

Министерство образования РФ

Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ»

Контрольные задания по химии

Методические указания
для самостоятельной работы студентов

Санкт-Петербург
Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
2003

УДК 546(076.1)

Контрольные задания по химии: Методические указания для самостоятельной работы студентов / Сост.: Г. Ф. Федотова, Т. Н. Кудряшова, О. Л. Байдакова, Н. П. Шкуряков, О. В. Альмяшева: Под ред. О. А. Лебедева. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2003. 72 с.

Содержат примеры типовых расчетов и задания для самостоятельной работы по основным разделам курса.

Предназначены студентам дневной и заочной форм обучения.

Утверждено
редакционно-издательским советом университета
в качестве методических указаний

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2003

Специфика курса физической химии такова, что восприятие его в значительной степени облегчается, если основные разделы подкреплены решением конкретных задач. Умение определять энергетические характеристики и направления физико-химических превращений, степень их протекания, скорость химической реакции, применять количественные законы для жидкого состояния вещества, объяснять электрохимические явления необходимо для подготовки инженеров всех специальностей СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Для оказания помощи студентам в подготовке индивидуальных домашних заданий, способствующих глубокому усвоению теоретического материала по физической химии, в данных указаниях рассмотрены примеры решения типовых задач по основным разделам лекционного курса.

1. Основные стехиометрические законы химии. Строение атома и химическая связь. Ионно-электронный метод уравнивания окислительно-восстановительных реакций

1.1. Основные формулы для расчетов

Уравнение состояния идеального газа

$$pV = \frac{m}{M}RT = nRT,$$

где p – давление;

V – объем;

m – масса газа;

M – молярная масса газа;

n – число молей газа;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8.3144 Дж/(моль · К);

T – температура.

Следствие из закона Авогадро

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} = D, \quad (1.1)$$

где m_1, m_2 – массы газов;

M_1, M_2 – молярные массы газов;

D – относительная плотность первого газа по второму.

Закон эквивалентов

$$\frac{m_1}{M_{\text{eq}1}} = \frac{m_2}{M_{\text{eq}2}}, \quad (1.2)$$

где m_1, m_2 – массы взаимодействующих веществ;

$M_{\text{eq}1}, M_{\text{eq}2}$ – молярные эквивалентные массы веществ.

Молярные эквивалентные массы веществ определяются по следующим соотношениям:

$$M_{\text{eq оксида}} = \frac{M_{\text{оксида}}}{\text{число атомов элемента} \cdot \text{валентность элемента}};$$

$$M_{\text{eq кислоты}} = \frac{M_{\text{кислоты}}}{\text{основность кислоты}};$$

$$M_{\text{eq основания}} = \frac{M_{\text{основания}}}{\text{кислотность основания}};$$

$$M_{\text{eq соли}} = \frac{M_{\text{соли}}}{\text{число атомов металла} \cdot \text{валентность металла}}.$$

1.2. Примеры типовых расчетов

Пример 1.1. Массовая доля водорода в газообразном соединении углерода с водородом составляет 20 %. Плотность соединения по водороду равна 15. Вывести молекулярную формулу соединения.

Решение. Обозначим число атомов углерода и водорода в простейшей формуле соединения через x и y . Так как атомные массы этих элементов равны, соответственно, 12 и 1, массы углерода и водорода в этом соединении относятся, как $12x : y$. По условию задачи это соотношение равно $80 : 20$. Следовательно,

$$x : y = \frac{80}{12} : \frac{20}{1} = 6.66 : 20 = 1 : 3.$$

Простейшая формула соединения CH_3 . Этой формуле отвечает относительная молекулярная масса, равная 15. Истинная молярная масса соединения вычисляется по соотношению (1.1):

$$M = D \cdot M_{\text{H}_2} = 15 \cdot 2 = 30 \text{ г/моль}$$

Таким образом, истинная молярная масса вдвое больше молекулярной массы, вычисленной по простейшей формуле. Следовательно, молекулярная формула соединения C_2H_6 .

Пример 1.2. Некоторое количество металла, молярная эквивалентная масса которого 0.028 кг/моль , вытесняет из кислоты $0.7 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ водорода, измеренного при нормальных условиях. Определить массу металла.

