой долей (ω) серной кислоты, равной 55 %, плотность которого равна 1,45 г/см³, чтобы сделать раствор с $\omega = 10$ %?

13. Какой объем концентрированного раствора серной кислоты с массовой долей (ω) H₂SO₄, равной 88 %, плотность (ρ_1) которого равна 1,80 г/см³, надо взять для приготовления 5 литров аккумуляторного электролита с $\omega = 36$ %, плотностью (ρ_2) 1,27 г/см³? Как практически приготовить электролит?

14. На нейтрализацию 1 литра раствора гидроксида калия, содержащего 1,4 г KOH, потребовалось 50 см³ раствора соляной кислоты – HCl. Вычислить молярную концентрацию вещества эквивалента (C_3) раствора кислоты. Сколько граммов HCl содержит 1 литр данного раствора?

15. Определить массовую долю (ω) NaCl в растворе с молярной концентрацией (C_m), равной 1,2 моль/кг H₂O.

16. Имеется раствор, в 1 литре которого содержится 24,5 г H₂SO₄ и раствор, содержащий в 1 литре 8 г NaOH. В каком объемном соотношении нужно смешать эти растворы для получения раствора, имеющего нейтральную реакцию среды?

17. При растворении 6 г технического гидроксида калия в воде получили 1 литр раствора KOH с молярной концентрацией (C), равной 0,1 М. Какова массовая доля KOH в техническом образце щелочи?

18. Какой объем концентрированного раствора соляной кислоты, плотность ($\rho_{\text{р-ра}}$) которого 1,19 г/см³, с массовой долей (ω) HCl, равной 38 %, нужно взять для приготовления 2 литров раствора HCl, C_3 которого равна 0,1 н.?

19. Сколько граммов сульфата бария выпадет в осадок, если к 50 см³ раствора H₂SO₄, C_3 которого равна 0,2 н., прибавить избыток BaCl₂?

20. На нейтрализацию 20 см³ раствора NaOH, C_3 которого равна 0,2 н., израсходовано 30 см³ раствора H₂SO₄ неизвестной концентрации. Определить молярную концентрацию эквивалента (C_3) H₂SO₄ и количество граммов H₂SO₄ в 1 литре данного раствора.

21. Вычислить: а) массовую долю (ω); б) молярную концентрацию вещества эквивалента (C_3) раствора K₂SO₄, полученного при растворении 62 граммов K₂SO₄ в 250 см³ раствора, плотность ($\rho_{\text{р-ра}}$) которого равна 1,26 г/см³.

22. Вычислить: а) молярную концентрацию (C), б) молярность (C_m) H₂SO₄ в растворе с массовой долей (ω) серной кислоты, равной 36 %, имеющего плотность ($\rho_{\text{р-ра}}$), равную 1,27 г/см³.

23. На нейтрализацию 80 см³ раствора H₂SO₄ израсходовано 45 см³ раствора KOH, C_3 которого 0,5 н. Чему равна молярная концентрация эквивалента (C_3) H₂SO₄? Сколько граммов H₂SO₄ содержится 1 литр данного раствора?

24. Определить молярную долю (χ) растворенного вещества в растворе серной кислоты с массовой долей (ω) H₂SO₄, равной 36 %. Какова молярность (C_m) H₂SO₄ в растворе?

25. В 360 см³ воды растворено 140 г хлорида калия. Плотность ($\rho_{\text{р-ра}}$) полученного раствора равна 1,14 г/см³. Рассчитать: а) молярную долю (χ) KCl; б) молярную концентрацию (C) полученного раствора.

26. Определить: молярную концентрацию вещества (C) и молярную концентрацию эквивалента (C_3) раствора фосфата натрия, в 2 литрах которого содержится 294 г Na₃PO₄.

27. Какой объем концентрированного раствора азотной кислоты с массовой долей (ω) HNO₃, равной 60 % и плотностью ($\rho_{\text{р-ра}}$) 1,37 г/см³ необходимо взять для приготовления 800 см³ раствора с молярной концентрацией вещества (C), равной 2 моль/л? Как практически приготовить этот раствор?

28. На нейтрализацию 50 см³ раствора NaOH, C_3 которого 0,25 н., израсходовано 20 см³ раствора H₂SO₄ неизвестной концентрации. Определить молярную концентрацию эквивалента (C_3) H₂SO₄ и массу H₂SO₄ в 1 литре данного раствора.

29. В 500 см³ воды растворено 128 г гидроксида калия. Плотность ($\rho_{\text{р-ра}}$) полученного раствора равна 1,19 г/см³. Рассчитать:

а) массовую долю (ω) КОН; б) молярную концентрацию (C) полученного раствора.

30. Определить молярную долю (χ) глюкозы и моляльность (C_m) раствора с массовой долей (ω) $C_6H_{12}O_6$, равной 18 %.

V. 2. Растворы неэлектролитов и их свойства

Типовые задачи и их решение

1. При растворении 18,4 г сахара в 100 г воды температура замерзания воды понизилась на 1 °С. Определить молярную массу сахара. Криоскопическая постоянная воды равна (K_T) 1,86.

Решение

Находим массу сахара, приходящуюся на 1000 г (1 кг) воды. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} 18,4 \text{ г сахара содержится в } 100 \text{ г } H_2O \\ m \quad \quad \quad - \ll - \quad \quad \quad 1000 \text{ г } H_2O \end{array}$$

$$m (\text{сахара}) = 18,4 \cdot 1000 / 100 = 184 \text{ г.}$$

Один моль неэлектролита, растворенный в 1 кг воды, понижает температуру замерзания воды на 1,86 °С (физический смысл криоскопической постоянной). Так как понижение температуры замерзания пропорционально количеству растворенного вещества в 1 кг растворителя, то, обозначив искомую молярную массу сахара через $M_{\text{сахара}}$, составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} M_{\text{сахара}} \text{ понижает температуру замерзания на } 1,86 \text{ }^\circ\text{C}, \\ 184 \text{ г} \quad \quad \quad - \ll - \quad \quad \quad \text{на } 1 \text{ }^\circ\text{C} \\ M_{\text{сахара}} = 1,86 \cdot 184 / 1 = 342 \text{ г/моль.} \end{array}$$

Можно найти M , используя формулу П-ого закона Рауля:

$$\Delta t_3 = \frac{K_T \cdot m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m_{\text{растворителя}}},$$

где Δt_3 – изменение температуры замерзания;

$m(X)$ – масса вещества, г;

$m_{\text{растворителя}}$ – масса растворителя, г;

$M(X)$ – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Откуда:

$$\begin{aligned} M(X) &= \frac{K_T \cdot m(X) \cdot 1000}{\Delta t_3 \cdot m_{\text{растворителя}}} \\ M_{\text{сахара}} &= \frac{1,86 \cdot 18,4 \cdot 1000}{1 \cdot 100} = 342 \text{ г/моль} \end{aligned}$$

Ответ: $M_{\text{сахара}} = 342 \text{ г/моль.}$

2. Определить температуру замерзания и температуру кипения раствора, если в 100 г воды растворено 9 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$. Криоскопическая постоянная воды (K_T) равна 1,86, эбулиоскопическая (ΔT) равна 0,52.

Решение

Задачу решаем, используя П-ой закон Рауля (см. пример 1).

Учитывая, что молярная масса глюкозы равна 180 г/моль, находим изменение температур замерзания и кипения:

$$\begin{aligned} \Delta t_3 &= \frac{1,86 \cdot 9 \cdot 1000}{180 \cdot 100} = 0,93, \\ \Delta t_k &= \frac{10,52 \cdot 9 \cdot 1000}{180 \cdot 100} = 0,26. \end{aligned}$$

Определяем температуры замерзания и кипения раствора:

$$\begin{aligned} t_3 &= 0 - 0,93 = -0,93 \text{ }^\circ\text{C}; \\ t_k &= 100 + 0,26 = 100,26 \text{ }^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

Ответ: $t_3 = -0,93 \text{ }^\circ\text{C}; t_k = 100,26 \text{ }^\circ\text{C.}$

3. Вычислить осмотическое давление раствора, содержащего 9,2 г глицерина ($C_3H_5(OH)_3$) в 500 см³ при 27 °С.

Решение

Осмотическое давление рассчитываем по закону Вант-Гоффа:

$$P_{\text{осм}} = C \cdot R \cdot T,$$

где $P_{\text{осм}}$ – осмотическое давление, (кПа, атм, мм рт. ст.);

C – молярная концентрация вещества, моль/л;
 R – универсальная газовая постоянная, равная:
 $8,314 \text{ л}\cdot\text{кПа}/(\text{моль}\cdot\text{К})$; $0,082 \text{ л}\cdot\text{атм}/(\text{моль}\cdot\text{К})$; или
 $62,36 \text{ л}\cdot(\text{мм рт. ст.})/(\text{моль}\cdot\text{К})$;
 T – абсолютная температура, К.

Размерность значения осмотического давления зависит от единиц измерения универсальной газовой постоянной.

Определим молярную концентрацию:

$$C = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{9,2}{92 \cdot 0,5} = 0,2 \text{ моль/л,}$$

где $M(\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3) = 92 \text{ г/моль}$.

Вычисляем осмотическое давления, подставив полученные данные: $C = 0,2 \text{ моль/л}$; $T = 273 + 27 = 300 \text{ К}$; $R = 8,314 \text{ л}\cdot\text{кПа}/(\text{моль}\cdot\text{К})$:

$$P_{\text{осм}} = 0,2 \cdot 8,314 \cdot 300 = 498,84 \text{ кПа.}$$

Ответ: $P_{\text{осм}} = 498,84 \text{ кПа}$.

4. Определить давление насыщенного пара над раствором нитрата калия с массовой долей (ω) KNO_3 , равной 25 %, при 298 К, если давление насыщенного пара над водой при той же температуре равно 2,16 кПа.

Решение

Применяем I закон Рауля: относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле (χ) растворенного вещества.

$$\frac{P^{\circ} - P}{P^{\circ}} = \chi.$$

Определим молярную долю гидроксида аммония в растворе:

$$\chi = \frac{n_{\text{KNO}_3}}{n_{\text{KNO}_3} + n_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

$$n_{\text{KNO}_3} = \frac{m_{\text{KNO}_3}}{M_{\text{KNO}_3}} = \frac{25}{101} = 0,25 \text{ моль,}$$

т. к. 25 % раствор: 25 г KNO_3 содержится в 75 г H_2O (100 – 25).

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{75}{18} = 4,17 \text{ моль.}$$

Подставляем значения:

$$\chi = \frac{0,25}{0,25 + 4,17} = 0,06,$$

$$P = P^{\circ} - P^{\circ} \cdot \chi = 2,16 - 2,16 \cdot 0,06 = 2,03 \text{ кПа.}$$

Ответ: $P = 2,03 \text{ кПа}$.

Контрольные задания

1. Определить осмотическое давление раствора, в 500 см³ которого растворено 45 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ при 20 °С. $R = 8,314 \text{ л}\cdot\text{кПа}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

2. Рассчитать величину осмотического давления раствора, в 1 литре которого содержится 68,4 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ при а) 0 °С; б) 27 °С. $R = 8,314 \text{ л}\cdot\text{кПа}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

3. Какой раствор обладает большим осмотическим давлением: содержащий в 200 см³ 18 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ или содержащий в 200 см³ 18 г формалина CH_2O при стандартных условиях?

4. Изотоничны ли (имеют одинаковое осмотическое давление) растворы: в 0,5 л первого содержится 4,5 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, во втором – 1 л содержит 17,1 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (условия стандартные)?

5. При какой температуре будет кипеть раствор, если в 200 см³ воды растворить 43,2 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$? Эбуллиоскопическая постоянная (ΔT) для воды равна 0,52.

6. Сколько граммов глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ надо растворить в 100 см³ воды, чтобы температура: а) кипения раствора была 101 °С; б) замерзания раствора была минус 1 °С? Эбуллиоскопическая постоянная (ΔT) для воды равна 0,52; криоскопическая постоянная (K_T) равна 1,86.

7. Определить температуру кипения и замерзания водного раствора сахара с массовой долей (ω) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, равной 10 %. Эбул-

лиоскопическая постоянная (ΔT) для воды равна 0,52; криоскопическая (K_T) для воды равна 1,86.

8. Раствор, содержащий 1,38 г глицерина в 100 см³ воды замерзает при температуре $-0,279$ °С. Определить молярную массу глицерина. Криоскопическая постоянная (K_T) для воды равна 1,86.

9. При какой температуре будет замерзать водный раствор этанола с массовой долей (ω) C₂H₅OH, равной 40 %. Криоскопическая постоянная (K_T) для воды равна 1,86.

10. Сколько этиленгликоля C₂H₄(OH)₂ надо взять на 5 литров воды для приготовления антифриза, замерзающего при температуре -40 °С? Криоскопическая постоянная (K_T) для воды равна 1,86.

11. Определить массовую долю (ω) сахара C₁₂H₂₂O₁₁ в водном растворе, если этот раствор закипает при температуре 101 °С. Эбуллиоскопическая постоянная (ΔT) для воды равна 0,52.

12. Вычислить массу этиленгликоля C₂H₄(OH)₂, которую необходимо прибавить к 1 литру воды для приготовления антифриза с точкой замерзания минус 20 °С. Криоскопическая постоянная (K_T) для воды равна 1,86.

13. Раствор, содержащий 0,502 г ацетона (CH₃)₂CO в 100 г уксусной кислоты обнаруживает понижение точки замерзания на 0,339 °С. Вычислить криоскопическую постоянную (K_T) для уксусной кислоты.

14. Какова массовая доля (ω) сахара C₁₂H₂₂O₁₁ в водном растворе, который замерзает при температуре $-0,96$ °С? Криоскопическая постоянная (K_T) для воды равна 1,86.

15. Раствор, содержащий 6 г мочевины в 50 см³ воды, замерзает при температуре $-3,72$ °С. Вычислить молярную массу мочевины. Криоскопическая постоянная (K_T) для воды равна 1,86.

16. Какую массу глицерина C₃H₅(OH)₃ надо взять на 2 литра воды, чтобы получить раствор с температурой кипения 106 °С? Эбуллиоскопическая постоянная (ΔT) для воды равна 0,52.

17. Для приготовления антифриза на 20 литров воды взято 6 л глицерина C₃H₅(OH)₃, плотность которого 1,2 г/см³. Чему равна температура замерзания приготовленного антифриза? Криоскопическая постоянная (K_T) для воды равна 1,86.

18. Раствор, содержащий 12,8 г серы в 250 г бензола, закипает при температуре на 0,514 °С выше, чем чистый растворитель. Эбуллиоскопическая постоянная (ΔT) для бензола равна 2,57. Опре-

делить молекулярную формулу серы в растворенном состоянии. Сколько атомов серы входит в состав одной молекулы?

19. Раствор, в 100 см³ которого содержится 0,7 г гемоглобина, имеет осмотическое давление 0,0038 атм при 25 °С. Определить молярную массу гемоглобина. $R = 0,082$ л·атм/(моль·К).

20. Раствор, содержащий 1,22 г бензойной кислоты C₆H₅COOH в 100 граммах сероуглерода, кипит при 46,529 °С. Температура кипения сероуглерода равна 46,3 °С. Вычислить эбуллиоскопическую постоянную (ΔT) для сероуглерода.

21. Определить давление насыщенного пара над раствором, содержащим 54 г глюкозы C₆H₁₂O₆ в 540 см³ воды при 25 °С. Давление насыщенного пара над водой при той же температуре равно 2,1 кПа.

22. Рассчитать понижение давления насыщенного пара над водным раствором этиленгликоля с массовой долей (ω) C₂H₄(OH)₂, равной 62 % при 298 К. Давление насыщенного пара над водой при той же температуре равно 1,8 кПа.

23. При некоторой температуре давление пара над раствором, содержащим 31 г анилина C₆H₅NH₂ в 30 молях эфира, равно 4,6 кПа. Вычислить давление пара эфира при той же температуре.

24. При растворении 0,4 г мочевины в 10 г воды температура замерзания раствора понизилась на 1,24 °С. Вычислить молярную массу растворенного вещества.

25. Определить температуру замерзания водного раствора нитробензола с массовой долей (ω) C₆H₅NO₂, равной 22 %. Криоскопическая постоянная (K_T) для воды равна 1,86.

26. Раствор, в 500 см³ которого содержится 90 г глюкозы C₆H₁₂O₆, изотоничен (имеет одинаковое осмотическое давление) с раствором этиленгликоля C₂H₄(OH)₂. Сколько граммов этиленгликоля содержится в 1 литре такого раствора?

27. Сколько граммов формалина CH₂O необходимо растворить в 200 см³ воды, чтобы температура кипения этого раствора была такой же, как раствора этиленгликоля с массовой долей (ω) C₂H₄(OH)₂, равной 30 %? Эбуллиоскопическая постоянная (ΔT) для воды равна 0,52.

28. Определить молярную массу этиленгликоля, если температура замерзания раствора, содержащего 620 г этиленгликоля в 930 см³ воды, равна минус 20 °С.

29. Определить давление насыщенного пара над водным раствором глицерина с массовой долей (ω) $C_3H_5(OH)_3$, равной 4,6 % при температуре 298 К. Давление насыщенного пара над водой при той же температуре равно 1,96 кПа.

30. Определить массовую долю (ω) этиленгликоля $C_2H_4(OH)_2$ в водном растворе, который кипит при 103,2 °С. Эбуллиоскопическая постоянная (ΔT) для воды равна 0,52.

V. 3. Растворы электролитов и их свойства

Типовые задачи и их решение

1. Водный раствор хлорида бария, в котором массовая доля (ω) $BaCl_2$ равна 3,2 %, кипит при 100,208 °С. Вычислить кажущуюся степень диссоциации соли в растворе.

Решение

Согласно II закону Рауля для электролитов:

$$\Delta t_k = i \cdot \Delta T \cdot C_m$$

где Δt_k – повышение температуры кипения раствора электролита;

i – изотонический коэффициент Вант-Гоффа;

ΔT – эбуллиоскопическая постоянная растворителя;

C_m – моляльная концентрация раствора.

Определяем моляльность C_m , моль/кг H_2O .

По условию задачи $\omega(BaCl_2) = 3,2\%$, следовательно:

3,2 г $BaCl_2$ содержится в 96,8 г H_2O (100 – 3,2).

Подставим в формулу определения моляльности

$$C_m = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}}$$

$$C_m = \frac{m_{BaCl_2} \cdot 1000}{M_{BaCl_2} \cdot m_{H_2O}},$$

полученные значения:

$$C_m = \frac{3,2 \cdot 1000}{208 \cdot 96,8} = 0,16 \text{ моль/кг } H_2O,$$

где $M(BaCl_2) = 208$ г/моль.