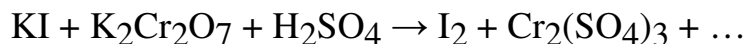
Решение. При нормальных условиях $22.4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ водорода имеют массу 0.002 кг . Тогда масса выделенного по условию задачи водорода

$$m_{\text{H}_2} = \frac{0.7 \cdot 10^{-3} \cdot 0.002}{22.4 \cdot 10^{-3}} = 0.0625 \cdot 10^{-3} \text{ кг}.$$

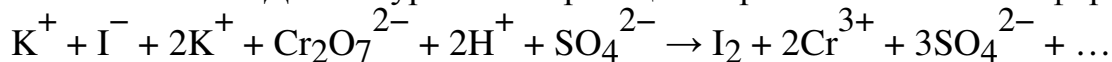
По соотношению (1.2) определяется масса металла:

$$m_{\text{Me}} = \frac{m_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{eqMe}}}{M_{\text{eqH}_2}} = \frac{0.0625 \cdot 10^{-3} \cdot 0.028}{0.001} = 1.75 \cdot 10^{-3} \text{ кг}.$$

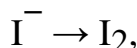
Пример 1.3. Закончить и уравнять ионно-электронным методом окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в кислой среде:



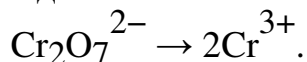
Решение. Данное уравнение реакции перепишем в ионной форме:



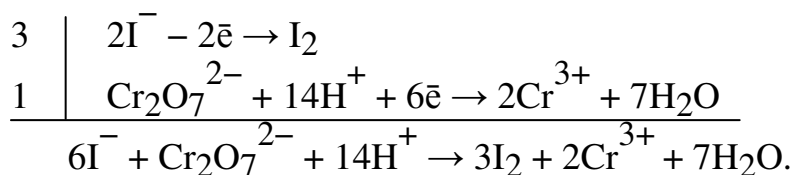
и определим для восстановителя его окисленную форму



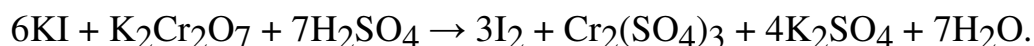
а для окислителя – его восстановленную форму



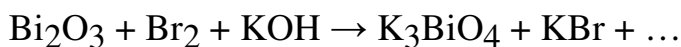
Для процессов окисления и восстановления необходимо сначала осуществить материальный баланс с помощью ионов H^+ и молекул H_2O , а затем баланс по электрическим зарядам. Полученные два уравнения следует просуммировать, умножив каждое из них на коэффициенты, подобранные так, чтобы число электронов, теряемых восстановителем, было равно числу электронов, приобретаемых окислителем. В результате, получаем ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции:



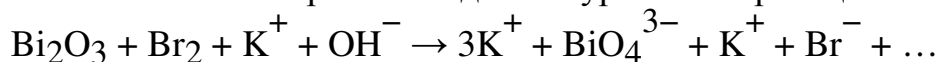
Остается коэффициенты из ионного уравнения перенести в молекулярное уравнение реакции и уравнять ионы, не участвовавшие в окислительно-восстановительной схеме (K^+ и SO_4^{2-}):



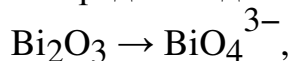
Пример 1.4. Закончить и уравнять ионно-электронным методом окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в щелочной среде:



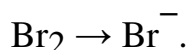
Решение. Перепишем данное уравнение реакции в ионной форме:



и определим для восстановителя его окисленную форму

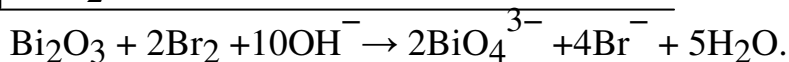
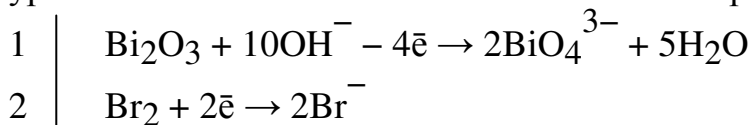


а для окислителя – его восстановленную форму

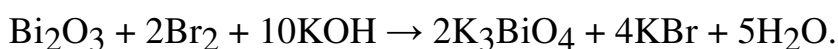


Для процессов окисления и восстановления необходимо сначала осуществить материальный баланс с помощью ионов OH^- и молекул H_2O , а затем баланс по электрическим зарядам. Полученные два уравнения следует просуммировать, умножив каждое из них на коэффициенты, подобранные

так, чтобы число электронов, теряемых восстановителем, было равно числу электронов, приобретаемых окислителем. В результате, получаем ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции:



Коэффициенты из ионного уравнения перенесем в молекулярное уравнение реакции и проверим, уравнились ли при этом ионы, не принимавшие участия в окислительно-восстановительной схеме (K^+):



1.3. Варианты заданий для самостоятельной работы

Условия задач 2 и 4 подробно сформулированы в первом варианте, поэтому в последующих вариантах даются в сокращенном виде.

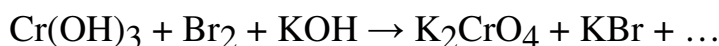
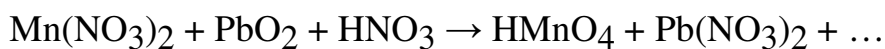
1

1. Соединение содержит 92.26 % углерода и 7.74 % водорода. $1.95 \cdot 10^{-4}$ кг этого соединения занимают при $T = 300 \text{ K}$ и $p = 10^5 \text{ Па}$ объем, равный $0.62 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$. Какова истинная формула соединения?