Эбуллиоскопическая постоянная $\Delta T(H_2O) = 0,52$.

Тогда $\Delta t_k^{\text{опыт}} = 100,208 - 100 = 0,208$. Учитывая, что $\Delta t_k^{\text{теор.}} = \Delta T \cdot C_m$, определяем изотонический коэффициент:

$$i = \frac{\Delta t_k^{\text{опыт}}}{\Delta t_k^{\text{теор.}}} = \frac{0,208}{0,52 \cdot 0,16} = 2,54.$$

Вычисляем кажущуюся степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{i-1}{k-1},$$

$k = 3$, т. к. $BaCl_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-$ (диссоциирует с образованием трех ионов).

Подставляем значения:

$$\alpha = \frac{2,54-1}{3-1} = 0,77 \text{ или } 77\%,$$

т. е. $BaCl_2$ является сильным электролитом, т. к. $\alpha > 30\%$.

Ответ: $\alpha = 77\%$.

2. Раствор KIO_3 , в 500 см³ которого содержится 5,35 г соли, оказывает при 17,5 °С осмотическое давление, равное 221 кПа. Вычислить изотонический коэффициент и кажущуюся степень диссоциации соли в растворе. $R = 8,314$ л·кПа/(моль·К).

Решение

Согласно закону Вант-Гоффа для электролитов:

$$P_{\text{осм}} = i \cdot C \cdot R \cdot T,$$

где i – изотонический коэффициент; C – молярная концентрация, моль/л; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К.

Кажущаяся степень диссоциации определяется по формуле:

$$\alpha = \frac{i-1}{k-1},$$

где k – число ионов, на которое диссоциирует 1 молекула электролита.

Определяем молярную концентрацию:

$$C = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{5,35}{214 \cdot 0,5} = 0,05 \text{ моль/л,}$$

где $M(\text{KIO}_3) = 214 \text{ г/моль}$.

Учитывая, что $P_{\text{осм. опыт}} = i \cdot P_{\text{осм. теор}}$; а $P_{\text{осм. теор}} = CRT$, определяем изотонический коэффициент:

$$i = \frac{P_{\text{осм. опыт}}}{P_{\text{осм. теор}}} = \frac{221}{0,052 \cdot 8,314 \cdot (273+17,5)} = 1,83.$$

Вычисляем кажущуюся степень диссоциации:

$k = 2$, т. к. $\text{KIO}_3 \rightarrow \text{K}^+ + \text{IO}_3^-$ (диссоциирует с образованием 2 ионов). Подставляем значения:

$$\alpha = \frac{1,83-1}{2-1} = 0,83 \text{ или } 83 \%,$$

т. е. KIO_3 является сильным электролитом.

Ответ: $i = 1,83$; $\alpha = 83 \%$.

3. Определить при 298 К давление насыщенного пара над раствором, содержащим 14,0 г хлорида кальция в 400 см³ воды, если давление насыщенного пара над водой при той же температуре равно 2,34 кПа. Кажущаяся степень диссоциации хлорида кальция равна 0,85.

Решение

Давление насыщенного пара над раствором определяем, исходя из формулы I закона Рауля для электролитов:

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = i\chi,$$

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = i \frac{n_{\text{CaCl}_2}}{n_{\text{CaCl}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где P^0 – давление насыщенного пара над растворителем, кПа;

P – давление насыщенного пара над раствором, кПа;

$n(\text{CaCl}_2)$ – количество вещества, моль;

$n(\text{H}_2\text{O})$ – количество воды, моль.

Степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{i-1}{k-1},$$

где k – число ионов, на которое диссоциирует 1 молекула электролита.

Откуда изотонический коэффициент:

$$i = \alpha(k-1) + 1.$$

Поскольку диссоциация протекает по уравнению



то $k = 3$.

Подставляем значения:

$$i = 0,85 \cdot (3 - 1) + 1 = 2,7.$$

Определяем молярную долю:

$$\chi = \frac{n_{\text{CaCl}_2}}{n_{\text{CaCl}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

$$n_{\text{CaCl}_2} = \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{CaCl}_2}} = \frac{14}{111} = 0,13 \text{ моль};$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{400}{18} = 22,2 \text{ моль},$$

где $M(\text{CaCl}_2) = 111$ г/моль; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18$ г/моль;
 $m(\text{H}_2\text{O}) = V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 400 \cdot 1 = 400$ г, т. к. $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ г/см³.

$$\chi = \frac{0,13}{0,13 + 22,2} = 0,006.$$

Подставляем значения и рассчитываем давление насыщенного пара над раствором:

$$P = 2,34 - 2,34 \cdot 0,006 = 2,34 - 0,04 = 2,3 \text{ кПа.}$$

Ответ: $P = 2,3$ кПа

4. Вычислить степень диссоциации хлорноватистой кислоты и молярную концентрацию ионов водорода в 0,05 М растворе.

Решение

Хлорноватистая кислота HClO – слабый электролит. Диссоциирует обратимо:



В соответствии с законом разбавления Оствальда степень диссоциации (α) определяется по формуле:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_K}{C}},$$

где K_K – константа кислотности, от которой зависит полнота протекания протолиза слабой кислоты при данной температуре;

C – молярная концентрация вещества, моль/л.

$$K_K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}.$$

Подставляем значения:

$$\alpha = \sqrt{\frac{5,0 \cdot 10^{-8}}{5,0 \cdot 10^{-2}}} = 10^{-3}.$$

Молярную концентрацию ионов водорода определяем по формуле:

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{HClO}} \cdot \alpha \cdot n_{\text{H}^+},$$

где n_{H^+} – число ионов водорода, образовавшихся при электролитической диссоциации (протолиз) одной молекулы кислоты. Для HClO $n_{\text{H}^+} = 1$.

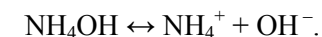
$$C_{\text{H}^+} = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $\alpha = 10^{-3}$; $C_{\text{H}^+} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

5. Вычислить степень диссоциации и концентрацию гидроксид-ионов при протолизе гидроксида аммония в 0,01 М растворе.

Решение

Гидроксид аммония NH_4OH – слабый электролит, диссоциация протекает обратимо



Степень диссоциации определяется по уравнению

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_o}{C}},$$

где K_o – константа основности, от которой зависит полнота протекания диссоциации слабого основания при данной температуре;

C – молярная концентрация вещества, моль/л.

$$K_o = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}.$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{2,0 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}}} = 4,48 \cdot 10^{-2}.$$

$$C_{\text{OH}^-} = C_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot \alpha \cdot n_{\text{OH}^-} = 10^{-2} \cdot 4,48 \cdot 10^{-2} \cdot 1 = 4,48 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $\alpha = 4,48 \cdot 10^{-2}$; $C_{\text{OH}^-} = 4,48 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Контрольные задания

1. Осмотическое давление водного раствора FeSO_4 , в котором молярная концентрация эквивалента (C_3) равна 0,1 н., при 0°C равно 1,7 атм. Чему равна кажущаяся степень электролитической диссоциации FeSO_4 в этом растворе? $R = 0,082 \text{ атм}\cdot\text{л}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

2. Раствор, содержащий 3 моль свекловичного сахара в 1 л воды, изотоничен (имеет одинаковое осмотическое давление) с водным раствором нитрата калия KNO_3 концентрации 1,8 моль/л. Вычислить кажущуюся степень электролитической диссоциации KNO_3 в указанном растворе.

3. Раствор, содержащий 0,834 г Na_2SO_4 в 1 литре воды, замерзает при температуре $-0,028^\circ\text{C}$. Вычислить кажущуюся степень электролитической диссоциации Na_2SO_4 в указанном растворе. Криокопическая постоянная (K_T) для воды равна 1,86.

4. Вычислить кажущуюся степень диссоциации NaCl в водном растворе с молярной концентрацией (C) равной 2 М, если осмотическое давление этого раствора при 0°C равно 68,1 атм. $R = 0,082 \text{ атм}\cdot\text{л}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

5. При растворении 10,1 г KNO_3 в 100 см^3 воды температура замерзания понизилась на $3,01^\circ\text{C}$. Определить кажущуюся степень диссоциации KNO_3 в полученном растворе. Криокопическая постоянная (K_T) для воды равна 1,86.

6. Раствор, содержащий 0,265 г Na_2CO_3 в 100 см^3 воды, замерзает при температуре $-0,13^\circ\text{C}$. Вычислить кажущуюся степень диссоциации Na_2CO_3 в полученном растворе. Криокопическая постоянная (K_T) для воды равна 1,86.

7. Раствор, содержащий 12 г NaOH в 100 см^3 воды, кипит при температуре $102,65^\circ\text{C}$. Определить кажущуюся степень диссоциации NaOH в этом растворе. Эбуллиоскопическая постоянная (ΔT) для воды равна 0,52.

8. При какой температуре будет замерзать раствор CaCl_2 , содержащий 20 г соли в 1 литре воды, если кажущаяся степень диссоциации CaCl_2 в этом растворе равна 70 %? Криокопическая постоянная (K_T) для воды равна 1,86.

9. При какой температуре будет замерзать одномоляльный ($C_m = 1 \text{ моль/кг H}_2\text{O}$) водный раствор K_2SO_4 , если кажущаяся сте-

пень диссоциации K_2SO_4 в этом растворе равна 48,6 %? Криокопическая постоянная (K_T) для воды равна 1,86.

10. При какой температуре будет замерзать одномоляльный ($C_m = 1 \text{ моль/кг H}_2\text{O}$) водный раствор NaOH , если кажущаяся степень диссоциации NaOH в данном растворе равна 73 %? Криокопическая постоянная (K_T) для воды равна 1,86.

11. Является ли сильным электролитом серная кислота, если ее водный раствор с массовой долей H_2SO_4 равной 25 %, кипит при $102,8^\circ\text{C}$. Обосновать ответ, рассчитав степень диссоциации. Учесть, что H_2SO_4 в водном растворе диссоциирует по схеме: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Эбуллиоскопическая (ΔT) постоянная для воды равна 0,52.

12. Эритроциты имеют осмотическое давление 6,08 атм при температуре человеческого тела равной $36,6^\circ\text{C}$. При потере человеком крови ему вводят физиологический раствор хлорида натрия. Можно ли вводить человеку водный раствор хлорида натрия с массовой долей NaCl , равной 0,7 %, плотностью 1 г/см^3 , полагая, что диссоциация соли полная ($\alpha = 1$)? Температуру раствора принять равной $36,6^\circ\text{C}$. $R = 0,082 \text{ атм}\cdot\text{л}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

13. Вычислить температуру замерзания водного раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 , равной 25 %. Кажущаяся степень диссоциации H_2SO_4 в этом растворе составляет 58 %. Учесть, что H_2SO_4 в водном растворе диссоциирует по схеме: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Криокопическая (K_T) постоянная для воды равна 1,86.

14. Вычислить осмотическое давление водного раствора, в 1 литре которого содержится 87,1 г K_2SO_4 при 27°C . Кажущаяся степень диссоциации соли в растворе равна 53 %. $R = 8,314 \text{ л}\cdot\text{кПа}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

15. Вычислить осмотическое давление водного раствора, в 200 см^3 которого находится 5,85 г NaCl , при 25°C . Кажущаяся степень диссоциации соли в растворе равна 80 %. $R = 8,314 \text{ л}\cdot\text{кПа}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

16. Определить температуру замерзания раствора, если в 150 см^3 воды растворено 11,1 г CaCl_2 . Кажущаяся степень диссоциации соли в водном растворе составляет 75 %. Криокопическая постоянная (K_T) для воды равна 1,86.

17. Рассчитать понижение давления насыщенного пара раствора KI , если в 180 см^3 воды растворено 16,6 г KI . Кажущаяся степень

диссоциации соли в водном растворе равна 70 %. Давление насыщенного пара над водой составляет 1,82 кПа.

18. Кажущаяся степень диссоциации сульфата натрия в водном растворе с массовой долей Na_2SO_4 , равной 10 %, равна 0,65. Вычислить температуру кипения данного раствора. Эбуллиоскопическая постоянная (\mathcal{E}_T) для воды равна 0,52.

19. Для 0,1 моляльного (C_m) водного раствора нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ изотонический коэффициент равен 2,3. Вычислить кажущуюся степень диссоциации соли в растворе и изменение температуры кипения данного раствора. Эбуллиоскопическая постоянная (\mathcal{E}_T) для воды равна 0,52.

20. Каково давление пара раствора, содержащего 20 г NaCl в 450 cm^3 воды при 20 °С? Давление насыщенного водяного пара при данной температуре равно 2,34 кПа. Кажущаяся степень диссоциации соли в растворе составляет 0,65.

21. Вычислить степень диссоциации и концентрацию ионов водорода при протолизе сернистой кислоты – H_2SO_3 по I ступени в растворе с молярной концентрацией (C), равной 1 М. $K_{K_1 \text{H}_2\text{SO}_3} = 1,6 \cdot 10^{-2}$ (25 °С).

22. Вычислить степень диссоциации и концентрацию ионов водорода при протолизе угольной кислоты – H_2CO_3 по I ступени в растворе с молярной концентрацией (C), равной 0,01 М. $K_{K_1 \text{H}_2\text{CO}_3} = 4,45 \cdot 10^{-7}$ (25 °С).

23. Вычислить степень диссоциации и концентрацию ионов водорода при протолизе ортофосфорной кислоты – H_3PO_4 по I ступени в растворе с молярной концентрацией (C), равной 1 М. $K_{K \text{H}_3\text{PO}_4} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ (25 °С).

24. Вычислить степень диссоциации и концентрацию ионов водорода при протолизе иодноватой кислоты – HIO_3 в растворе с молярной концентрацией (C), равной 1 М. $K_{K \text{HIO}_3} = 1,7 \cdot 10^{-2}$ (25 °С).

25. Вычислить степень диссоциации и концентрацию ионов водорода при протолизе сероводородной кислоты – H_2S по I ступени в растворе с молярной концентрацией (C), равной 0,01 М. $K_{K_1 \text{H}_2\text{S}} = 6 \cdot 10^{-8}$ (25 °С).

26. Кажущаяся степень диссоциации гидроксида натрия в растворе равна 91 %. Определить относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором с массовой долей NaOH , равной 30 % при 298 К. Давление насыщенного пара воды при 298 К равно $P^\circ = 2,16$ кПа.

27. Определить температуру кипения водного раствора азотной кислоты с массовой долей HNO_3 , равной 36 %. Кажущаяся степень диссоциации HNO_3 равна 92 %. Эбуллиоскопическая постоянная (\mathcal{E}_T) для воды равна 0,52.

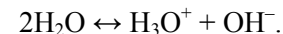
28. Определить кажущуюся степень диссоциации нитрата аммония в водном растворе с массовой долей NH_4NO_3 , равной 25 %, если его температура кипения составляет 102,5 °С. Эбуллиоскопическая постоянная (\mathcal{E}_T) для воды равна 0,52.

29. Температура кипения водного раствора хлорида натрия с массовой долей NaCl , равной 25 %, составляет 104,6 °С. Рассчитать кажущуюся степень диссоциации соли в растворе. Эбуллиоскопическая постоянная (\mathcal{E}_T) для воды равна 0,52.

30. Определить кажущуюся степень диссоциации хлорида натрия в водном растворе, если 10 г NaCl растворено в 90 cm^3 воды. Температура кипения этого раствора равна 101,6 °С. Эбуллиоскопическая постоянная (\mathcal{E}_T) для воды равна 0,52.

V. 4. Водородный показатель Гидролиз солей

Вода является слабым электролитом. Это объясняется небольшой самодиссоциацией воды на ионы водорода и гидроксид-ионы (автопротолиз):



Молярная концентрация (C) ионов гидроксония и гидроксид-ионов в воде определена по величине электрической проводимости. При 25 °С она равна по 10^{-7} моль/л.

Выражение константы диссоциации воды:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2},$$

Откуда ионное произведение воды:

$$K_B = K_{\text{дисс}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-].$$

Для воды и разбавленных водных растворов при неизменной температуре произведение концентраций ионов гидроксония и гидроксид-ионов есть величина постоянная. Эта величина называется **ионным произведением воды** и равна: $K_B = 10^{-14}$ (моль/л)².

Растворы, в которых концентрации ионов гидроксония и гидроксид-ионов одинаковы, называются нейтральными растворами:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Кислый раствор имеет $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$ моль/л.

Щелочной раствор: $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Кислотность или щелочность разбавленных растворов выражают более удобным способом: вместо концентрации ионов гидроксония указывают ее десятичный логарифм, взятый с обратным знаком. Эта величина называется **водородным показателем** и обозначается **pH**:

$$pH = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+], \text{ или } pH = -\lg [\text{H}^+].$$

В нейтральной среде $pH = 7$, в кислой $pH < 7$, в щелочной $pH > 7$.

Характер среды (*pH*) играет важную роль для многих процессов. Любая физиологическая жидкость (кровь, лимфа, желудочный сок и др.) человека и животных имеет строго постоянное значение. Растения могут нормально произрастать лишь при значениях *pH* почвенного раствора, лежащих в определенном интервале, характерном для данного вида растения. Свойства природных вод, в частности их коррозионная активность, сильно зависят от *pH*.

Гидролизом называется обменное взаимодействие вещества с водой, при котором составные части вещества соединяются с составными частями воды, с образованием малодиссоциированного соединения и с изменением реакции среды (*pH*).

Гидролизу подвержены соединения различных классов. Важнейшим случаем является гидролиз солей. Гидролизу подвергаются соли, образованные: а) слабым гидроксидом и сильной кислотой, б) слабой кислотой и сильным гидроксидом, в) слабым гидроксидом и слабой кислотой.

Типовые задачи и их решение

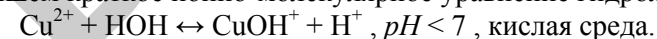
1. Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соли сульфата меди (II) по I ступени. Определить реакцию среды (*pH*).

Решение

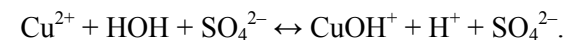
Соль образована слабым гидроксидом и сильной кислотой:



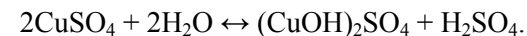
Запишем краткое ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



Добавив в правую и левую часть соответствующие анионы, получим полное ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



Соединив соответствующие катионы и анионы, получим уравнение гидролиза в молекулярной форме:



Гидролиз *по катиону* приводит к связыванию гидроксид-ионов воды и накоплению ионов водорода, образуя кислую среду: $pH < 7$.