2. Требуется: а) написать электронную формулу атома элемента № 57; б) записать в форме энергетических ячеек электронную конфигурацию наружного уровня атома мышьяка в основном и «возбужденном» состояниях.

3. Какие вероятные типы гибридизации орбиталей атомов углерода и хлора осуществляются в соединении CCl_4 ?

4. Уравнять реакции:

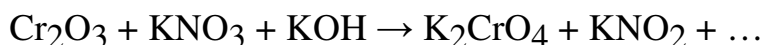


2

1. Соединение содержит 62.8 % серы и 37.2 % фтора. Масса данного соединения в форме газа, занимающего объем $1.18 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$, измеренного при $T = 280 \text{ K}$ и $p = 0.97 \cdot 10^5 \text{ Па}$, равна $5.1 \cdot 10^{-4} \text{ кг}$. Какова истинная формула соединения?

2. а) элемент № 78; б) атом хлора.

3. Какой характер связи осуществляется в соединении $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ между K^+ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$?

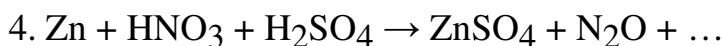


3

1. При сжигании $2.4 \cdot 10^{-4}$ кг некоторого соединения азота с водородом получено $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ азота при $T = 273 \text{ К}$ и $p = 10^5 \text{ Па}$. Плотность пара этого соединения по воздуху 1.1. Какова истинная формула вещества?

2. а) элемент № 90; б) атом свинца.

3. Какие вероятные типы гибридизации орбиталей атомов алюминия и фтора осуществляются в соединении AlF_3 ?

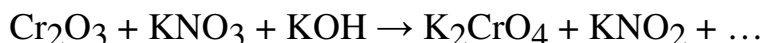


4

1. После удаления кристаллизационной воды из $1.25 \cdot 10^{-3}$ кг кристаллогидрата карбоната натрия масса сухого остатка оказалась равной $4.63 \cdot 10^{-4}$ кг. Вычислить процентное содержание кристаллизационной воды. Вывести формулу кристаллогидрата соды.

2. а) элемент № 53; б) атом йода.

3. Какой характер связи осуществляется в соединении $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ между комплексообразователем и лигандами?

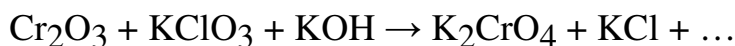


5

1. $6.63 \cdot 10^{-3}$ кг основного карбоната меди образовали после прокаливании $4.77 \cdot 10^{-3}$ кг CuO ; $1.32 \cdot 10^{-3}$ кг CO_2 и $5.4 \cdot 10^{-4}$ кг H_2O . Вывести формулу соли.

2. а) элемент № 52; б) атом серы.

3. Какие вероятные типы гибридизации орбиталей атомов бора и фтора осуществляются в соединении BF_3 ?



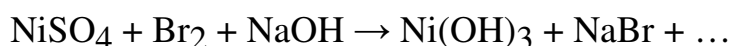
8

6

1. Какой объем водорода при $T = 600 \text{ К}$ и $p = 1.05 \cdot 10^5 \text{ Па}$ потребуется для восстановления $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ кг}$ оксида меди (II) до металлической меди?

2. а) элемент № 83; б) атом висмута.

3. Какие вероятные типы гибридизации орбиталей атомов углерода и водорода осуществляются в соединении C_2H_2 ?

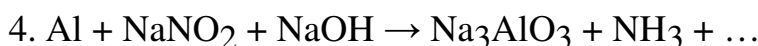


7

1. В соляной кислоте было растворено $3 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$ магния, при этом выделилось некоторое количество водорода. Найти объем газа, собранного при $T = 293 \text{ К}$ и $p = 0.99 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

2. а) элемент № 77; б) атом титана.

3. Какой характер связи имеет соединение $\text{HCl}_{\text{газ}}$?

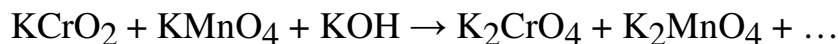
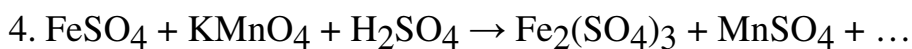


8

1. Какой объем кислорода при $T = 600 \text{ К}$ и $p = 1.03 \cdot 10^5 \text{ Па}$ потребуется для полного сжигания $6 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$ углерода (до CO_2)?

2. а) элемент № 51; б) атом сурьмы.

3. Какие вероятные типы гибридизации орбиталей атомов азота и водорода осуществляются в соединении NH_3 ?



9

1. Масса пара некоторой жидкости, занимающего объем $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, при $T = 375 \text{ К}$ и $p = 0.82 \cdot 10^5 \text{ Па}$ составляет $2.9 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$. Чему равна плотность паров жидкости по водороду?