Константа гидролиза K_r :

$$K_r = \frac{K_B}{K_o},$$

где K_B – ионное произведение воды; K_o – константа основности гидроксида.

Значение K_r характеризует способность данной соли подвергаться гидролизу. Чем больше K_r , тем в большей степени протекает гидролиз (при одинаковых температуре и концентрации соли).

pH раствора можно рассчитать по формуле:

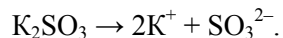
$$pH_r = -\frac{1}{2} \lg K_r - \frac{1}{2} \lg C,$$

где C – молярная концентрация соли в растворе, моль/л.

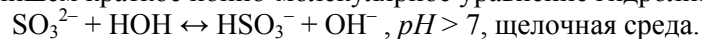
2. Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соли сульфата калия по I ступени. Определить реакцию среды (pH).

Решение

Соль образована слабой кислотой и сильным гидроксидом:



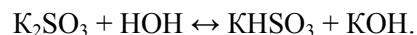
Запишем краткое ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



Добавив в правую и левую часть соответствующие катионы, получим полное ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



Соединив соответствующие катионы и анионы, получим уравнение гидролиза в молекулярной форме:



Гидролиз по *аниону* приводит к связыванию ионов водорода воды и накоплению гидроксид-ионов, создавая щелочную среду: $pH > 7$. Константа гидролиза:

$$K_r = \frac{K_B}{K_k},$$

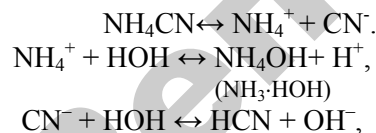
где K_k – константа кислотности слабой кислоты.

Это уравнение показывает, что K_r тем больше, чем меньше K_k , т. е. чем слабее кислота, тем в большей степени подвергается гидролизу ее соли.

3. Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соли цианида аммония. Определить реакцию среды (pH).

Решение

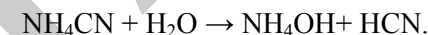
Особенно глубоко протекает гидролиз соли, образованной слабым гидроксидом и слабой кислотой



Суммарное ионно-молекулярное уравнение гидролиза по *аниону* и по *катиону* запишется в виде (по I ступени):



Соединив соответствующие катионы и анионы, получим уравнение гидролиза в молекулярной форме:



Так, при гидролизе катиона образуются ионы водорода H^+ , или гидроксония H_3O^+ , а при гидролизе аниона – гидроксид-ионы OH^- . Указанные ионы не могут в значительных концентрациях сосуществовать, они соединяются, образуя молекулы воды. Это приводит к смещению обоих равновесий вправо.

Гидролиз катиона и гидролиз аниона в этом случае усиливают друг друга. Реакция растворов солей, образованных слабым гидроксидом и слабой кислотой, зависит от соотношения констант протолиза гидроксида и кислоты, образующих соль.

Если константа основности (K_o) больше константы кислотности (K_k), то раствор будет иметь слабощелочную реакцию ($pH > 7$), при обратном соотношении констант протолиза – слабокислую ($pH < 7$).

$$K_{k\text{HCN}} = 7,9 \cdot 10^{-10}; K_{o\text{NH}_4\text{OH}} = 2 \cdot 10^{-5}; K_{o\text{NH}_4\text{OH}} > K_{k\text{HCN}}.$$

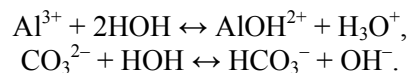
Следовательно, раствор имеет слабощелочную реакцию среды, т. е. $pH > 7$.

Если кислота и гидроксид, образующие соль, не только слабые электролиты, но и малорастворимы или неустойчивы и разлагаются с образованием летучих продуктов, то гидролиз соли протекает необратимо, т. е. сопровождается полным разложением соли.

4. Что произойдет при сливании раствора хлорида алюминия – $AlCl_3$ с раствором карбоната натрия – Na_2CO_3 ? Определить реакцию среды (pH).

Решение

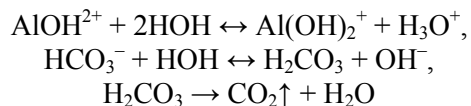
До сливания в растворе каждой соли протекает гидролиз по I ступени, т. е. гидролизу подвергается катион алюминия Al^{3+} и анион-карбонат CO_3^{2-} .



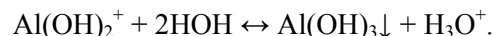
После сливания растворов образующиеся ион гидроксония H_3O^+ и гидроксид-ион OH^- не могут в значительных концентрациях сосуществовать, они соединяются, образуя молекулы воды:



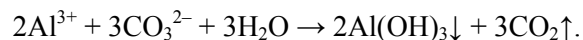
Это приводит к смещению обоих равновесий вправо, и протеканию II ступени гидролиза:



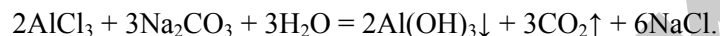
и III-ей ступени гидролиза:



Сокращенное ионно-молекулярное уравнение совместного гидролиза:



Молекулярное уравнение гидролиза:



$$K_{\text{O}_3, \text{Al}(\text{OH})_3} = 1,38 \cdot 10^{-9} > K_{K_1, \text{H}_2\text{CO}_3} = 4,7 \cdot 10^{-11}.$$

Следовательно, среда – слабощелочная, т. е. $pH > 7$.

Константа гидролиза:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{B}}}{K_{\text{O}} \cdot K_{\text{K}}}.$$

Характер среды (pH) определяется силой соответствующих кислоты и гидроксида.

Если: $K_{\text{K}} \approx K_{\text{O}}$, то среда – нейтральная;

$K_{\text{K}} > K_{\text{O}}$, то среда – слабокислая;

$K_{\text{K}} < K_{\text{O}}$, то среда – слабощелочная.

Гидролиз солей характеризуется **степенью гидролиза**:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}}.$$

Степень гидролиза есть отношение числа гидролизованных молекул к общему числу растворенных молекул соли. Глубина протекания процесса определяется природой соли. Степень гидролиза зависит от природы соли, температуры и концентрации раствора.

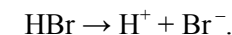
Количественной мерой гидролиза, как и любого химического взаимодействия, является работа реакции гидролиза или **изменение энергии Гиббса**:

$$\Delta G^\circ(298) = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_{\Gamma} = -5,71 \cdot \lg K_{\Gamma}, \text{ кДж}.$$

5. Вычислить pH следующих растворов: а) 0,02 М HBr, б) 0,2 М NaOH.

Решение

а) Бромоводородная кислота является сильным электролитом, который практически полностью диссоциирует на ионы:



В разбавленном растворе степень диссоциации $\alpha = 1$. Тогда молярная концентрация ионов водорода может быть высчитана по формуле:

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{HBr}} \cdot \alpha \cdot n_{\text{H}^+},$$

где n_{H^+} – число катионов водорода, образовавшихся при диссоциации одной молекулы HBr, т. е. $n_{\text{H}^+} = 1$. Рассчитаем C_{H^+} :

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{HBr}} = 0,02 \text{ моль/л} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Подставляем значения в формулу для водородного показателя:

$$\begin{aligned}pH &= -\lg [\text{H}^+]; \\ pH &= -\lg (2 \cdot 10^{-2}) = -0,3 + 2 = 1,7.\end{aligned}$$

б) Гидроксид натрия является сильным электролитом, в растворе практически полностью распадается на ионы



В разбавленном растворе степень диссоциации можно принять равной 1 ($\alpha = 1$). Тогда концентрация гидроксид-анионов может быть вычислена по формуле:

$$C_{\text{OH}^-} = C_{\text{NaOH}} \cdot \alpha \cdot n_{\text{OH}^-}$$

где n_{OH^-} – число гидроксид-анионов, образовавшихся при диссоциации одной молекулы NaOH; $n_{\text{OH}^-} = 1$. Определяем значение молярной концентрации гидроксид-анионов

$$C_{\text{OH}^-} = C_{\text{NaOH}} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л.}$$

Подставляем значения в формулу для определения pOH :

$$pOH = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg (2 \cdot 10^{-1}) = 0,7.$$

Определяем pH , используя формулу:

$$pH + pOH = 14. \text{ Следовательно, } pH = 14 - 0,7 = 13,3.$$

Ответ: а) pH 1,7; б) pH = 13,3.

6. Вычислить pH 0,05 М раствора хлорноватистой кислоты.

Решение

Хлорноватистая кислота является слабым электролитом, диссоциирует обратимо по уравнению реакции:



В соответствии с законом разбавления Оствальда, степень диссоциации слабых электролитов определяем по формуле:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_K}{C}},$$

где K_K – константа кислотности, определяющая полноту протекания протолиза слабой кислоты при данной температуре, моль/л;

C – молярная концентрация вещества, моль/л.

$$K_K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ (при } 25^\circ \text{C).}$$

Подставляем значения:

$$\alpha = \sqrt{\frac{5,0 \cdot 10^{-8}}{5,0 \cdot 10^{-2}}} = 10^{-3}.$$

Молярную концентрацию ионов водорода определяем по формуле:

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{HClO}} \cdot \alpha \cdot n_{\text{H}^+},$$

где n_{H^+} – число ионов водорода, образовавшихся при электролитической диссоциации (протолиз) одной молекулы кислоты. Для HClO $n_{\text{H}^+} = 1$.

$$C_{\text{H}^+} = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Тогда $pH = -\lg (5,0 \cdot 10^{-5}) = 4,3$.

Ответ: pH = 4,3.

7. Вычислить константу, степень и pH гидролиза соли K_2CO_3 в 0,01 М растворе карбоната калия.

Решение

Карбонат калия K_2CO_3 – соль, образованная сильным гидроксидом и слабой кислотой. Следовательно, гидролиз будет протекать по аниону CO_3^{2-} и среда будет щелочной, т. е. будут накапливаться гидроксид-ионы OH^- .

$$K_\Gamma = \frac{K_B}{K_{\text{K}_2\text{H}_2\text{CO}_3}},$$

где $K_B = 10^{-14}$; $K_{\text{K}_2\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,7 \cdot 10^{-11}$.

Подставляем значения: $K_\Gamma = 10^{-14} / 4,7 \cdot 10^{-11} = 2,1 \cdot 10^{-3}$.

$$h = \sqrt{\frac{K_\Gamma}{C_{\text{K}_2\text{CO}_3}}}; \quad h = \sqrt{\frac{0,21 \cdot 10^{-3}}{0,01}} = 0,14.$$

Так как среда щелочная, определяем pOH_Γ :

$$pOH_r = -\frac{1}{2} \lg K_r - \frac{1}{2} \lg C(K_2CO_3).$$

Подставляем значения:

$$pOH_r = -\frac{1}{2} \lg (0,21 \cdot 10^{-3}) - \frac{1}{2} \lg 10^{-2} = -\frac{1}{2} \lg 0,21 - \frac{1}{2} \lg 10^{-3} - \frac{1}{2} \lg 10^{-2} = 0,35 + 1,5 + 1 = 2,85.$$

$$pH_r + pOH_r = 14; \text{ откуда: } pH_r = 14 - pOH_r;$$

подставляем значения:

$$pH_r = 14 - 2,85 = 11,15; \text{ или}$$

$$pOH_r = -\lg C_{OH^-}.$$

$$C_{OH^-} = C_{K_2CO_3} \cdot h_{OH^-} = 0,01 \cdot 0,14 = 0,14 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

$$pOH_r = -\lg 0,14 - \lg 10^{-2} = 0,85 + 2 = 2,85;$$

$$pH_r = 14 - pOH_r; pH_r = 14 - 2,85 = 11,15.$$

$$\text{Ответ: } K_r = 2,1 \cdot 10^{-4}; h = 0,14; pH_r = 14 - pOH_r; pH_r = 11,15.$$

8. Какая из двух солей – NaCN или NaF – при равных условиях ($C_{NaCN} = C_{NaF} = 0,1$ моль/л) в большей степени подвергается гидролизу? Ответ мотивировать расчетом степени гидролиза обеих солей.

Решение

Определяем степени гидролиза солей:

$$h_{NaCN} = \sqrt{\frac{K_r}{C_{NaCN}}};$$

$$K_r_{NaCN} = K_B / K_{KHCN}; K_{KHCN} = 7,9 \cdot 10^{-10};$$

$$h_{NaF} = \sqrt{\frac{K_r}{C_{NaF}}};$$

$$K_r_{NaF} = K_B / K_{KHF}; K_{KHF} = 6,6 \cdot 10^{-4}.$$

Вычисляем: какая соль в большей степени подвергается гидролизу.

$$\frac{h_{NaCN}}{h_{NaF}} = \sqrt{\frac{K_{KHF}}{K_{KHCN}}} = \sqrt{\frac{6,6 \cdot 10^{-4}}{7,9 \cdot 10^{-10}}} = 8,35 \cdot 10^2 = 835.$$

Следовательно, цианид натрия в большей степени подвергается гидролизу.

9. Рассчитать при температуре 300 К константу гидролиза нитрата аммония в 1М растворе, используя значения термодинамических характеристик реакции гидролиза: $\Delta H_r^\circ(298) = 51,135$ кДж; $\Delta S_r^\circ(298) = -4,67$ Дж/К.

Решение

Изменение энергии Гиббса реакции гидролиза:

$$\Delta G_r^\circ(298) = \Delta H_r^\circ(298) - T \cdot \Delta S_r^\circ(298);$$

$$\Delta G_r^\circ(298) = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_r = -5,71 \cdot \lg K_r.$$

Приравниваем правые части уравнений:

$$-5,71 \cdot \lg K_r = \Delta H_r^\circ(298) - T \cdot \Delta S_r^\circ(298).$$

Выражаем $\lg K_r$:

$$\lg K_r = -\Delta H_r^\circ(298) - T \cdot \Delta S_r^\circ(298) / 5,71,$$

подставляем значения:

$$\lg K_r = 51,135 - 300 \cdot (-4,67 \cdot 10^{-3}) / 5,71 = -9,18,$$

$$\text{откуда } K_r = 10^{-9,18} = 6,6 \cdot 10^{-10}.$$

$$\text{Ответ: } K_r = 6,6 \cdot 10^{-10}$$

Контрольные задания

Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза по I ступени и указать реакцию среды (pH) водных растворов солей:

1. $CrCl_3$; Na_2SO_3 .
2. $ZnSO_4$; $Ca(NO_2)_2$.
3. $Fe(NO_3)_3$; CH_3COONa .
4. K_3PO_4 ; $CuBr_2$.
5. $Al_2(SO_4)_3$; KCN .
6. NH_4NO_3 ; $Ba(NO_2)_2$.
7. $(NH_4)_2SO_4$; Li_2S .
8. K_2SO_3 ; $Bi(NO_3)_3$.
9. $MnSO_4$; Li_2CO_3 .
10. $NiCl_2$; $Ca(CN)_2$.

Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза по I ступени солей, которые в водных растворах образуют кислую среду ($pH < 7$):

11. CrCl_3 ; Na_2SO_3 ; ZnSO_4 ; $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$.
12. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; CH_3COONa ; K_3PO_4 ; CuBr_2 .
13. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; KCN ; NH_4NO_3 ; $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$.
14. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; Li_2S ; K_2SO_3 ; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.
15. MnSO_4 ; Li_2CO_3 ; NiCl_2 ; $\text{Ca}(\text{CN})_2$.

Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза по I ступени солей, которые в водных растворах образуют щелочную среду ($pH > 7$):

16. CrCl_3 ; Na_2SO_3 ; ZnSO_4 ; $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$.
17. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; CH_3COONa ; K_3PO_4 ; CuBr_2 .
18. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; KCN ; NH_4NO_3 ; $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$.
19. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; Li_2S ; K_2SO_3 ; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.
20. MnSO_4 ; Li_2CO_3 ; NiCl_2 ; $\text{Ca}(\text{CN})_2$.

Написать в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнения, происходящие при сливании растворов солей:

21. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Li_2S . Определить реакцию среды, если $K_{\text{O}_3 \text{ Al}(\text{OH})_3} = 1,38 \cdot 10^{-9}$ (25°C); $K_{\text{K}_2 \text{ H}_2\text{S}} = 1 \cdot 10^{-14}$ (25°C).
22. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и Na_2SO_3 . Определить реакцию среды, если $K_{\text{O} \text{ NH}_4\text{OH}} = 2 \cdot 10^{-5}$ (25°C); $K_{\text{K}_2 \text{ H}_2\text{SO}_3} = 6 \cdot 10^{-8}$ (25°C).
23. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ и K_3PO_4 . Определить реакцию среды, если $K_{\text{O}_2 \text{ Fe}(\text{OH})_2} = 1,3 \cdot 10^{-4}$ (25°C); $K_{\text{K}_3 \text{ H}_3\text{PO}_4} = 1 \cdot 10^{-12}$ (25°C).
24. CuBr_2 и KCN . Определить реакцию среды, если $K_{\text{O}_2 \text{ Cu}(\text{OH})_2} = 3,4 \cdot 10^{-7}$ (25°C); $K_{\text{K} \text{ HCN}} = 7,9 \cdot 10^{-10}$ (25°C).
25. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и Li_2CO_3 . Определить реакцию среды, если $K_{\text{O}_2 \text{ Pb}(\text{OH})_2} = 9,6 \cdot 10^{-4}$ (25°C); $K_{\text{K}_2 \text{ H}_2\text{CO}_3} = 4,7 \cdot 10^{-11}$ (25°C).
26. Вычислить константу, степень и pH гидролиза соли K_2SO_3 в $0,01 \text{ M}$ ($C = 0,01$ моль/л) растворе сульфита калия, если $K_{\text{K}_2 \text{ H}_2\text{SO}_3} = 6 \cdot 10^{-8}$ (25°C).
27. Вычислить pH $0,05 \text{ M}$ ($C = 0,05$ моль/л) раствора азотистой кислоты, если $K_{\text{K} \text{ HNO}_2} = 4 \cdot 10^{-4}$ (25°C).

28. Вычислить pH следующих растворов: а) $C = 0,01$ моль/л HI ; б) $C = 0,1$ моль/л LiOH .

29. Какая из двух солей KNO_2 или KCN , при равных условиях ($C_{\text{KCN}} = C_{\text{KNO}_2} = 0,1$ моль/л) в большей степени подвергается гидролизу? Ответ мотивировать расчетом степени гидролиза обеих солей, если $K_{\text{K} \text{ HNO}_2} = 4 \cdot 10^{-4}$ (25°C);

$$K_{\text{K} \text{ HCN}} = 7,9 \cdot 10^{-10} \text{ (} 25^\circ\text{C)}.$$

30. Рассчитать при температуре 27°C константу гидролиза хлорида аммония в растворе с молярной концентрацией C (NH_4Cl) = 1 M , используя значения термодинамических характеристик реакции гидролиза: $\Delta H_r^\circ(298) = 176,2$ кДж; $\Delta S_r^\circ(298) = 283,6$ Дж/К.

VI. Основы электрохимии

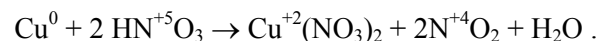
VI. 1. Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительными реакциями называют процессы, которые сопровождаются изменением степеней окисления атомов или ионов. Степень окисления – условный заряд атома в соединении, вычисленный из предположения, что все связи в соединении носят чисто ионный характер. Окислитель – вещество, атомы которого принимают электроны, восстановитель – вещество, атомы которого отдают электроны. Окисление – процесс отдачи электронов. Восстановление – процесс присоединения электронов. Для определения коэффициентов в ОВР существует несколько способов. Одним из них является метод электронного баланса. Сущность данного метода в следующем:

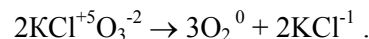
общее количество электронов, отданных восстановителем, должно быть равно общему количеству электронов, принятых окислителем.

Различают следующие типы окислительно-восстановительных реакций: межмолекулярные, внутримолекулярные, самоокисления – самовосстановления (диспропорционирования).

Межмолекулярными называются реакции, в которых окислитель и восстановитель входят в состав различных молекул:



Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции – реакции, в которых и окислитель, и восстановитель, являясь различными элементами, входят в состав одной молекулы:



Реакции **самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования)** – реакции, в которых и окислитель, и восстановитель являются атомами одного и того же элемента в одной и той же молекуле:

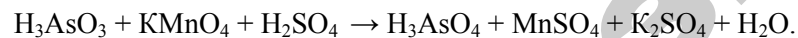


Роль ОВР огромна. Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе процессов превращения химической энергии в электрическую, а также обратных, вызываемых протеканием электрического тока через растворы или расплавы электролитов (проводники второго рода). Это гальванические и топливные элементы, аккумуляторы, гальванопластика и гальваностегия; электрохимические методы обработки (ЭХО) и рафинирования металлов; синтез важнейших химических продуктов и др.

Многие биохимические процессы также являются окислительно-восстановительными: дыхание животных и человека; усвоение углекислого газа и выделение кислорода растениями; обмен веществ и ряд других биологических процессов.

Типовые задачи и их решение

1. Расставить коэффициенты методом электронного баланса в уравнении:



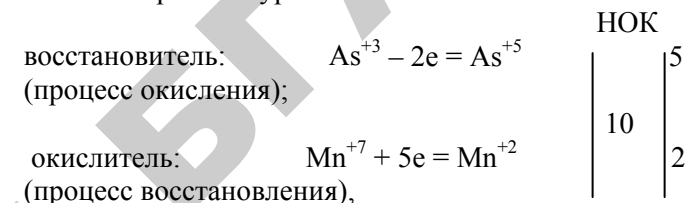
Записать процессы окисления и восстановления. Определить окислитель и восстановитель.

Решение

Напишем схему окислительно-восстановительной реакции, расставив степени окисления над всеми элементами:



Из уравнения следует, что степень окисления мышьяка до реакции была +3, а после реакции стала +5; степень окисления марганца изменилась от +7 до +2. Отражаем это изменение степеней окисления в электронных уравнениях:



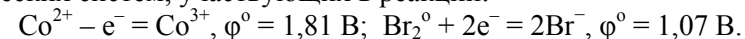
исходя из того, что окислитель принимает электроны, а восстановитель их отдает.

Общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно общему числу электронов, принятых окислителем (электронный баланс). Найдя наименьшее общее кратное (НОК) между числами 2 и 5, определяем, что молекул восстановителя должно быть 5, а молекул окислителя – 2, т. е. находим соответствующие коэффициенты в уравнении реакции перед восстановителем, окислителем и продуктами окисления и восстановления.

Уравнение будет иметь вид:

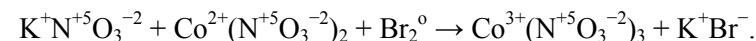


2. Уравнять реакцию: $\text{KNO}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_3 + \text{KBr}$. Указать окислитель и восстановитель. Указать направление протекания реакции при стандартных условиях, рассчитав ΔG^0 (298), пользуясь стандартными электродными потенциалами электрохимических систем, участвующих в реакции:

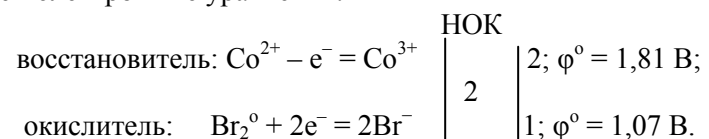


Решение

Расставляем степени окисления над элементами:



Составляем электронные уравнения:



Расставляем коэффициенты:



Направление протекания реакции зависит от изменения энергии Гиббса реакции ΔG^0 (298):

$$\Delta G^0(298) = -z \cdot F \cdot \Delta \varphi^0,$$

где z – число отданных или принятых электронов; $z = 2$ (НОК);

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль;

$\Delta \varphi^0$ – напряжение (ЭДС) ОВР, В.

$$\Delta \varphi^0 = \varphi^0_{\text{окислителя}} - \varphi^0_{\text{восстановителя}} = 1,07 - 1,81 = -0,74 \text{ В.}$$

Подставляем в формулу:

$$\Delta G^0(298) = -2 \cdot 96500 \cdot (-0,74) = 142820 \text{ Дж} = 142,82 \text{ кДж},$$

т. к. $\Delta G^0(298) > 0$, то реакция в стандартных условиях не протекает слева направо.

3. Установить направление возможного протекания реакции:



если электродные потенциалы электрохимических систем, участвующих в реакции равны:

$$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-, \varphi^0_1 = 1,065 \text{ В};$$

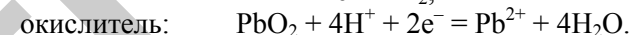
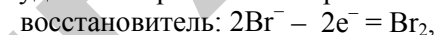
$$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}, \varphi^0_2 = 1,455 \text{ В.}$$

Определить окислитель и восстановитель.

Решение

Окислителем всегда служит электрохимическая система с более высоким значением электродного потенциала. Поскольку в данной реакции φ^0_2 значительно больше, чем φ^0_1 , то практически при любых концентрациях взаимодействующих веществ бромид-ионы будут служить восстановителем и окисляться диоксидом свинца.

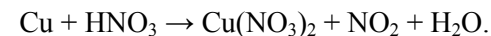
Реакция будет самопроизвольно протекать слева направо, т. е.



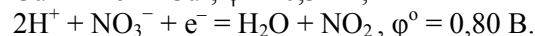
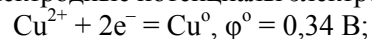
Контрольные задания

На основе электронных уравнений подобрать коэффициенты в реакциях. Указать окислитель и восстановитель.

- $\text{KMnO}_4 + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$
- $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}.$
- $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$
- $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4.$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$
- $\text{AsH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$
- $\text{C} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$
- $\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$
- $\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$
- $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$
- $\text{KI} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$
- $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц}) \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$
- $\text{C} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$
- $\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц}) \rightarrow \text{I}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$
- $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3.$
- $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}.$
- $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}.$
- $\text{H}_2\text{S} + \text{HClO} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}.$
- $\text{CrCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}.$
- $\text{Mg} + \text{HNO}_3 (\text{разб}) \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}.$
- Расставить коэффициенты в окислительно-восстановительной реакции:



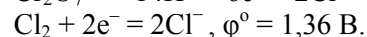
Определить окислитель и восстановитель. Установить направление возможного протекания реакции, рассчитав ΔG° (298). Стандартные электродные потенциалы электрохимических полуреакций:



22. Расставить коэффициенты в окислительно-восстановительной реакции:



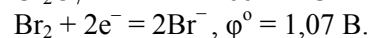
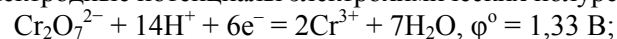
Определить окислитель и восстановитель. Установить направление возможного протекания реакции, рассчитав ΔG° (298). Стандартные электродные потенциалы электрохимических полуреакций равны:



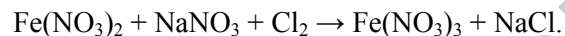
23. Расставить коэффициенты в окислительно-восстановительной реакции:



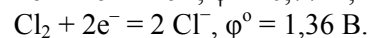
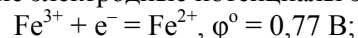
Определить окислитель и восстановитель. Установить направление возможного протекания реакции, рассчитав ΔG° (298). Стандартные электродные потенциалы электрохимических полуреакций:



24. Расставить коэффициенты в окислительно-восстановительной реакции:



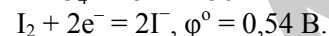
Определить окислитель и восстановитель. Установить направление возможного протекания реакции, рассчитав ΔG° (298). Стандартные электродные потенциалы электрохимических полуреакций:



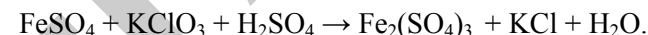
25. Расставить коэффициенты в окислительно-восстановительной реакции:



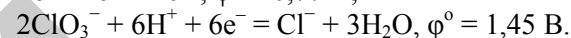
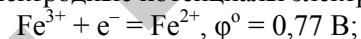
Определить окислитель и восстановитель. Установить направление возможного протекания реакции, рассчитав ΔG° (298). Стандартные электродные потенциалы электрохимических полуреакций:



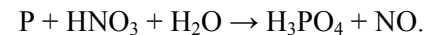
26. Расставить коэффициенты в окислительно-восстановительной реакции:



Определить окислитель и восстановитель. Установить направление возможного протекания реакции, рассчитав ΔG° (298). Стандартные электродные потенциалы электрохимических полуреакций:



27. Расставить коэффициенты в окислительно-восстановительной реакции:



Определить окислитель и восстановитель. Установить направление возможного протекания реакции, рассчитав ΔG° (298). Стандартные электродные потенциалы электрохимических полуреакций:



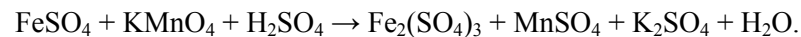
28. Уравнять реакцию:



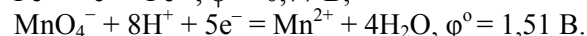
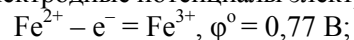
Определить окислитель и восстановитель. Установить направление возможного протекания реакции, рассчитав ΔG° (298). Стандартные электродные потенциалы электрохимических полуреакций:



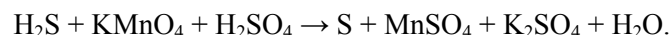
29. Расставить коэффициенты в окислительно-восстановительной реакции:



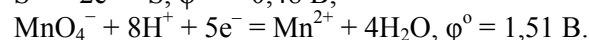
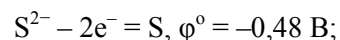
Определить окислитель и восстановитель. Установить направление возможного протекания реакции, рассчитав ΔG° (298). Стандартные электродные потенциалы электрохимических полуреакций:



30. Расставить коэффициенты в окислительно-восстановительной реакции:



Определить окислитель и восстановитель. Установить направление возможного протекания реакции, рассчитав ΔG° (298). Стандартные электродные потенциалы электрохимических полуреакций:



VI. 2. Электродные потенциалы, электродвижущие силы Химические источники тока

Типовые задачи и их решение

1. Записать схему гальванического элемента (ГЭ), составленного из пластинок магния и никеля, опущенных в растворы своих солей при стандартных условиях. Написать электрохимические уравнения процессов, происходящих на электродах во внутренней цепи, и суммарную токообразующую реакцию. Вычислить: стандартное напряжение гальванического элемента (ЭДС), используя величины стандартных электродных потенциалов (таблица 5, стр. 80), ΔG° (298) и константу равновесия токообразующей реакции. Сделать вывод о направлении протекания реакции.

Решение

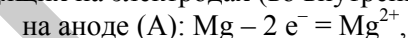
По таблице 5 находим стандартные потенциалы металлов: $\varphi^\circ_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,36 \text{ В}$; $\varphi^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}$. Значение стандартного электродного потенциала магния меньше (на схеме ГЭ это отмечено знаком минус), чем никеля (на схеме ГЭ стоит знак плюс). Следовательно, магний легче отдает свои электроны, т. е. он является более активным металлом и в гальваническом элементе выступает во

внутренней цепи в качестве анода. Электроны во внешней цепи будут переходить по проводнику от магния к никелю.

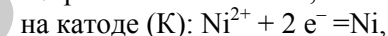
Схема гальванического элемента (внешняя цепь) будет иметь вид (в ионной форме):



Электрохимические уравнения (уравнения полуреакций) процессов, происходящих на электродах (во внутренней цепи):

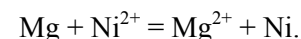


электрод, на котором протекает окисление, называется анодом;

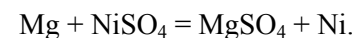


электрод, на котором протекает восстановление, называется катодом.

Суммарное ионное уравнение токообразующей реакции, протекающей во внутренней цепи ГЭ:



В молекулярной форме:



При работе гальванического элемента электроны от восстановителя (магний) переходят к окислителю (ионы никеля Ni^{2+}) по внешней цепи. В растворе наблюдается движение анионов, например SO_4^{2-} , в обратном направлении.

Стандартное напряжение гальванического элемента (электродвижущая сила – ЭДС) определяется разницей стандартных электродных потенциалов:

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ_{\text{окислителя}} - \varphi^\circ_{\text{восстановителя}}.$$

Подставляем значения и вычисляем стандартное напряжение гальванического элемента:

$$\Delta\varphi^\circ = (-0,25) - (-2,36) = 2,11 \text{ В}.$$

Рассчитаем изменение энергии Гиббса $\Delta G^\circ(298)$ реакции по формуле:

$$\Delta G^\circ(298) = -z \cdot F \cdot \Delta\varphi^\circ,$$

где z – число отданных или принятых электронов (НОК – наименьшее общее кратное); F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл.

Подставляем значения:

$$\Delta G^\circ(298) = -2 \cdot 96500 \cdot 2,11 = -407230 \text{ Дж} = -407,23 \text{ кДж.}$$

Отрицательное значение $\Delta G^\circ(298)$ свидетельствует о возможности протекания токообразующей реакции в ГЭ слева направо.

Вычислим константу равновесия токообразующей реакции (K_c):

$$\Delta G^\circ(298) = -R \cdot T \cdot \ln K_c = -R \cdot T \cdot 2,303 \cdot \lg K_c = -5,71 \cdot \lg K_c, \text{ кДж.}$$

Откуда

$$\lg K_c = -\Delta G^\circ(298)/5,71 = -(-407,23)/5,71 = 71 \\ K_c = 10^{71}.$$

Поскольку константа равновесия показывает, во сколько раз скорость прямой реакции превышает скорость обратной реакции, то равновесие в токообразующей реакции сильно смещено вправо.

2. Вычислить напряжение гальванического элемента, состоящего из цинкового электрода, погруженного в водный раствор ZnSO_4 , молярная концентрация которого 0,01 М ($C = 0,01$ моль/л), и водородного электрода, опущенного в раствор H_2SO_4 с $pH = 3$. Написать схему ГЭ и электрохимические уравнения процессов, происходящих на электродах во внутренней цепи.

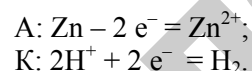
Решение

По таблице 5 находим стандартные потенциалы цинка и водорода: $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}}^\circ = 0 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0,76 \text{ В}$. Цинк имеет меньшее значение стандартного потенциала, следовательно, он будет во внутренней цепи анодом.

Схема гальванического элемента (внешняя цепь):



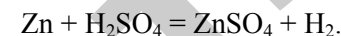
Электрохимические уравнения электродных процессов (внутренняя цепь):



Суммарное ионное уравнение токообразующей реакции:



Молекулярное суммарное уравнение токообразующей реакции:



Определяем электродные потенциалы, используя формулу Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}].$$

$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}}^\circ = 0$, тогда, формула Нернста для водородного электрода примет вид:

$$\varphi = -0,059 \cdot pH. \\ \varphi_{\text{H}^+/\text{H}} = -0,059 \cdot 3 = -0,18 \text{ В.}$$

Для цинка:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + (0,059 / 2) \lg 10^{-2} = -0,76 - 0,059 = -0,82 \text{ В.}$$

Напряжение ГЭ:

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,18 - (-0,82) = 0,64 \text{ В.}$$

Таблица 5 – Ряд напряжений. Стандартные электродные потенциалы металлов (φ^0)

Электрод	φ^0 ; В	Электрод	φ^0 ; В
Li ⁺ /Li	-3,045	Co ²⁺ /Co	-0,277
K ⁺ /K	-2,924	Ni ²⁺ /Ni	-0,250
Cs ⁺ /Cs	-2,923	Mo ³⁺ /Mo	-0,200
Ba ²⁺ /Ba	-2,905	Sn ²⁺ /Sn	-0,136
Ca ²⁺ /Ca	-2,866	Pb ²⁺ /Pb	-0,126
Na ⁺ /Na	-2,714	Fe ³⁺ /Fe	-0,037
Mg ⁺ /Mg	-2,363	2H ⁺ /H ₂ ⁰	0,000
Sc ³⁺ /Sc	-2,077	Bi ³⁺ /Bi	0,215
Be ²⁺ /Be	-1,847	Re ³⁺ /Re	0,300
Al ³⁺ /Al	-1,662	Co ³⁺ /Co	0,330
Ti ²⁺ /Ti	-1,630	Cu ²⁺ /Cu	0,337
Mn ²⁺ /Mn	-1,180	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	0,788
Nb ³⁺ /Nb	-1,100	Ag ⁺ /Ag	0,799
Cr ²⁺ /Cr	-0,913	Os ²⁺ /Os	0,850
Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Hg ²⁺ /Hg	0,850
Cr ³⁺ /Cr	-0,744	Pd ²⁺ /Pd	0,987
Ga ³⁺ /Ga	-0,530	Pt ²⁺ /Pt	1,188
Fe ²⁺ /Fe	-0,440	Au ³⁺ /Au	1,498
Cd ²⁺ /Cd	-0,403	Au ⁺ /Au	1,700

Контрольные задания

1. Составить схему гальванического элемента, в котором происходит реакция: $\text{Cu} + 2\text{AgNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}$. Записать электрохимические уравнения процессов, происходящие на электродах при работе данного гальванического элемента. Определить его стандартное напряжение (ЭДС), используя величины стандартных электродных потенциалов (таблица 5), $\Delta G^0(298)$ и константу равновесия токообразующей реакции. Сделать вывод о направлении протекания реакции.