2. а) элемент № 72; б) атом теллура.

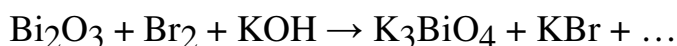
3. Какие вероятные типы гибридизации орбиталей атомов бериллия и хлора осуществляются в соединении BeCl_2 ?



10

1. Чему равна плотность некоторого газа по водороду, если известно, что $1.66 \cdot 10^{-3}$ кг этого газа при $T = 288$ К и $p = 1.02 \cdot 10^5$ Па занимают объем $0.65 \cdot 10^{-3}$ м³?

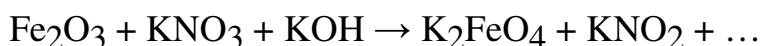
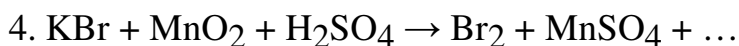
2. а) элемент № 103; б) атом алюминия.
3. Какой характер связи имеет соединение CsCl?
4. $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \dots$



11

1. Некоторая жидкость кипит при $T = 351$ К и $p = 10^5$ Па. Пар, полученный при испарении $2.46 \cdot 10^{-3}$ кг жидкости, занял объем $0.95 \cdot 10^{-3}$ м³. Рассчитайте плотность пара жидкости по воздуху.

2. а) элемент № 56; б) атом бария.
3. Какие вероятные типы гибридизации орбиталей атомов алюминия и хлора осуществляются в соединении AlCl_3 ?



12

1. Вычислить массу $0.2 \cdot 10^{-3}$ м³ некоторого газа при $T = 273$ К и $p = 10^5$ Па, если известно, что плотность газа по воздуху равна 16.

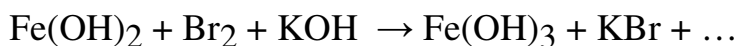
2. а) элемент № 82; б) атом селена.
3. Какой характер связи имеет молекула Cl_2 ?
4. $\text{Zn} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{N}_2\text{O} + \dots$



13

1. Вычислить плотность газа по воздуху, если масса этого газа, занимающего объем $4 \cdot 10^{-3}$ м³, при $T = 273$ К и $p = 10^5$ Па составляет $5 \cdot 10^{-3}$ кг.

2. а) элемент № 101; б) атом галлия.
3. Какие вероятные типы гибридизации орбиталей атомов бора и хлора осуществляются в соединении BCl_3 ?



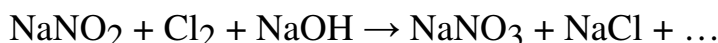
10

14

1. Чему равна эквивалентная масса металла, если $6.24 \cdot 10^{-3}$ кг этого металла полностью реагирует с $7.3 \cdot 10^{-3}$ кг HCl? Каков объем водорода, выделившегося при этом (н. у.)?

2. а) элемент № 50; б) атом олова.

3. Какие вероятные типы гибридизации орбиталей атомов углерода и водорода осуществляются в соединении CH₄?

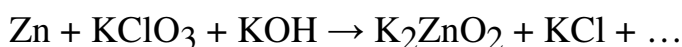


15

1. Вычислить молярную эквивалентную массу металла, если $9.34 \cdot 10^{-4}$ кг металла вытесняют из соляной кислоты $3.48 \cdot 10^{-4}$ м³ водорода при $T = 293$ К и $p = 0.98 \cdot 10^5$ Па.

2. а) элемент № 32; б) атом германия.

3. Какова геометрическая форма молекулы CH₄?

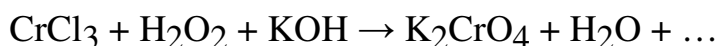
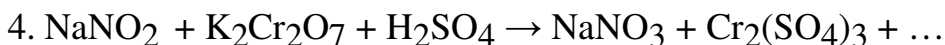


16

1. Кристаллогидрат соли содержит 18.6 % натрия, 25.8 % серы, 19.4 % кислорода и 36.2 % воды. Вывести формулу кристаллогидрата, зная, что его молекулярная масса равна 248 а. е. м.

2. а) элемент № 79; б) атом серы.

3. В каких из следующих молекул H₂O, CS₂, O₂ связь полярна? Какие молекулы обладают дипольным моментом?

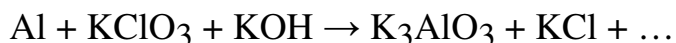
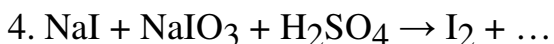


17

1. Определить объем водорода ($T = 300$ К, $p = 1.013 \cdot 10^5$ Па), выделившегося при взаимодействии кислоты с $1.31 \cdot 10^{-2}$ кг цинка.

2. а) элемент № 81; б) атом кремния.

3. Какой тип химической связи в молекулах AlCl₃ и MgBr₂?