2. Составить схему гальванического элемента, состоящего из магниевой и железной пластинок, опущенных в 0,1 М ($C = 0,1$ моль/л) раствор MgSO_4 и 1 М раствор FeSO_4 соответственно. Определить напряжение (ЭДС) данного гальванического эле-

мента, используя величины стандартных электродных потенциалов (таблица 5). Записать уравнения электродных процессов и суммарную токообразующую реакцию.

3. Составить схему гальванического элемента, состоящего из алюминиевого и хромового электродов, опущенных в 0,001 М ($C = 0,001$ моль/л) раствор AlCl_3 и 1 М раствор CrCl_3 . Записать электрохимические уравнения процессов, происходящих на электродах при работе этого гальванического элемента. Определить его напряжение (ЭДС), используя величины стандартных электродных потенциалов (таблица 5).

4. Составить схему гальванического элемента, в котором протекает токообразующая реакция: $\text{Mg} + \text{SnCl}_2 = \text{MgCl}_2 + \text{Sn}$. Написать уравнения электродных процессов. Определить стандартное напряжение (ЭДС) гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов (таблица 5), $\Delta G^0(298)$ и константу равновесия токообразующей реакции. Сделать вывод о направлении протекания реакции.

5. Составить схему гальванического элемента, в котором никель являлся бы анодом во внутренней цепи. Написать уравнения электродных процессов. Определить стандартное напряжение (ЭДС) гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов (таблица 5), $\Delta G^0(298)$ и константу равновесия токообразующей реакции. Сделать вывод о направлении протекания реакции.

6. Составить схему гальванического элемента, в котором имеются следующие компоненты: Cu; 0,01 М ($C = 0,01$ моль/л) раствор NiSO_4 ; 1 М раствор CuSO_4 ; и Ni. Написать уравнения электродных процессов. Определить напряжение (ЭДС) данного гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов (таблица 5).

7. Составить схему гальванического элемента, образованного кадмиевым электродом, погруженным в 0,01 М ($C = 0,01$ моль/л) раствор CdSO_4 и медным электродом, опущенным в 0,1 М раствор CuSO_4 . Записать уравнения электродных процессов. Определить его напряжение (ЭДС), используя величины стандартных электродных потенциалов (таблица 5).

8. Составить схему гальванического элемента, при работе которого происходит токообразующая реакция: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$.

Какие процессы протекают на электродах, при его работе? Определить стандартное напряжение (ЭДС) данного гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов (таблица 5), $\Delta G^\circ(298)$ и константу равновесия токообразующей реакции. Сделать вывод о направлении протекания реакции.

9. Составить схему гальванического элемента, состоящего из следующих компонентов: Ni; Ag; 0,01 М ($C = 0,01$ моль/л) раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и 0,1 М раствор AgNO_3 . Записать уравнения электродных процессов. Определить напряжение (ЭДС) данного гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов (таблица 5).

10. Составить схему гальванического элемента, состоящего из цинкового электрода, опущенного в раствор ZnSO_4 0,01 М ($C = 0,01$ моль/л), и никелевого электрода, погруженного в раствор NiSO_4 0,1 М. Написать уравнения электродных процессов. Определить напряжение (ЭДС) данного гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов (таблица 5).

11. Имеется схема гальванического элемента: Pt, H_2 / раствор с $pH = 5$ // 0,01 М раствор MnSO_4 / Mn. Определить: электродные потенциалы каждого полуэлемента при указанных концентрациях, катод и анод во внешней цепи данного гальванического элемента. Написать уравнения электродных потенциалов и рассчитать напряжение (ЭДС) гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов (таблица 5).

12. Составить схему гальванического элемента, состоящего из водородного электрода, опущенного в 0,01 М ($C = 0,01$ моль/л) раствор H_2SO_4 и кобальтового электрода, опущенного в 1 М раствор CoSO_4 . Записать электрохимические уравнения процессов, происходящих на электродах, при работе данного гальванического элемента. Определить его напряжение (ЭДС), используя величины стандартных электродных потенциалов (таблица 5).

13. Составить схему гальванического элемента, состоящего из магниевое электрода, опущенного в 0,1 М ($C = 0,1$ моль/л) раствор MgSO_4 и кадмиевой пластинки, помещенной в 0,01 М раствор CdSO_4 . Записать уравнения электродных процессов. Определить напряжение (ЭДС) гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов (таблица 5).

14. Составить схему гальванического элемента, состоящего из следующих компонентов: Zn; Pb; 1 М ($C = 1$ моль/л) раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и 0,01 М раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Записать уравнения электродных процессов и суммарную токообразующую реакцию. Определить напряжение (ЭДС) гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов (таблица 5).

15. Составить схему гальванического элемента, в котором никель является катодом во внутренней цепи. Записать уравнения электродных процессов и суммарную токообразующую реакцию. Рассчитать стандартное напряжение (ЭДС) гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов (таблица 5), $\Delta G^\circ(298)$ и константу равновесия токообразующей реакции. Сделать вывод о направлении протекания реакции.

16. Составить схему гальванического элемента, состоящего из водородного электрода, погруженного в водный раствор с $pH = 4$ и марганцевого электрода, находящегося в 0,1 М ($C = 0,1$ моль/л) водном растворе MnSO_4 . Записать уравнения электродных процессов, суммарную токообразующую реакцию. Определить напряжение (ЭДС) ГЭ, используя величины стандартных электродных потенциалов (таблица 5).

17. Составить схему гальванического элемента, в котором протекает токообразующая реакция: $\text{Ni} + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}$. Записать уравнения электродных процессов. Определить стандартное напряжение ГЭ (ЭДС), используя величины стандартных электродных потенциалов (таблица 5), $\Delta G^\circ(298)$ и константу равновесия токообразующей реакции. Сделать вывод о направлении протекания реакции.

18. Составить схему гальванического элемента, состоящего из магниевое электрода, опущенного в 0,1 М ($C = 0,1$ моль/л) раствор MgCl_2 и оловянного, погруженного в 0,01 М раствор SnCl_2 . Записать уравнения электродных процессов и токообразующей реакции. Определить напряжение (ЭДС) ГЭ, используя величины стандартных электродных потенциалов (таблица 5).

19. Составить схему гальванического элемента, в котором протекает токообразующая реакция: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al} = \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Bi}$. Записать уравнения электродных процессов. Определить стандартное напряжение (ЭДС) ГЭ, используя величины стандартных электродных потенциалов (таблица 5), $\Delta G^\circ(298)$ и константу равновесия то-

тродных потенциалов (таблица 5), $\Delta G^\circ(298)$ и константу равновесия токообразующей реакции. Сделать вывод о направлении протекания реакции.

VI. 3. Коррозия металлов и сплавов

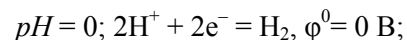
Методы защиты металлов от коррозии

По степени термодинамической неустойчивости все металлы делят на **пять групп** (Н.Д.Томашов), согласующиеся с их положением в ряду напряжений.

Группу металлов **повышенной термодинамической нестабильности** составляют металлы, имеющие значение стандартного электродного потенциала меньше, чем потенциал водородного электрода при $pH = 7$ ($\varphi^0 = -0,413$ В). К ним относятся: Li, Rb, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Ti, Zr, Mn, Cr, Zn, Fe. Эти металлы при создании необходимых условий могут окисляться даже водой:

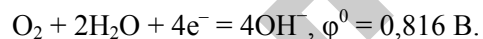


Металлы **термодинамически нестабильные** имеют значения стандартных электродных потенциалов большие, чем металлы предшествующей группы, но меньше нуля: Cd, In, Tl, Co, Ni, Mo, Pb, W. Окисляться водой ($pH = 7$) они не могут, но будут неустойчивыми в кислых средах:



и в любых средах в присутствии кислорода.

Группу металлов **промежуточной термодинамической стабильности** составляют металлы с положительными значениями стандартных электродных потенциалов, не превышающими значения электродного потенциала ($\varphi^0 = 0,816$ В) - Bi, Sb, Re, Tc, Cu, Ag, Rh. Данные металлы будут устойчивы в любых кислых и нейтральных средах в отсутствие кислорода, но будут неустойчивы в нейтральной среде в присутствии кислорода:



Устойчивы во влажной атмосфере, т. е. в присутствии кислорода в нейтральной среде, металлы **высокой стабильности**: Hg, Pd, Ir,

Pt. Стандартные электродные потенциалы этих металлов находятся в интервале между значениями двух электродных потенциалов, характеризующих окисляющее действие кислорода в нейтральной



и кислой среде. $pH = 0; O_2 + 4H^+ + 4e^- = 4H_2O, \varphi^0 = 1,229$ В.

Металлом **полной стабильности** является золото. Его электродный потенциал максимален, поэтому оно не может быть окислено перечисленными окислителями.

Типовые задачи и их решение

1. Составить схему коррозионного гальванического элемента, образующегося при контакте железа с медью в:

- кислой среде (раствор серной кислоты);
- кислой среде с доступом кислорода;
- атмосферных условиях.

Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.

Решение

При контакте двух металлов возникает коррозионный гальванический элемент. По таблице 5 (стр. 85) находим значения стандартных электродных потенциалов железа и меди: $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44$ В; $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34$ В.

Так как $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 < \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0$, то анодом коррозионного ГЭ будет являться железо, т. е. оно будет разрушаться (окисляться – отдавать электроны).

а) составляем схему коррозионного ГЭ в кислой среде:

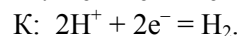
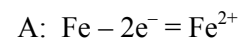


в ионной форме



Железо, как более активный металл, окисляется, посылая свои электроны на медь, и переходит в раствор в виде положительных ионов Fe^{2+} , а на меди, играющей роль катода, происходит восста-

новление ионов водорода H^+ из раствора кислоты (водородная деполяризация). Уравнения катодного и анодного процессов для рассматриваемой схемы имеют следующий вид:

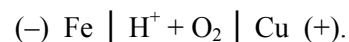


В результате: железо разрушается в месте контакта, а на меди выделяется водород (водородная деполяризация).

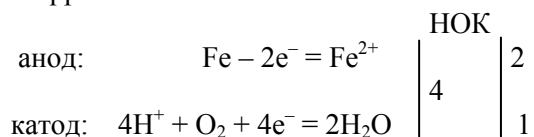
Суммарная реакция процесса коррозии: $Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$.

В зависимости от характера среды, деполяризаторами (окислителями) могут быть: ионы водорода (при $pH < 7$), молекулярный кислород ($pH > 7$ и близком к 7) и молекулы воды, а также частицы других окислителей.

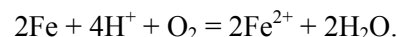
б) коррозия в кислой среде в присутствии кислорода ($H^+ + O_2$). Схему коррозионного гальванического элемента:



Составляем уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии:

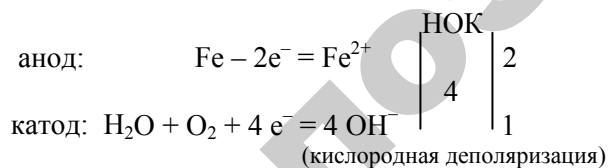
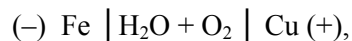


суммарное уравнение реакции в ионном виде:

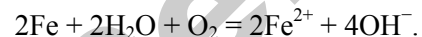


В молекулярной форме: $2Fe + 2H_2SO_4 + O_2 = 2FeSO_4 + 2H_2O$.

в) коррозия в атмосферных условиях ($H_2O + O_2$):

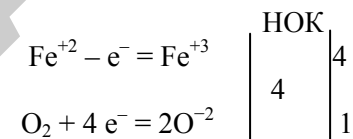
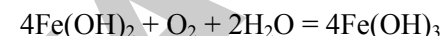


суммарное уравнение реакции в ионном виде:

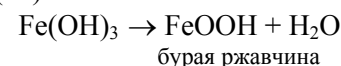


В молекулярной форме: $2Fe + 2H_2SO_4 + O_2 = 2Fe(OH)_2$.
белая ржавчина

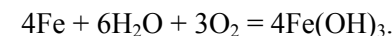
Под влиянием кислорода воздуха происходит дальнейшее окисление гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III):



Гидроксид железа (III) дегидратируется с образованием оксида-гидроксида железа (III):



Суммарная реакция процесса коррозии:



2. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте железной пластинки площадью 20 см^2 с никелевой в растворе соляной кислоты HCl . Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить: а) объемный и весовой показатели коррозии, если за 40 минут в процессе коррозии выделилось $0,5 \text{ см}^3$ газа (н.у.); б) весовой и глубинный показатели коррозии, если за 2 часа потеря массы железной пластинки составила $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ г}$. Плотность железа равна $7,9 \text{ г/см}^3$.

Решение

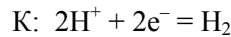
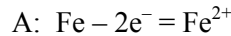
По таблице 5 (стр. 85) находим значения стандартных электродных потенциалов железа и никеля: $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44 \text{ В}$; $\varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25 \text{ В}$. Так как $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 < \varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0$, то анодом коррозионного ГЭ будет являться железо.

Запишем схему коррозионного ГЭ:

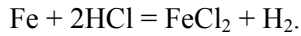
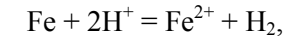


в ионной форме $(-)Fe \mid H^+ \mid Ni (+).$

Составляем уравнения электродных процессов:



и суммарной реакции процесса коррозии (в ионной и молекулярной формах):



а). Рассчитываем объемный показатель коррозии K_V по формуле:

$$K = \frac{V_{\text{г}}}{S \cdot \tau},$$

где $V_{\text{г}}$ – объем выделившегося газа, см^3 ;

S – площадь корродируемого металла, м^2 ;

τ – время процесса коррозии, час.

Подставляем значения в формулу:

$$K_V = \frac{0,5}{20 \cdot 10^{-4} \cdot (40/60)} = 375 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{час}).$$

Рассчитываем весовой показатель коррозии K_m по формуле:

$$K_m = \frac{M_3(\text{Me}) \cdot K_V}{V_{\text{э(г)}}},$$

где $M_3(\text{Me})$ – молярная масса эквивалента металла, г/моль;

$V_{\text{э(г)}}$ – молярный объем эквивалента газа (н. у.), $\text{см}^3/\text{моль}$.

На катоде выделяется водород. Для него $V_{\text{э(г)}} = 11200 \text{ см}^3/\text{моль}$ ($22400/2$).

$$M_3(\text{Fe}) = M_{\text{Fe}}/2 = 56/2 = 28 \text{ г/моль}.$$

Подставляем значения: $K_m = \frac{375 \cdot 28}{11200} = 0,94 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{час}).$

б). Рассчитываем весовой показатель коррозии K_m по формуле:

$$K_m = \frac{\Delta m_{\text{Me}}}{S \cdot \tau},$$

где Δm_{Me} – потеря массы металла в процессе коррозии, г.

Подставляем в формулу значения:

$$K_m = \frac{3,7 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-4} \cdot 2} = 0,925 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{час}).$$

Рассчитываем глубинный показатель коррозии Π по формуле:

$$\Pi = \frac{K_m \cdot 8,76}{\rho_{\text{Me}}},$$

где ρ_{Me} – плотность металла, $\text{г}/\text{см}^3$.

Подставляем значения:

$$\Pi = \frac{0,925 \cdot 8,76}{7,9} = 1,03 \text{ мм/год}.$$

Ответ: а) $K_V = 375 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$; $K_m = 0,94 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$;

б) $K_m = 0,925 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$; $\Pi = 1,03 \text{ мм/год}$.

Контрольные задания

1. Как происходит электрохимическая коррозия луженого железа при нарушении покрытия в атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$)? Составить схему коррозионного гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Каков характер покрытия?

2. Как происходит электрохимическая коррозия луженого железа при нарушении покрытия на площади 15 см^2 в кислой среде (H^+)? Составить схему коррозионного гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии. Каков характер покрытия? Вычислить объемный показатель коррозии, если за 1 час 20 минут в процессе коррозии выделилось $0,6 \text{ см}^3$ газа (н.у.).

3. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении луженого железа в кислой среде с доступом кислорода ($\text{H}^+ + \text{O}_2$), используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии. Каков характер покрытия?

4. Как происходит электрохимическая коррозия оцинкованного железа при нарушении покрытия в атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$)? Составить схему коррозионного гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионной форме) процесса коррозии. Каков характер покрытия?

5. Как происходит электрохимическая коррозия оцинкованного железа при нарушении покрытия в кислой среде (H^+)? Составить схему коррозионного гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии. Каков характер покрытия? Вычислить весовой показатель коррозии, если объемный показатель составляет $450 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$.

6. Как происходит электрохимическая коррозия оцинкованного железа при нарушении покрытия в кислой среде с доступом кислорода ($\text{H}^+ + \text{O}_2$)? Составить схему коррозионного гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии. Каков характер покрытия?

7. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако, если к грануле цинка, опущенной в разбавленную серную кислоту, прикоснуться медной проволокой, то на ней происходит бурное выделение водорода. Дать объяснение: составить схему возникшего коррозионного гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.

8. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении кадмированного железа в кислой среде с доступом кислорода ($\text{H}^+ + \text{O}_2$), используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии. Каков характер покрытия?

9. Как происходит электрохимическая коррозия никелированного железа при нарушении покрытия в кислой среде (H^+)? Составить

схему коррозионного гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионной форме) процесса коррозии. Каков характер покрытия? Рассчитать весовой показатель коррозии, если объемный показатель равен $500 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$.

10. Серебро не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако, если к грануле цинка, опущенной в разбавленную серную кислоту, прикоснуться серебряной пластинкой, то на ней происходит бурное выделение водорода. Дать объяснение: составить схему возникшего коррозионного гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии.

11. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении никелированного железа в атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$), используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии. Каков характер покрытия?

12. Почему техническое железо (сталь) подвержено сильнее коррозии, чем чистое? Составить схему гальванического элемента, имеющего место при коррозии технического железа в кислой среде (H^+), используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии. Рассчитать весовой показатель коррозии, если железная пластинка площадью 30 см^2 за 1 час 30 минут потеряла в массе $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ г}$.

13. Железная деталь находится в контакте со свинцом в атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$). Составить схему коррозионного гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии.

14. Свинцовая пластинка, покрытая медью, находится в кислой среде (H^+). Составить схему коррозионного гальванического элемента, образующегося при повреждении медного покрытия на площади 20 см^2 , используя величины стандартных электродных

потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии. Каков характер покрытия? Вычислить объемный показатель коррозии, если за 2 час 10 минут в процессе коррозии выделилось $0,4 \text{ см}^3$ газа (н.у.).

15. Хромированная железная деталь имеет нарушение покрытия. Составить схему образовавшегося коррозионного гальванического элемента в атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$), используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии. Каков характер покрытия?

16. Стальные (железные) диски сцепления крепятся алюминиевыми заклепками. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при коррозии в кислой среде (H^+), используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии.

17. Серебряное покрытие на железном (стальном) изделии имеет повреждение. Записать схему образовавшегося коррозионного гальванического элемента в атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$), используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии. Каков характер покрытия?

18. Имеется повреждение на позолоченном железном (стальном) изделии. Составить схему образовавшегося коррозионного гальванического элемента в атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$), используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии. Каков характер покрытия?

19. Магний и цинк находятся в контакте в кислой среде (H^+). Составить схему образовавшегося коррозионного гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии.

20. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении хромированной стальной (желез-

ной) детали в атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$), используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии. Каков характер покрытия?

21. Имеется повреждение слоя платины на стальном (железном) контакте. Составить схему образовавшегося коррозионного гальванического элемента в атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$), используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии.

22. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении слоя кадмия на стальной (железной) детали в атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$), используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии. Каков характер покрытия?

23. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении хромированной стальной (железной) детали в кислой среде с доступом кислорода ($\text{H}^+ + \text{O}_2$), используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионной форме) процесса коррозии. Каков характер покрытия?

24. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении никелированной стальной (железной) детали в кислой среде с доступом кислорода ($\text{H}^+ + \text{O}_2$), используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионной форме) процесса коррозии. Каков характер покрытия?

25. Имеется повреждение слоя золота на стальном (железном) контакте. Составить схему образовавшегося коррозионного гальванического элемента в кислой среде (H^+), используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии. Каков характер покрытия?

26. Алюминий и медь находятся в контакте в кислой среде (H^+). Составить схему образовавшегося коррозионного гальванического

элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии. Рассчитать весовой и глубинный показатели коррозии, если алюминиевая пластинка площадью 40 см² за 2 час 20 минут потеряла в массе 6,8·10⁻³ г. Плотность алюминия равна 2,7 г/см³.

27. Магний и олово находятся в контакте на площади 20 см² в кислой среде (H⁺). Составить схему образовавшегося коррозионного гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии. Вычислить объемный показатель коррозии, если за 30 минут в процессе коррозии выделилось 0,8 см³ газа (н.у.).

28. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении 30 см² слоя кадмия на стальной (железной) детали в кислой среде (H⁺), используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии. Каков характер покрытия? Вычислить объемный и весовой показатели коррозии, если за 1 час 40 минут в процессе коррозии выделилось 0,6 см³ газа (н.у.).

29. Склепанные на площади 10 см² железная и медная пластинки находятся в кислой среде (H⁺). Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего в месте контакта, используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии. Рассчитать объемный, весовой и глубинный показатели коррозии, если за 2 часа в процессе коррозии выделилось 0,9 см³ газа (н.у.). Плотность железа равна 7,9 г/см³.

30. Цинк и никель находятся в контакте в кислой среде с доступом кислорода (H⁺ + O₂). Составить схему образовавшегося коррозионного гальванического элемента, используя величины стандартных электродных потенциалов металлов (таблица 5). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции (в ионном виде) процесса коррозии.

VI. 4. Электролиз

При составлении схем электролиза растворов необходимо учитывать, что протекание электрохимических процессов у электродов будет зависеть, прежде всего, от относительных значений электродных потенциалов соответствующих электрохимических систем. Из нескольких возможных процессов будет протекать тот, осуществление которого сопряжено с минимальной затратой энергии.

Это означает, что **на катоде будут восстанавливаться окисленные формы электрохимических систем, имеющих наибольший электродный потенциал, а на аноде будут окисляться восстановленные формы систем с наименьшим электродным потенциалом.**

С учетом сказанного ряд напряжений можно разделить на три группы, которые представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Катодные процессы (инертные электроды)

	Электродный потенциал процесса восстановления		
	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 < -1,4 \text{ В}$	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 = -1,4 \dots 0 \text{ В}$	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 > 0 \text{ В}$
Группы металлов	I Li, Rb, K, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Sc, Be, Al, Ti	II Mn, Nb, Zn, Cr, Ga, Fe, Cd, Co, Ni, Mo, Sn, Pb, H	III Bi, Re, Cu, Ag, Os, Hg, Pd, Pt, Au
Катодный процесс	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$\text{Me}^{n+} + \text{ne}^- = \text{Me}$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$\text{Me}^{n+} + \text{ne}^- = \text{Me}$
Описание процесса	Ионы металла не восстанавливаются. Восстанавливаются молекулы воды	Одновременно восстанавливаются ионы металла и молекулы воды	Восстанавливаются ионы металла

С учетом стандартных электродных потенциалов анионов и перенапряжения анодные процессы протекают в следующей последовательности (инертный анод – графит, платина):

в первую очередь окисляются анионы бескислородных кислот, имеющие

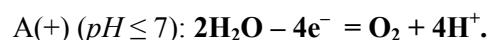
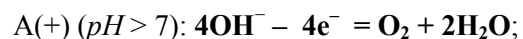
$$\varphi_{A/A^{n-}}^{\circ} < 1,5 \text{ В:}$$

СГ ($\varphi^{\circ} = 1,358 \text{ В}$), Br^{-} ($\varphi^{\circ} = 1,065 \text{ В}$), I^{-} ($\varphi^{\circ} = 0,536 \text{ В}$), S^{2-} ($\varphi^{\circ} = -0,48 \text{ В}$) и др. (кроме F^{-} , т. к. его $\varphi^{\circ} = 2,866 \text{ В}$).

Анодный процесс в общем виде:



во вторую очередь в зависимости от реакции среды окисляются гидроксо-ионы ($\varphi^{\circ} = 0,401 \text{ В}$) или молекулы воды ($\varphi^{\circ} = 1,229 \text{ В}$):



Анионы кислородсодержащих кислот: SO_4^{2-} , NO_3^{-} , PO_4^{3-} и др., имеющие $\varphi_{A/A^{n-}}^{\circ} > 1,5 \text{ В}$, в водных растворах **не окисляются**.

Анодный процесс окисления металла с растворимым (металлическим) **анодом** будет происходить, если $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\circ} > -1,4 \text{ В}$.

Катодный процесс восстановления **только ионов металла** с растворимым анодом происходит, если стандартный потенциал металла **больше** потенциала водорода в нейтральной среде ($\varphi^{\circ} = -0,41 \text{ В}$).

Если стандартный потенциал металла **меньше** $\varphi^{\circ} = -0,41 \text{ В}$, то **на катоде одновременно восстанавливаются ионы металла и молекулы воды**.

Типовые задачи и их решение

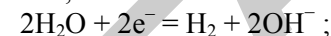
1. Составить схемы электролиза водных растворов солей (инертные электроды): а) LiCl , б) AgNO_3 . Какие продукты выделяются на электродах? Какой объем кислорода и какая масса серебра выделяются из раствора AgNO_3 , если из раствора LiCl выделилось 420 см^3 хлора (н.у.)? Количества электричества, прошедшие через растворы, одинаковые.

Решение

а) схема электролиза:

в водном растворе имеются ионы: $\text{LiCl} \rightarrow \text{Li}^{+} + \text{Cl}^{-}$.

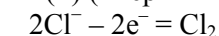
К(-):



($\text{Li}^{+} + \text{OH}^{-} = \text{LiOH}$ – промышленный способ получения щелочей).

На катоде выделяется водород, на аноде выделяется хлор.

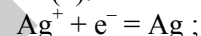
А(+): (инертный):



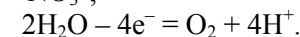
б) схема электролиза:

в водном растворе имеются ионы: $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}^{+} + \text{NO}_3^{-}$.

К(-):



А(+): (инертный):



На катоде выделяется серебро, на аноде выделяется кислород.

По закону электролиза:

$$\frac{V_o(\text{Cl}_2)}{V_s(\text{Cl}_2)} = \frac{V_o(\text{O}_2)}{V_s(\text{O}_2)},$$

где $V_s(\text{Cl}_2)$ – молярный объем эквивалента хлора, равный 11200 см^3 ;
 $V_s(\text{O}_2)$ – молярный объем эквивалента кислорода, равный 5600 см^3 .

Следовательно, объем выделившегося кислорода:

$$V_o(\text{O}_2) = \frac{V_o(\text{Cl}_2) \cdot V_s(\text{O}_2)}{V_s(\text{Cl}_2)} = \frac{420 \cdot 5600}{11200} = 210 \text{ см}^3.$$

По закону электролиза:

$$\frac{m(\text{Ag})}{M_s(\text{Ag})} = \frac{V_o(\text{O}_2)}{V_s(\text{O}_2)},$$

где $M_s(\text{Ag}) = 108 / 1 = 108 \text{ г/моль}$.

Следовательно,

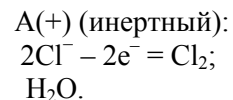
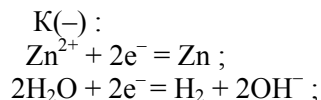
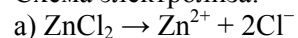
$$m(\text{Ag}) = \frac{V_o(\text{O}_2) \cdot M_o(\text{Ag})}{V_o(\text{O}_2)} = \frac{210 \cdot 108}{5600} = 4,05 \text{ г.}$$

Ответ: $V(\text{O}_2) = 210 \text{ см}^3$; $m(\text{Ag}) = 4,04 \text{ г.}$

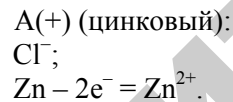
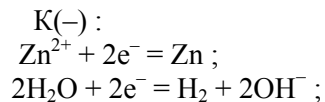
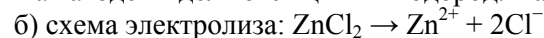
2. Составить схемы электролиза водного раствора соли ZnCl_2 , если: а) электроды инертные, б) анод цинковый. Какие продукты выделяются на электродах? Сколько времени должен длиться электролиз с растворимым анодом (б), чтобы металлическую деталь площадью 30 см^2 покрыть слоем $0,15 \text{ мм}$ электролитически осажденного цинка при силе тока 5 А и выходе по току 97% . Плотность цинка равна $7,13 \text{ г/см}^3$.

Решение

Схема электролиза:



На катоде выделяются цинк и водород. На аноде – хлор.



На катоде выделяются цинк и водород. На аноде растворяется цинк.

Масса цинка, необходимая для получения цинкового покрытия:

$$m_{\text{Zn}} = S \cdot h \cdot \rho,$$

где S – площадь детали, см^2 ;

h – толщина слоя наносимого металла, см ;

ρ – плотность наносимого металла, г/см^3 .

Подставляем значения:

$$m_{\text{Zn}} = 30 \cdot 0,015 \cdot 7,13 = 3,21 \text{ г.}$$

Такое количество цинка должно быть выделено при электролизе. По закону электролиза с учетом выхода по току (ВТ) масса цинка:

$$m(\text{Zn}) = \frac{M_o(\text{Zn}) \cdot I \cdot \tau}{F},$$

где I – сила тока, А ;

τ – время электролиза (для $F = 96500 \text{ А}\cdot\text{с/моль}$ время выражается в секундах; для $F = 26,8 \text{ А}\cdot\text{ч/моль}$ время выражается в часах).

Рассчитываем время электролиза:

$$\tau = \frac{m(\text{Zn}) \cdot F}{M_o(\text{Zn}) \cdot I \cdot \text{ВТ}} = \frac{3,12 \cdot 26,8}{32,5 \cdot 0,97} = 0,55 \text{ часа},$$

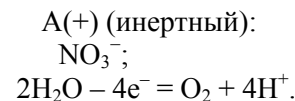
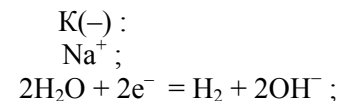
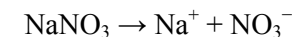
где $M_o(\text{Zn}) = M_{\text{Zn}} / 2 = 65 / 2 = 32,5 \text{ г/моль}$.

Ответ: $\tau = 0,55 \text{ часа}$.

3. Какие вещества и в каком количестве выделяются на электродах, если проводить электролиз водного раствора NaNO_3 в течение 3-х часов при силе тока 2 А . Температура $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Давление 98 кПа . Составить схему электролиза на инертных электродах.

Решение

Схема электролиза:



По закону электролиза объемы водорода и кислорода (н.у.):

$$V_o(\text{H}_2) = \frac{V_o(\text{H}_2) \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{11,2 \cdot 2 \cdot 3}{26,8} = 2,5 \text{ л},$$

где $V_o(\text{H}_2) = 11,2 \text{ л/моль}$.

$$V_o(\text{O}_2) = \frac{V_o(\text{O}_2) \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{5,6 \cdot 2 \cdot 3}{26,8} = 1,25 \text{ л},$$

где $V_o(\text{O}_2) = 5,6 \text{ л/моль}$.

Определяем объемы водорода и кислорода при заданных условиях:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0};$$

$$V(H_2) = \frac{V_0(H_2) \cdot P_0 \cdot T}{P \cdot T_0};$$

$$V(O_2) = \frac{V_0(O_2) \cdot P_0 \cdot T}{P \cdot T_0}.$$

Подставляем значения:

$$V(H_2) = \frac{2,5 \cdot 101,3 \cdot (273 + 20)}{98 \cdot 273} = 2,8 \text{ л.}$$

$$V(O_2) = \frac{1,25 \cdot 101,3 \cdot 293}{98 \cdot 273} = 1,4 \text{ л.}$$

$$\text{Ответ: } V(O_2) = 1,4 \text{ л; } V(H_2) = 2,8 \text{ л.}$$

4. Определить молярную концентрацию эквивалента $AgNO_3$ в растворе, если для выделения всего серебра из 100 см^3 этого раствора потребовалось пропустить ток силой 2 А в течение 30 минут. Составить схему электролиза водного раствора $AgNO_3$ на инертных электродах.

Решение

Схему электролиза см. в задаче 1 (б).

Молярная концентрация эквивалента $AgNO_3$ в растворе:

$$C_3 = \frac{n_3}{V_{p-ра}} = \frac{m_{в-ва}}{M_3(X) \cdot V_{p-ра}}.$$

По закону электролиза $n_3(AgNO_3) = n_3(Ag)$.

$$n_3(Ag) = m_{Ag} / M_3(Ag),$$

где m_{Ag} – масса серебра, выделившегося при электролизе;

$$m = \frac{M_3(Ag) \cdot I \cdot \tau}{F},$$

тогда $n_3(AgNO_3) = n_3(Ag) = I \cdot \tau / F$.

Молярная концентрация эквивалента $AgNO_3$ в растворе:

$$C_3(AgNO_3) = \frac{I \cdot \tau}{F \cdot V_{p-ра}} = \frac{2 \cdot 30 \cdot 60}{96500 \cdot 0,1} = 0,4 \text{ моль/л,}$$

где τ – время в секундах; $V_{p-ра}$ – объем раствора в литрах; $F = 96500$ Кл/моль.

Ответ: $C_3(AgNO_3) = 0,4$ моль/л.

Контрольные задания

1. Через водные растворы нитрата серебра и сульфата никеля пропустили одинаковые количества электричества. Из раствора $AgNO_3$ выделилось 5,4 г серебра. Какая масса никеля выделится из раствора $NiSO_4$? Составить схему электролиза водного раствора $NiSO_4$ на инертных электродах.

2. Составить схемы электролиза водных растворов солей на инертных электродах: а) $NaBr$, б) $CuSO_4$. Какое количество электричества нужно пропустить через раствор $CuSO_4$, чтобы выделить 8 граммов меди при выходе по току (ВТ), равным 86 %?

3. Составить схемы электролиза водных растворов солей на инертных электродах: а) NaI , б) $CuSO_4$. Какие объемы газов выделяются из растворов, если электролиз проводить при силе тока 4 А в течение 20 минут (н.у.)?

4. Определить молярную массу эквивалента и название двухвалентного металла, если при пропускании через раствор его соли тока силой 5 А в течение 30 минут выделилось 2,96 грамма металла. Составить схему электролиза водного раствора сульфата данного металла на инертных электродах.

5. Определить молярную массу эквивалента и название двухвалентного металла, если для выделения 1 грамма этого металла из раствора его соли потребовалось 2966,36 Кл электричества. Составить схему электролиза водного раствора хлорида данного металла на инертных электродах.

6. Рассчитать, сколько времени потребуется для получения 20 граммов олова путем электролиза водного раствора $SnCl_2$ при силе

тока 10 А. Какой объем хлора выделится (н.у.)? Составить схему электролиза водного раствора хлорида олова на инертных электродах.

7. Составить схему электролиза водного раствора сульфата кадмия CdSO_4 на инертных электродах. Какая масса кадмия восстановится, если при электролизе на аноде выделилось 1120 см^3 газа (н.у.)?

8. Составить схему электролиза водного раствора нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ на инертных электродах. Какой объем кислорода (н.у.) образуется при электролизе, если на катоде выделилось 1,05 грамма висмута?

9. Составить схему электролиза водного раствора нитрата серебра AgNO_3 при серебряном аноде. Как изменится масса анода, если электролиз проводить при силе тока 2 А в течение 45 минут?

10. Составить схему электролиза водного раствора нитрата бария на инертных электродах. Рассчитать объемы выделившихся газов, если электролиз раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ проводить в течение 2-х часов при силе тока 3 А. Температура 22°C . Давление 90 кПа.

11. Составить схему электролиза водного раствора хлорида никеля на инертных электродах. Вычислить объем выделившегося хлора, если масса выделившегося никеля составила 3 грамма. Электролиз раствора NiCl_2 проводился при температуре 30°C и давлении 96 кПа.

12. Металлическую деталь, площадью 20 см^2 , необходимо покрыть слоем электролитически осажденной меди из водного раствора хлорида меди (II). Составить схему электролиза при медном аноде. Какой силы ток необходимо пропустить через раствор CuCl_2 в течение 40 минут и выходе по току 99 %, чтобы получить толщину покрытия 0,2 мм? Плотность меди равна $8,96 \text{ г/см}^3$.