11

18

1. При $T = 300 \text{ K}$ и $p = 1.02 \cdot 10^5 \text{ Па}$ пар, полученный из $1.23 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ легкокипящей жидкости, занял объем $4.75 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$. Вычислить плотность пара жидкости по водороду.

2. а) элемент № 92; б) атом стронция.

3. Определить характер химической связи в молекулах SiF_4 и H_2O .

4. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{O}_2 + \text{MnCl}_2 + \dots$

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \dots$

19

1. $6.14 \cdot 10^{-4} \text{ кг}$ металла растворили в соляной кислоте. Выделившийся водород занял объем $8.22 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ при $T = 292 \text{ K}$ и $p = 1.0 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Вычислить эквивалентную массу металла.

2. а) элемент № 100; б) атом хлора.

3. Какая из связей наиболее полярна: HF , HCl , HI ? К какому из атомов смещается электронное облако?

4. $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + \dots$

$\text{NiSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_3 + \text{NaBr} + \dots$

20

1. При разложении оксида ртути было получено $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ кислорода, собранного над ртутью при $T = 293 \text{ K}$ и $p = 0.99 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Определить массу оксида ртути.

2. а) элемент № 87; б) атом брома.

3. Исходя из метода валентных связей, сделать вывод о возможных валентностях родия в возбужденном и не возбужденном состояниях.

4. $\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$

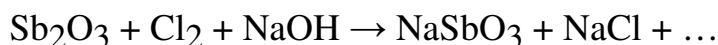
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_3\text{BiO}_4 + \text{KCl} + \dots$

21

1. Масса газа, занимающего объем $3.27 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$, при $T = 286 \text{ K}$ и $p = 1.03 \cdot 10^5 \text{ Па}$ равна $8.28 \cdot 10^{-4} \text{ кг}$. Вычислить плотность газа по воздуху.

2. а) элемент № 102; б) атом таллия.

3. Перекрыванием каких электронных орбиталей образуются химические связи в молекулах Cl_2 , PH_3 , BH_3 ? В какой из данных молекул происходит гибридизация атомных орбиталей?

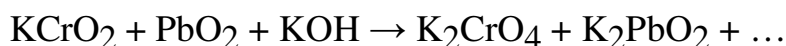


22

1. Вычислить молярную эквивалентную массу металла, зная, что $2.92 \cdot 10^{-4}$ кг его вытесняют из кислоты $1.1 \cdot 10^{-4}$ м³ водорода, измеренного при $T = 290$ К и $p = 0.98 \cdot 10^5$ Па.

2. а) элемент № 88; б) атом индия.

3. Одинаковый ли тип химической связи в следующих молекулах: HCl, Cl₂? Ответ пояснить.

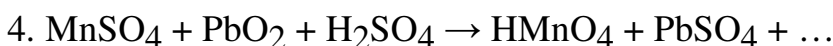


23

1. Вычислить плотность паров жидкости по воздуху, зная, что масса пара, занимающего объем $4.56 \cdot 10^{-4}$ м³, при $T = 375$ К и $p = 0.83 \cdot 10^5$ Па равна $1.45 \cdot 10^{-3}$ кг.

2. а) элемент № 96; б) атом полония.

3. Перекрыванием каких атомных орбиталей образуется химическая связь в соединении HgCl₂?

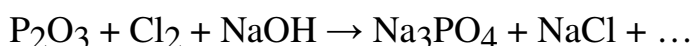


24

1. $1.0 \cdot 10^{-3}$ кг металла соединяются с такой массой хлора, которая занимает объем $3.36 \cdot 10^{-4}$ м³ при $T = 310$ К и $p = 0.97 \cdot 10^5$ Па. Вычислить эквивалентную массу металла.

2. а) элемент № 99; б) атом фосфора.

3. Перекрыванием каких атомных орбиталей образуются химические связи в молекулах LiF, MgF₂, CF₄? В каком из этих соединений и почему химическая связь более всего приближается к ионной?



13

25

1. Какой объем кислорода расходуется при сгорании $2.1 \cdot 10^{-2}$ кг магния? (Масса кислорода, занимающего объем $1.0 \cdot 10^{-3}$ м³, при н. у. равна $1.4 \cdot 10^{-3}$ кг.)

2. а) элемент № 93; б) атом фтора.

3. Как образуются химические связи в молекуле SiH₄? Какова структура этой молекулы?

4. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HIO}_3 \rightarrow \text{I}_2 + \text{O}_2 + \dots$

$\text{MnSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \dots$

26

1. При разложении 49 г неизвестного вещества выделилось 13.44 л кислорода (н. у.) и осталось твердое вещество, содержащее 52.35 % калия и 47.65 % хлора. Определить формулу неизвестного вещества.

2. а) элемент № 32; б) атом брома.

3. Рассмотреть образование химической связи в молекуле CH₄ и дать характеристику полярности связи C–H и всей молекулы CH₄.