13. Металлическую деталь, площадью 40 см^2 , необходимо покрыть слоем электролитически осажденного никеля из водного раствора хлорида никеля – NiCl_2 . Составить схему электролиза при никелевом аноде. Сколько времени должен длиться электролиз при силе тока 6 А и выходе по току 95 %, чтобы получить толщину покрытия 0,18 мм? Плотность никеля равна $8,91 \text{ г/см}^3$.

14. Металлическую деталь, площадью 28 см^2 , необходимо покрыть слоем электролитически осажденного олова из водного раствора хлорида олова. Составить схему электролиза при оловянном аноде. Какой силы ток необходимо пропустить через раствор SnCl_2

в течение 1 часа 20 минут и выходе по току 94 %, чтобы получить толщину покрытия 0,16 мм? Плотность олова равна $7,26 \text{ г/см}^3$.

15. Металлическую деталь, площадью 16 см^2 , необходимо покрыть слоем электролитически осажденного серебра из водного раствора нитрата серебра. Составить схему электролиза при серебряном аноде. Сколько времени необходимо пропускать через раствор AgNO_3 ток силой 10 А и выходе по току 98 %, чтобы получить толщину покрытия 0,14 мм? Плотность серебра равна $10,5 \text{ г/см}^3$.

16. Определить молярную концентрацию эквивалента CuSO_4 в растворе, если для выделения всей меди из 150 см^3 этого раствора потребовалось пропустить ток силой 5 А в течение 1 часа 15 минут. Составить схему электролиза водного раствора сульфата меди (II) на инертных электродах.

17. Через водные растворы хлоридов хрома (III) и никеля пропустили одинаковое количество электричества. Из раствора CrCl_3 выделилось 6,8 г хрома. Какая масса никеля выделится из раствора NiCl_2 ? Составить схемы электролиза растворов на инертных электродах.

18. Составить схемы электролиза водного раствора сульфата кобальта (II) – CoSO_4 , если: а) анод инертный, б) анод кобальтовый. Как изменится масса кобальтового анода (б), если через раствор пропустили ток силой 2 А в течение 4 часов?

19. Сколько времени потребуется для выделения всей меди из 40 см^3 0,25 н. раствора CuCl_2 при силе тока 2 А? Составить схему электролиза водного раствора хлорида меди (II) на инертных электродах.

20. При какой силе тока можно выделить в течение 30 минут всю медь из 120 см^3 0,1 н. раствора нитрата меди (II)? Составить схему электролиза водного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ на инертных электродах.

21. Определить молярную концентрацию эквивалента AgNO_3 в растворе, если для выделения всего серебра из 80 см^3 этого раствора потребовалось пропустить ток силой 0,8 А в течение 20 минут. Составить схему электролиза водного раствора нитрата серебра на инертных электродах.

22. При какой силе тока можно выделить из водного раствора NaOH 6 литров кислорода в течение 3-х часов при температуре 17°C и давлении 98 кПа? Составить схему электролиза водного раствора гидроксида натрия на инертных электродах.

23. Какой объем водорода выделится при электролизе водного раствора KOH, если электролиз вести в течение 2,5 часов при силе тока 1,5 А, температуре 27 °С и давлении 102 кПа? Составить схему электролиза водного раствора гидроксида калия на инертных электродах.

24. При электролизе водного раствора сульфата никеля выделилось 3,8 литра кислорода, измеренного при температуре 26 °С и давлении 100 кПа. Какая масса никеля выделится? Составить схему электролиза водного раствора NiSO₄ на инертных электродах.

25. При электролизе водного раствора сульфата меди (II) получено 0,72 грамма меди. Электролиз проводился при силе тока 2,5 А в течение 15 минут. Вычислить выход по току. Составить схему электролиза водного раствора CuSO₄, если: а) инертный анод, б) медный анод.

26. При электролизе водного раствора нитрата серебра в течение 50 минут при силе тока 3 А выделилось 9,6 г серебра. Определить выход по току. Составить схему электролиза водного раствора AgNO₃, если: а) инертный анод, б) серебряный анод.

27. Сколько времени потребуется для электролиза 250 см³ 0,15 н. водного раствора HgCl₂ при силе тока 5,8 А, чтобы выделить всю ртуть? Составить схему электролиза водного раствора хлорида ртути на инертных электродах.

28. Определить молярную массу эквивалента и название двухвалентного металла, если для выделения 1 грамма этого металла из водного раствора его соли потребовалось 3275,6 Кл электричества. Составить схему электролиза водного раствора сульфата данного металла на инертных электродах.

29. Ток последовательно проходит через электролизеры, в которых содержатся водные растворы солей: а) ZnSO₄, б) Ni(NO₃)₂, в) NaCl. Какие массы металлов восстановятся из растворов, если в последнем электролизере выделилось 1,4 литра хлора (н.у.)? Составить схемы электролиза всех водных растворов солей на инертных электродах.

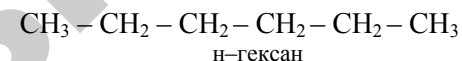
30. Определить объемы газов, выделившихся в результате электролиза водного раствора сульфата натрия в течение 1,5 часов при силе тока 3,5 А, температуре 22 °С и давлении 96 кПа. Составить схему электролиза водного раствора Na₂SO₄ на инертных электродах.

VII. Органические соединения Органические полимерные материалы

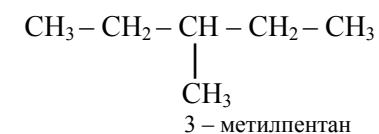
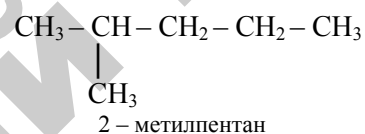
Типовые задачи и их решение

1. Изобразите структурные формулы изомеров алкана C₆H₁₄ и назовите их.

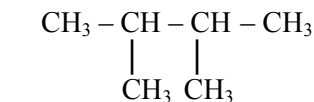
Решение



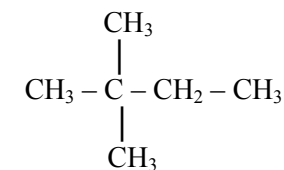
2 изомера с 5-ю атомами углерода в главной углеродной цепи:



2 изомера с 4-мя атомами углерода в главной углеродной цепи:



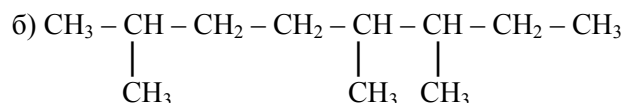
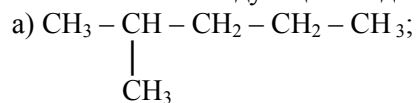
2,3 – диметилбутан



2,2 – диметилбутан

2. Углеводород, относящийся к гомологическому ряду диеновых, имеет формулу C₅H₈. Приведите структурную формулу этого углеводорода и его изомеров, отличающихся друг от друга взаимным расположением двойных связей. Назовите их. Как называются такие двойные связи?

6. Назовите следующие соединения по их структурным формулам:



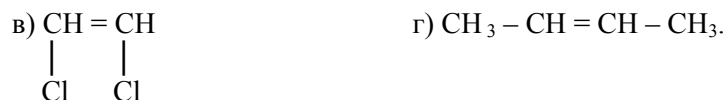
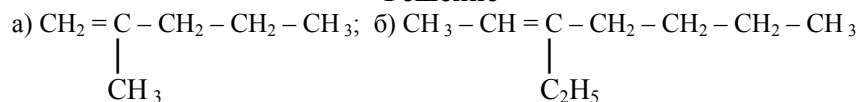
Решение

а) 2-метилпентан; б) 2,5,6-триметилпентан.

7. Напишите структурные формулы соединений:

а) 2-метилпентен-1; б) 3-этилпентен-2; в) дихлорэтен; г) бутен-2.

Решение

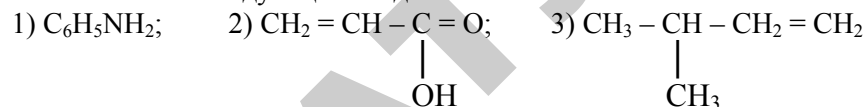


8. К каким гомологическим рядам и классам относятся следующие соединения: 1) C_2H_6 ; 2) C_2H_4 ; 3) C_6H_6 ; 4) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$; 5) $\text{CH}_3 - \underset{\text{H}}{\text{C}} = \text{O}$; 6) $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{C}} = \text{O}$; 7) CH_3OH ?

Решение

1) к алканам; 2) к алкенам; 3) к ароматическим углеводородам; 4) к алкадиенам; 5) к классу альдегидов; 6) к классу органических кислот; 7) к классу спиртов.

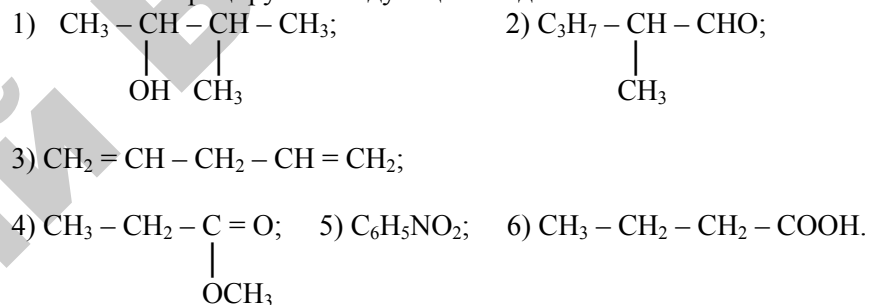
9. Назовите следующие соединения:



Решение

1) аминобензол; 2) пропеновая (акриловая) кислота; 3) 3-метилбутен-1.

10. Классифицируйте следующие соединения:



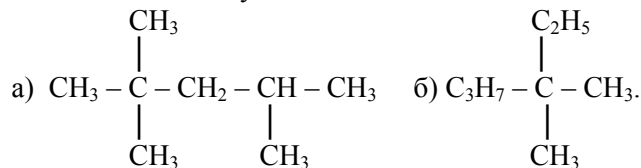
Решение

1) спирт; 2) альдегид; 3) диеновый углеводород; 4) сложный эфир; 5) ароматическое нитросоединение; 6) органическая кислота.

Контрольные задания

1. Написать формулы веществ по их названиям: а) 2,4-диметилгексан; б) 2,4,4-триметилпентан; в) 2,2,5-триметил-3,3-дихлоргексан.

2. Назвать следующие вещества:

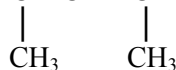


3. Химическое название фреона-114, используемого в качестве хладагента в домашних холодильниках, – тетрафтордихлорэтан. Написать структурную формулу этого соединения, зная, что атомы

фтора распределены в молекуле этого соединения симметрично. Имеет ли это соединение изомеры?

4. Эффективным средством борьбы с огнем является тетрафтордибромэтан, в молекуле которого атомы галогенов распределены симметрично относительно атомов углерода. Написать структурную формулу этого соединения и его возможных изомеров.

5. Назвать следующие соединения: а) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$;
б) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$; в) $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.



6. Эффективным средством борьбы с вредителями сельскохозяйственных растений является гексахлорбутadiен – продукт замещения хлором всех атомов водорода молекулы бутadiена. Записать структурную формулу этого соединения.

7. Написать структурные формулы альдегидов, образующихся при окислении спиртов: а) пропанола $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$; б) бутанола $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$.

8. Написать структурные формулы следующих альдегидов: а) 2-метилпентаналь; б) 2,3-диметилбутаналь; в) гексаналь.

9. Классифицировать следующие соединения: а) C_6H_6 ; б) C_6H_{12} ;
в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; г) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$; д) CH_3NH_2 ; е) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$;
ж) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} = \text{O}$.



10. Назвать приведенные соединения:

а) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$; б) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$; в) $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3$.



Указать изомеры.

11. Написать структурные формулы возможных изомеров, соответствующих формуле C_5H_{10} , и назвать их.

12. Написать структурные формулы возможных изомеров, соответствующих формуле C_6H_{12} , и назвать их.

13. Написать структурные формулы возможных изомеров гексанола $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ и назвать их.

14. В качестве окислителя топлива применяют производное метана – тетранитрометан. К какому классу соединений он относится? Составить структурную формулу этого соединения.

15. Какие из веществ являются гомологами пентена: а) C_2H_4 ; б) C_3H_8 ; в) $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$; г) C_6H_6 ? Записать структурные формулы приведенных соединений.

16. Какие из углеводородов относятся к гомологическому ряду алкинов: а) C_7H_{14} ; б) C_2H_2 ; в) C_8H_{18} ; г) C_6H_6 ; д) $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$? Записать структурные формулы приведенных соединений.

17. К каким гомологическим рядам и классам относятся следующие соединения: а) CH_4 ;

б) C_2H_4 ; в) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$; г) C_6H_6 ; д) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$;

е) $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3$; ж) $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{O}$?

Назвать эти соединения.

18. Какому гомологическому ряду соответствует формула C_nH_{2n} ? Написать структурные формулы первых пяти членов этого гомологического ряда и назвать их.

19. Каким гомологическим рядам соответствует формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$? Написать структурные формулы первых четырех членов.

20. Какая функциональная группа характеризует класс кислот? Привести пять соединений этого класса и назвать их.

21. Какая функциональная группа характеризует класс аминов? Привести пять соединений этого класса и назвать их.

22. Полимеризацией тетрафторэтилена получают очень ценный полимер – тефлон, который называют «органической платиной». Написать реакцию получения тефлона и объяснить его название, исходя из свойств этого полимера.

23. Написать реакцию получения полистирола. Назвать области применения этого полимера.

24. Составить реакцию полимеризации бутadiена. Какими свойствами обладает полученный полимер?

25. Написать реакцию получения натурального каучука. Какими свойствами он обладает? Для чего проводят процесс вулканизации?

26. Привести реакцию полимеризации винилхлорида. Назвать исходный мономер по женеvской номенклатуре.

27. Из какого мономера получают прозрачный материал «органическое стекло»? Привести реакцию получения.

28. Что такое реакция поликонденсации? Привести реакцию получения капрона.

29. В чем сходство и отличие процессов полимеризации и поликонденсации? Привести примеры.

30. Найлон получают по реакции поликонденсации 2-х основной адипиновой кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ и гексаметилендиамина $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$. Привести реакцию получения найлона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глинка Н.Г. Общая химия. – М., 2002.
2. Коровин Н.В. Курс химии. – М., 2002.
3. Корнилова Н.Н., Полушкина С.И. Сборник задач по курсу «Общая химия». – Мн.: БГАТУ, 2003.
4. .

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА по дисциплине «Химия»

ВВЕДЕНИЕ

Материя и движение. Химическая форма движения материи. Химия как раздел естествознания. Значение химии в изучении природы, в развитии техники и промышленности. Предмет химии и связь ее с другими дисциплинами.

Химия Республики Беларусь: отрасль промышленности, основа научно-технического прогресса.

Химическая отрасль – одна из важнейших отраслей промышленности. Нефтехимические производства. Получение полимеров и материалов на их основе. Неорганические производства кислот, щелочей, солей, удобрений и других соединений.

Роль химических соединений и материалов в повышении производительности труда, снижении энергетических затрат на производство продукции, освоении новых технологий и техники. успешное влияние химии на развитие машиностроительной технологии, электронной промышленности, космической техники и реактивной авиации, атомной энергетики, сельскохозяйственного производства и других отраслей народного хозяйства.

Задачи, стоящие перед химической наукой и промышленностью:

- синтез и практическое применение высокотемпературных и горячих сверхпроводников, которые позволят изменить способы хранения и передачи энергии;
- получение новых материалов на основе металлов, полимеров, керамики, композитов;
- создание экологически чистого двигателя, в основе которого лежит реакция сгорания водорода в кислороде;
- создание новых химических технологий на основе каталитических процессов для обеспечения новыми видами жидкого и газообразного топлива, получаемого при переработке угля, сланцев, торфа, древесины.

1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

Основные понятия и законы химии. Атомно-молекулярное учение. Химические элементы. Атомная масса. Элементы и простые вещества. Классификация и современная номенклатура неорганических соединений.

2. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВ

2.1. Строение атома и систематика химических элементов.

Периодический закон и система химических элементов Д.И. Менделеева

Составные части атома – ядро и электроны, их заряд и масса. Изотопы. Квантовый характер излучения и поглощения энергии. Теория строения атома водорода по Бору. Корпускулярно-волновая природа электрона. Уравнение де Бройля. Квантово-механическая модель атома. Понятие о волновой функции. Квантовые числа, их физический смысл. Форма электронных облаков для s-, p-, d- и f-состояний.

Размещение электронов в атоме. Принцип Паули. Правило Хунда. Максимальное число электронов на уровнях и подуровнях. Последовательность заполнения электронами энергетических уровней и подуровней в многоэлектронных атомах. Правила Клечковского. Способы записи электронных конфигураций атомов и ионов: электронные формулы и схемы.

Современная формулировка периодического закона. Структура периодической системы. Периоды, группы и подгруппы. Изменение свойств элементов в периодической системе.

Периодическая система элементов и ее связь со строением атома. Особенности электронного строения атомов в главных и побочных подгруппах. Элементы s-, p-, d- и f-семейства.

Радиусы атомов (орбитальные и эффективные) и их изменение по периодической системе.

Энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность и их изменение по периодической системе.

Естественные границы периодической системы. Значение периодического закона и системы химических элементов Д.И. Менделеева.

2.2. Химическая связь и строение молекул. Комплексные соединения

Электронная природа связи. Типы химической связи. Ковалентная связь. Метод валентных связей (ВС). Механизм образования ковалентной связи (спин-валентный, донорно-акцепторный). Характеристики химической связи – энергия (прочность), длина. Свойства ковалентной связи: насыщаемость и направленность. Валентность элементов с позиции метода валентных связей. Понятие о валентных углах. Гибридизация (sp , sp^2 , и sp^3) и форма молекул. Сигма- и пи-связи, их особенности.

Полярность связи и степень окисления. Ионность связи. Эффективный заряд атомов в молекуле. Дипольный момент. Полярные и неполярные молекулы.

Ионная связь. Механизм ее образования. Ненасыщаемость и ненаправленность ионной связи. Электростатическое взаимодействие ионов.

Единство природы ковалентной и ионной связей.

Металлическая связь и свойства металлов, обусловленные ею. Проводники, полупроводники и диэлектрики.

Понятие о комплексообразовании. Состав комплексных соединений. Вид химической связи в комплексных соединениях. Комплексообразователи, лиганды. Заряд центрального иона и координационное число. Комплексные анионы, катионы, нейтральные комплексы. Номенклатура комплексных соединений. Устойчивость комплексных соединений в растворах. Первичная диссоциация. Вторичная диссоциация. Константа нестойкости. Константа образования.

2.3. Межмолекулярные взаимодействия. Агрегатные состояния вещества

Единая природа всех видов взаимодействий. Виды взаимодействий в зависимости от расстояния взаимодействия.

Характер сил при межмолекулярном взаимодействии (ММВ). Силы Ван-дер-Ваальса. ММВ: универсальные и специфические. Виды универсальных взаимодействий: ориентационные, индукционные и дисперсионные.

Специфические межмолекулярные взаимодействия. Водородная связь. Межмолекулярная и внутримолекулярная водородная связь. Влияние водородной связи на свойства веществ.

Агрегатное состояние вещества как проявление взаимодействия между частицами вещества. Газообразное состояние. Жидкое состояние. Конденсированное состояние вещества. Твердое состояние. Аморфное и кристаллическое состояния вещества. Элементарная кристаллическая ячейка. Представление об элементах симметрии и классификации кристаллических форм. Полиморфизм и изоморфизм. Типы кристаллических решеток: молекулярные, атомные, ионные и металлические. Смешанная решетка графита. Зависимость физических свойств от вида химической связи между частицами в кристаллах.

3. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

3.1. Энергетика химических процессов

Системы: открытая, закрытая, изолированная. Параметры системы: давление, объем, температура, концентрация вещества, теплоемкость. Функции состояния системы.

Закон сохранения и превращения энергии. Основные понятия химической термодинамики. Внутренняя энергия. Тепловой эффект реакции при постоянном давлении. Энтальпия. Экзо- и эндотермические реакции. Закон Гесса. Стандартная энтальпия образования химического соединения. Теплота сгорания, удельная теплота сгорания. Энергетические эффекты при фазовых переходах. Следствие из закона Гесса. Термохимия и термохимические уравнения.

Энтропия – функция состояния системы. Уравнение Больцмана. Абсолютная энтропия вещества. Расчет изменения энтропии в процессе химической реакции. Изменение энтропии при фазовых переходах.

Энергия Гиббса. Стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции. Использование стандартного изменения энергии Гиббса химической реакции для приближенной оценки термодинамической возможности ее протекания.

3.2. Химическая кинетика в гомо- и гетерогенных химических системах

Гомогенные и гетерогенные реакции. Фаза. Понятие о скорости химической реакции. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов – основной постулат химической кинетики. Закон действия масс. Скорость реакции в гомогенных и гетерогенных системах. Константа скорости реакции.

Зависимость скорости и константы скорости химической реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Энергия активации. Активные молекулы. Теория переходного состояния. Активированный комплекс.

Скорость реакции в гетерогенных системах.

Катализ: гомогенный и гетерогенный. Положительный и отрицательный катализ. Ингибиторы. Селективность катализаторов.

Сущность катализа. Понятие о теории промежуточных соединений при гомогенном катализе и сорбционной теории гетерогенного катализа.

Биокатализ. Ферменты.

Понятие о цепных реакциях.

3.3. Химическое равновесие в гомо- и гетерогенных химических системах

Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие, константа химического равновесия и способы ее выражения в гомогенных и гетерогенных системах. Равновесные концентрации. Факторы, влияющие на величину константы равновесия. Константа равновесия и энергия Гиббса.

Принцип Ле Шателье. Влияние температуры, давления и концентрации реагентов на смещение химического равновесия в гомо- и гетерогенных системах.

Фазовая диаграмма воды. Правило фаз.

4. ВОДА. РАСТВОРЫ. ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

4.1. Основные характеристики растворов

Общая характеристика растворов. Процесс растворения. Сольватная теория растворов Д.И. Менделеева. Термодинамика процессов растворения. Растворимость. Способы выражения состава растворов. Массовая доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, моляльность, молярная доля. Расчеты, связанные с приготовлением растворов заданной концентрации.

4.2. Растворы неэлектролитов и их свойства

Осмоз. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа. Давление пара раствора. Первый закон Рауля. Температура кристаллизации и кипения растворов. Второй закон Рауля. Криоскопия и эбуллиоскопия.

4.3. Растворы электролитов и их свойства

Электролитическая диссоциация и ее причины: природа растворителя и электролита, температура. Отклонение от законов Вант-Гоффа и Рауля для растворов электролитов. Изотонический коэффициент. Сильные и слабые электролиты. Степень диссоциации. Ее связь с изотоническим коэффициентом. Константы диссоциации слабых электролитов: константа кислотности и основности и факторы, влияющие на ее величину. Закон разбавления Оствальда. Ступенчатая диссоциация слабых электролитов.

Состояние сильных электролитов в водных растворах. Кажущаяся степень диссоциации в растворах сильных электролитов. Активность ионов. Коэффициент активности.

Свойства кислот, оснований и солей с точки зрения теории электролитической диссоциации. Ионно-молекулярные уравнения.

Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель.

Гидролиз солей. Различные случаи гидролиза. Совместный гидролиз. Запись уравнений гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Расчет водородного показателя (pH) раствора при гидролизе соли. Понятие о степени и константе гидролиза.

4.4. Дисперсное состояние вещества. Дисперсные системы и коллоидные растворы

Классификация гетерогенных систем по степени дисперсности. Их отличие от истинных (молекулярные и ионные) растворов. Дисперсионная среда и дисперсная фаза, их взаимная нерастворимость.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Аэрозоли. Лиозоли. Суспензия. Эмульсия (прямая и обратная). Литозоли.

Классификация дисперсных систем по отсутствию или наличию взаимодействия между частицами дисперсной фазы. Свободнодисперсные и связаннодисперсные. Порошки, концентрированные эмульсии и суспензии (пасты), пены. Почвенно-поглощающий комплекс.

Капиллярно-дисперсные системы. Различные виды сорбции. Состояние вещества на границе раздела фаз. Поверхностное натяжение. Кинетическая и агрегативная устойчивость. Поверхностно-активные вещества (ПАВ). Стабилизация суспензий и эмульсий. Коагуляция и седиментация.

Внутренняя структура коллоидных частиц и методы их получения: диспергирование, конденсация. Лиофобные коллоиды. Лиофильные коллоиды. Набухание.

Структура и электрический заряд коллоидных частиц – мицелл. Электрокинетический потенциал. Устойчивость коллоидных частиц. Коагуляция и седиментация. Коагуляция под действием электролита. Порог коагуляции.

5. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

5.1. Окислительно-восстановительные реакции

Степень окисления элементов. Важнейшие окислители и восстановители. Изменение окислительно-восстановительных свойств веществ в связи с положением элементов в группах и периодах. Окислительно-восстановительные реакции. Окисление и восстановление. Окислитель и восстановитель. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Метод электронного баланса.

5.2. Электродные потенциалы, электродвижущие силы.

Химические источники тока

Понятие об электродных потенциалах. Стандартный водородный электрод как электрод сравнения. Стандартные электродные потенциалы. Электрохимический ряд напряжений металлов. Восстановительная способность атомов металлов и окислительная способность их ионов в электрохимическом ряду напряжений металлов.

Теория гальванических элементов. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента. Связь ЭДС гальванического элемента, константы равновесия со стандартным изменением энергии Гиббса окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе.

Зависимость величины потенциала электрода от концентрации участников электродной реакции и от температуры. Уравнение Нернста.

Топливные элементы. Водородно-кислородный топливный элемент. Практическое использование химических источников тока.

5.3. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты металлов от коррозии

Коррозия. Основные виды коррозии. Химическая коррозия: газовая и жидкостная. Электрохимическая коррозия. Важнейшие окислители, вызывающие электрохимическую коррозию (кислород и ионы водорода). Механизм электрохимической коррозии. Возникновение и работа микрогальванических элементов. Коррозия технического металла. Контактная коррозия. Анодное окисление металла и катодное восстановление окислителя. Деполяризация: водородная и кислородная. Активаторы коррозии. Коррозия при неравномерной аэрации. Биокоррозия.

Экономические вопросы, связанные с коррозией металлов и сплавов. Потери: прямые и косвенные. Экономическое значение защиты металлов и сплавов от коррозии. Защита металлов и сплавов от коррозии.

Изоляционные методы – антикоррозионные покрытия: неметаллические (краски, лаки, эмали, стеклоэмали, металлокерамика и др.), металлические (анодные и катодные), химические (оксидные,

фосфатные, хроматные; анодирование, воронение и т.п.; химико-термическая обработка: цементация, азотирование, цианирование).

Электрохимические методы: протекторная и катодная защиты.

Электродренаж – защита от блуждающих токов.

Защита металлов и сплавов обработкой коррозионно-агрессивных сред: дезактивация с целью устранения ионов-активаторов, нейтрализация кислых и щелочных сред, введение ингибиторов.

Изменение состава и структуры металлов как средство защиты их от коррозии: повышение степени чистоты, введение легирующих добавок.

Рациональное конструирование металлических сооружений, узлов машин (исключение контакта различных металлов) как средство снижения скорости коррозионных процессов.

Средства борьбы с биологической коррозией.

5.4. Электролиз. Аккумуляторы

Сущность электролиза. Электролиз расплавов и водных растворов электролитов. Электролиз с нерастворимыми и растворимыми анодами. Анодное окисление и катодное восстановление. Потенциал разложения. Понятие о перенапряжении. Последовательность восстановления катионов и окисления анионов на инертных электродах.

Электролиз расплавов. Электролиз с активным (металлическим – растворимым) анодом. Основы гальванических методов нанесения металлических покрытий. Применение электролиза – электролитическая технология. Законы электролиза. Выход по току.

Аккумуляторы.

6. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

6.1. Общие свойства металлов и сплавов

Распространение и формы нахождения металлических элементов в природе. Основные способы получения металлов. Методы получения металлов высокой степени чистоты: электролитическое

рафинирование, зонная плавка, перегонка в вакууме, термическое разложение летучих соединений металла, иодный способ.

Физические свойства металлов и их зависимость от электронного строения атомов элементов и строения кристаллической решетки металла.

Плотность металла: легкие и тяжелые металлы.

Температура плавления металла. Легкоплавкие и тугоплавкие металлы.

Электропроводность и теплопроводность металлов. Классификация металлов по отношению к магнитному полю: диамагнитные, парамагнитные и ферромагнитные.

Механические свойства металлов: твердость, пластичность, прочность. Понятие о твердости металла. Необходимость учета твердости металлов при сочетании металлических поверхностей (трущиеся пары, зубчатые колеса). Понятие о пластичности металла. Практическое значение пластичности металла. Влияние примесей на пластичность металла. Понятие о прочности металла.

Химические свойства металлов. Восстановительная активность. Отношение металлов: к простым веществам неметаллов; воде и водным растворам окислителей. Взаимодействие металлов с кислотами, растворами щелочей.

Взаимодействие различных металлов друг с другом. Твердые растворы (сплавы): замещения и внедрения. Интерметаллические соединения. Температура их плавления и твердость.

Применение металлов в качестве конструкционных материалов в технике.

6.2. Органические соединения

Общая характеристика органических соединений. Отличительные особенности органических соединений. Теория химического строения органических соединений. Гомологи. Изомеры.

Классификация органических соединений в зависимости от строения углеродной цепи и содержания функциональных групп. Углеводороды и галогенопроизводные. Кислород и азотсодержащие органические соединения. Элементоорганические соединения и их особенности. Элементоорганические соединения d- и f-элементов. Их значение и применение.

6.3. Органические полимерные материалы

Понятие об органических полимерах. Методы получения полимеров: реакции полимеризации и поликонденсации и полимеры на их основе. Элементоорганические полимеры – полиорганосилоксаны, их свойства и применение.

Особенности внутреннего строения и физико-механические свойства полимеров. Термопластичные и терморезистивные полимеры. Три физических состояния линейных аморфных полимеров. Материалы, получаемые на основе полимеров. Конструкционные пластические массы, волокна, пленки, клеи. Применение полимеров в сельском хозяйстве.

7. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ ДЛЯ РАЗНЫХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ

7.1. Легкие и тяжелые конструкционные материалы. Износостойкие, инструментальные и абразивные материалы

(1-74 06 01 «Техническое обеспечение процессов сельскохозяйственного производства», 1-36 12 01 «Проектирование и производство сельскохозяйственной техники»)

Проблема легких конструкционных материалов. Требования, предъявляемые к легким конструкционным материалам. Понятие о: пределе прочности, удельной прочности, достаточной термической прочности и достаточной пластичности, как важных свойствах легких конструкционных материалов. Легкие конструкционные металлические материалы: бериллий, магний, алюминий, титан и сплавы на их основе. Применение этих металлов и их сплавов.

Тяжелые конструкционные металлические материалы: железо, ванадий, хром, марганец, кобальт, никель, медь, цинк и сплавы на их основе. Применение этих металлов и их сплавов.

Железо. Общая характеристика, свойства, получение. Соединения железа: оксиды, гидроксиды, ферриты и ферраты. Сплавы железа: углеродистые стали, чугуны, легированные стали и стали с особыми свойствами.

Требования, предъявляемые к свойствам износостойкого материала.

1. Высокая твердость поверхности карбидов металлов и их сплавов.

Методы упрочнения поверхности стали: термическая или химико-термическая (цементация, азотирование, борирование) обработка. Применение обработанной стали.

2. Низкий коэффициент трения между трущимися материалами пары трения.

Материалы, отвечающие данному свойству: сплавы на основе олова и свинца (баббиты), бронзы, латуни, алюминиевые сплавы, серые чугуны, полимеры и пластики, комбинированные материалы.

3. Высокий коэффициент трения, обеспечивающий повышение трения в тормозных механизмах.

Материалы, отвечающие данному свойству: многокомпонентные неметаллические и металлические спеченные материалы. Состав этих материалов.

Инструментальные материалы на основе тугоплавких соединений: твердые сплавы на основе карбида вольфрама, безвольфрамовые твердые сплавы (карбид титана, сплавы карбида титана и ниобия и др.) и керамика. Преимущества безвольфрамовых сплавов перед вольфрамовыми. Метод нанесения тугоплавких соединений на поверхность лезвийных инструментов – химико-термическая обработка.

Абразивные материалы: алмаз, электрокорунд, карбид кремния, карбид бора и их применение. Зависимость абразивной способности от физико-технических свойств абразива и от свойств обрабатываемого материала.

7.2. Органические и биоорганические соединения.

Биохимические процессы в сельскохозяйственном производстве

(1-74 06 02 «Техническое обеспечение процессов хранения и переработки сельскохозяйственной продукции»)

Аминокислоты и белки. Углеводы. Карбоновые кислоты, жиры и масла. Их роль в живых организмах. Гидролиз жиров. Прогоркание.

Ферментативный гидролиз полисахаридов.

Понятие о биохимических процессах в сельском хозяйстве (спиртовое и молочно-кислое брожение). Технология силосования кормов, переработки молочных продуктов. Кормовые дрожжи. Использование аммонийного азота как добавки к корму. Пищевая полноценность кормов: белковая, минеральная, витаминная, калорийность.

7.3. Электротехнические материалы. Полимерные материалы в энергетике и электротехнике. Электрохимические процессы в энергетике и электротехнике. Химия воды и топлива. Охрана окружающей среды

*(1-74 06 05 «Энергетическое обеспечение сельского хозяйства»,
1-53 01 01 «Автоматизация технологических процессов и производств»)*

Проводники, полупроводники, сверхпроводники и диэлектрики, их свойства и механизм проводимости. Величина удельного электрического сопротивления и характер его изменения в зависимости от температуры.

Проводники: медь, алюминий, железо; сплавы: инвар, хромаль, ни-хром, константан, манганин, копель, латунь, бронза, алюминиевые сплавы. Припои: оловянно-свинцовые, оловянно-цинковые и др.

Полупроводники: бор, углерод, кремний, германий, олово, фосфор, мышьяк, сурьма, сера, селен, теллур, йод; оксиды: ZnO, FeO; сульфиды: ZnS, CdS; карбиды (SiC); органические полупроводники.

Сверхпроводники: низкотемпературная сверхпроводимость (ртуть), среднетемпературная сверхпроводимость (сплавы ниобия), высокотемпературные сверхпроводники: купраты лантана, купраты иттрия-бария; горячие сверхпроводники. Диэлектрики: поливинилхлорид, стирол и др. Химия материалов волоконных волноводов.

Электрохимический способ преобразования химической энергии топлива в электрическую. Химические источники тока. Электрохимические генераторы. Электрохимические преобразователи (хемотроны).

Топливо и его виды. Газообразное, жидкое, твердое. Состав топлива и продукты его сгорания. Термодинамика горения топлива. Перспективные топлива.

Вода, ее свойства. Состав природных вод. Жесткость воды. Методы умягчения воды. Удаление растворенного кислорода из воды. Технический прогресс и экологические проблемы. Роль химии. Охрана окружающей среды. Охрана водного бассейна. Характеристика сточных вод. Классификация методов очистки сточных вод. Методы замкнутого водооборота.

Охрана воздушного бассейна. Характеристика вредных выбросов в атмосферу. Методы обезвреживания вредных выбросов. Методы безотходной технологии и их роль в экологии. Водородная энергетика, биогаз.

7.4. Электролитические процессы с металлически (растворимым) анодом

(1-74 06 03 «Ремонтно-обслуживающее производство в сельском хозяйстве»),

1-74 06 06 «Материально-техническое обеспечение агропромышленного комплекса», 1-74 06 07 «Управление охраной труда в сельском хозяйстве»)

Электролиз с растворимым анодом. Электрохимическая обработка (ЭХО) металлов и сплавов: размерная обработка, анодирование и электрополирование.

Гальванопластика и гальваностегия. Основы гальванических методов нанесения металлических покрытий. Обработка поверхности покрываемого металла. Состав электролита. Режим гальванизации. Расчет плотности тока. Цинкование, никелирование, меднение, железнение. Определение толщины покрытия.

Учебное издание

**Бутылина Ирина Брониславовна
Полушкина Светлана Ивановна**

**ХИМИЯ.
СБОРНИК ЗАДАЧ**

Пособие

Ответственный за выпуск *С.А. Арабей*
Редактор, корректор *М.А. Макрецкая*
Компьютерная верстка *М.А. Макрецкая*

Подписано в печать 28.07.2009 г. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman. Ризография. Усл. печ. л. 9,99.
Уч.-изд. л. 7,82. Тираж 100 экз. Заказ 651.

Издатель и полиграфическое исполнение
Белорусский государственный аграрный технический университет
ЛИ № 02330/0131734 от 10.02.2006. ЛП № 02330/0131656 от 02.02.2006.
220023, г. Минск, пр-т Независимости, 99, к. 2

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

**Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**ХИМИЯ.
СБОРНИК ЗАДАЧ**

**МИНСК
БГАТУ
2009**

Репозиторий БГАТУ