4. $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{MnSO}_4 + \dots$

$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \dots$

27

1. В состав некоторой соли входит 26.53 % калия, 35.37 % хрома и 38.1 % кислорода. Определить формулу соли. Рассчитать массу соли, израсходованную на ее взаимодействие с избытком соляной кислоты, если при этом образовался хлорид хрома (III) и выделилось 6.72 л хлора (н. у.).

2. а) элемент № 48; б) атом германия.

3. Исходя из метода валентных связей, сделать вывод о возможных валентностях кобальта в возбужденном и не возбужденном состояниях.

4. $\text{NaCl} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnSO}_4 + \dots$

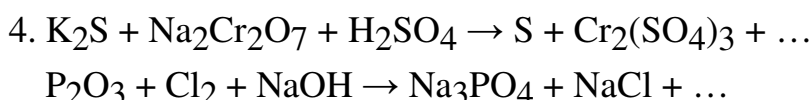
$\text{Zn} + \text{KOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2 + \dots$

28

1. Вещество состоит из серы и углерода. В результате ряда химических реакций на $3.045 \cdot 10^{-4}$ кг этого вещества было получено $1.867 \cdot 10^{-3}$ кг сульфата бария. Вывести простейшую формулу исходного вещества, если известно, что его молярная масса составляет 76 г/моль.

2. а) элемент № 89; б) атом фосфора.

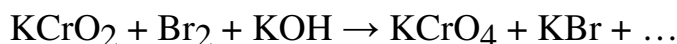
3. Как осуществляется химическая связь между молекулами NH₃ и HCl? Какое соединение при этом образуется?

**29**

1. Определить объем водорода ($T = 320 \text{ K}$ и $p = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$), выделившегося при растворении в соляной кислоте $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ металла, молярная эквивалентная масса которого равна 12.15 кг/моль (Mg).

2. а) элемент № 104; б) атом кальция.

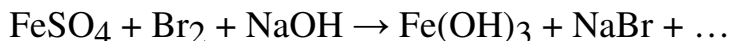
3. Описать механизм образования водородной связи. Привести примеры соединений, имеющих водородные связи.

**30**

1. При разложении оксида ртути было получено $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ кислорода, собранного над ртутью при $T = 293 \text{ K}$ и $p = 0.99 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Определить массу оксида ртути.

2. а) элемент № 91; б) атом йода.

3. Молекула PbCl_2 угловая, а молекула HgCl_2 линейна. Почему?

**2. Химическая термодинамика****2.1. Основные формулы для расчетов**

Закон Гесса

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots + \Delta H_k, \quad (2.1)$$

где 1, 2, ..., k – стадии реакции.

Расчет ΔH реакции по энтальпиям образования компонентов:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_i (n_i \Delta H_{f, 298}^0)_{\text{прод}} - \sum_i (n_i \Delta H_{f, 298}^0)_{\text{исх. вещ}}, \quad (2.2)$$

где n_i – число молей веществ, участвующих в реакции.

Взаимосвязь ΔH_T^0 и ΔU_T^0 :

$$\Delta H_T^0 = \Delta U_T^0 + \Delta n RT, \quad (2.3)$$

где Δn – изменение числа молей газообразных веществ в реакции.

Закон Кирхгофа

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT, \quad (2.4)$$

где Δc_p – изменение удельной теплоемкости (Дж/(моль·К) при постоянном давлении:

$$\Delta c_p = \sum_i (n_i c_p)_{\text{прод}} - \sum_i (n_i c_p)_{\text{исх.вещ.}} \quad (2.5)$$

Если $\Delta c_p = \text{const}$, то

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \Delta c_p (T_2 - T_1). \quad (2.6)$$

Если $\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT$, то

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2), \quad (2.7)$$

где

$$\Delta a = \sum_i (n_i a_i)_{\text{прод}} - \sum_i (n_i a_i)_{\text{исх.вещ.}}; \quad (2.8)$$

$$\Delta b = \sum_i (n_i b_i)_{\text{прод}} - \sum_i (n_i b_i)_{\text{исх.вещ.}} \quad (2.9)$$

Расчет ΔG_T^0 :

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S, \quad (2.10)$$

где

$$\Delta S_T^0 = \sum_i (n_i S_T^0)_{\text{прод}} - \sum_i (n_i S_T^0)_{\text{исх.вещ.}} \quad (2.11)$$

Температурная зависимость ΔS_T^0 :

$$\Delta S_{T_2}^0 = \Delta S_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta c_p}{T} dT. \quad (2.12)$$

Если $\Delta c_p = \text{const}$, то

$$\Delta S_{T_2}^0 = \Delta S_{T_1}^0 + \Delta c_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.13)$$

Если $\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT$, то

$$\Delta S_{T_2}^0 = \Delta S_{T_1}^0 + \Delta a \ln \frac{T_2}{T_1} + \Delta b(T_2 - T_1). \quad (2.14)$$

Расчет ΔG_T^0 для реакции $aA + bB = cC + dD$:

$$\Delta G_T = RT \left(\ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} - \ln K_p \right), \quad (2.15)$$

где p_A, p_B, p_C, p_D – исходные парциальные давления компонентов, а K_p – константа равновесия реакции.

Константа равновесия реакции имеет вид

$$K_p = \frac{(p'_C)^c \cdot (p'_D)^d}{(p'_A)^a \cdot (p'_B)^b}, \quad (2.16)$$

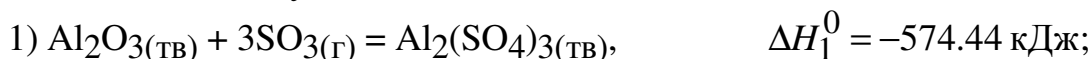
где p'_A, p'_B, p'_C, p'_D – равновесные парциальные давления компонентов.

Связь ΔG_T^0 с константой равновесия:

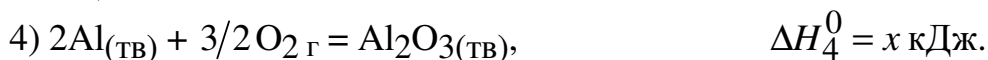
$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p. \quad (2.17)$$

2.2. Примеры типовых расчетов

Пример 2.1. Определить стандартную энтальпию образования твердого Al_2O_3 на основании следующих данных:

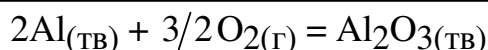
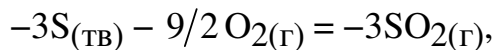
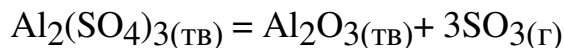
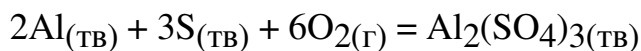


Решение. Напишем реакцию образования 1 моль твердого Al_2O_3 из простых веществ:



На основании (2.1) можно рассчитать стандартную энтальпию образования твердого Al_2O_3 , если провести алгебраическое суммирование уравнений реакций 1–3 и соответствующих тепловых эффектов.

В уравнение получения Al_2O_3 из простых веществ не входят SO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, S , поэтому исключим их из уравнений реакций 1–3. Для этого умножаем уравнение 1 на -1 , уравнение 2 умножаем на $-3/2$, а затем складываем уравнение 3 с полученными в результате указанных преобразований уравнениями 1 и 2:



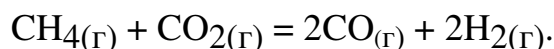
Уравнение реакции, полученное в результате проведенных преобразований, тождественно уравнению реакции 4.

Подобные преобразования следует провести и с тепловыми эффектами заданных реакций:

$$\Delta H_4^0 = -\Delta H_1^0 - 3/2 \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0,$$

$$\Delta H_4^0 = 574.44 + \frac{3 \cdot 790.36}{2} - 3434.98 = -1675 \text{ кДж}.$$

Пример 2.2. Определить при стандартных условиях изменение энтальпии при изменении внутренней энергии реакции



Определить изменение энтальпии при этих же условиях, если прореагировало 10 л метана.

Решение. Используя соотношение (2.2), запишем для заданной реакции

$$\Delta H_{298}^0 = \left(2\Delta H_f^0 \text{CO} + 2\Delta H_f^0 \text{H}_2 \right) - \left(2\Delta H_f^0 \text{CH}_4 + 2\Delta H_f^0 \text{CO}_2 \right).$$

В полученное соотношение подставим значения стандартных энтальпий образования компонентов реакции из прил. 1:

$$\Delta H_{298}^0 = [2 \cdot (-110.5) + 2 \cdot 0] - [(-74.85) + (-393.51)] = -247.36 \text{ кДж}.$$

При окислении 1 моль CH_4 выделяется 247.36 кДж теплоты. При нормальных условиях объем 1 моль CH_4 составляет 22.4 л. Объем 1 моль CH_4 при стандартной температуре в соответствии с законом Гей-Люссака

$$\frac{22.4}{273} = \frac{V_2}{298}; \quad V_2 = \frac{22.4 \cdot 298}{273} = 24.45 \text{ л}.$$

Составим пропорцию:

24.45 л CH_4 при окислении выделяют 247.36 кДж теплоты,
а 10 л CH_4 при окислении выделяют Q_p кДж теплоты;

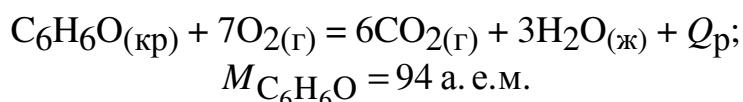
$$Q_p = \frac{10 \cdot 247.36}{24.45} = 101.17 \text{ кДж}.$$

По соотношению (2.3) рассчитываем ΔU_{298}^0 . Изменение числа молей газообразных веществ в этой реакции: $\Delta n = 4 - 2 = 2$ моль.

$$\Delta U_{298}^0 = -247.36 - 2 \cdot 8.31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -242.41 \text{ кДж}.$$

Пример 2.3. Найти стандартную энтальпию образования фенола $\Delta H_{298}^0 \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_{(\text{кр})}$, если известно, что при сгорании 18.8 г фенола кристаллического до $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ при стандартных условиях выделяется 611.156 кДж теплоты.

Решение. Напишем термохимическое уравнение реакции горения фенола:



Из условия задачи и уравнения реакции можно составить пропорцию:

18.8 г $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ при сгорании выделяют 611.156 кДж теплоты,
а 94 г $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ при сгорании выделяют Q_p кДж теплоты;

$$Q_p = \frac{94 \cdot 611.156}{18.8} = 3055.78 \text{ кДж.}$$

Так как $Q_p = -\Delta H$, то $\Delta H_{298}^0 = -3055.78 \text{ кДж}$. Используя соотношение (2.2), можно написать:

$$\Delta H_{298}^0 = \left(6\Delta H_{f, 298}^0 \text{CO}_2 + 3\Delta H_{f, 298}^0 \text{H}_2\text{O}\right) - \left(7\Delta H_{f, 298}^0 \text{O}_2 + \Delta H_{f, 298}^0 \text{C}_6\text{H}_6\text{O}\right)$$

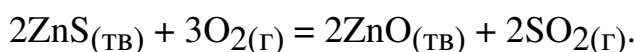
или

$$\Delta H_{f, 298}^0 \text{C}_6\text{H}_6\text{O} = 6\Delta H_{f, 298}^0 \text{CO}_2 + 3\Delta H_{f, 298}^0 \text{H}_2\text{O} - 7\Delta H_{f, 298}^0 \text{O}_2 - \Delta H_{298}^0.$$

В полученное соотношение подставим найденное значение ΔH_{298}^0 реакции и значения стандартных энтальпий образования $\text{O}_{2(\text{г})}$, $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ из прил. 1:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f, 298}^0 \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_{(\text{кр})} &= 6 \cdot (-393.51) + 3 \cdot (-285.84) - 7 \cdot (0) - (-3055.78) = \\ &= -162.8 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Пример 2.4. Рассчитать ΔH_{998}^0 реакции



Решение. По соотношению (2.7) найдем ΔH_{998}^0 заданной реакции:

$$\Delta H_{998}^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(998 - 298) + \frac{\Delta b}{2}(998^2 - 298^2).$$

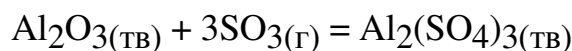
Для вычисления ΔH_{298}^0 , Δa и Δb используем соотношения (2.2), (2.8), (2.9) и термодинамические данные из прил. 1:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \left(2\Delta H_{f, 298}^0 \text{SO}_2 + 2\Delta H_{f, 298}^0 \text{ZnO}\right) - \left(2\Delta H_{f, 298}^0 \text{ZnS} + 3\Delta H_{f, 298}^0 \text{O}_2\right) = \\ &= 2 \cdot (-296.9) + 2 \cdot (-349.0) - 2 \cdot (-201.0) - 3 \cdot (0) = -889.8 \text{ кДж}; \\ \Delta a &= (2 \cdot a(\text{SO}_2) + 2 \cdot a(\text{ZnO})) - (2 \cdot a(\text{ZnS}) + 3 \cdot a(\text{O}_2)) = \\ &= 2 \cdot 42.55 + 2 \cdot 48.99 - 2 \cdot 50.88 - 3 \cdot 31.46 = -13.06 \text{ Дж/К}; \\ \Delta b &= (2 \cdot b(\text{SO}_2) + 2 \cdot b(\text{ZnO})) - (2 \cdot b(\text{ZnS}) + 3 \cdot b(\text{O}_2)) = \\ &= 10^{-3} \cdot (2 \cdot 12.55 + 2 \cdot 5.1 - 2 \cdot 5.19 - 3 \cdot 3.39) = 14.75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/К}^2. \end{aligned}$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta H_{998}^0 &= -889800 - 13.06 \cdot (998 - 298) + \frac{14.75 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (998^2 - 298^2) = \\ &= -898287 \text{ Дж} = -898.287 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Пример 2.5. Указать направление протекания реакции



при стандартном состоянии компонентов и $T = 798 \text{ К}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

Решение. Возможность протекания реакции определяется по величине стандартного изменения свободной энергии Гиббса (ΔG_{798}^0). Используя соотношение (2.10), запишем

$$\Delta G_{798}^0 = \Delta H_{798}^0 - 798 \cdot \Delta S_{798}^0.$$

Подставим в полученное соотношение выражения для ΔH_{798}^0 из (2.6) и для ΔS_{798}^0 из (2.13):

$$\Delta G_{798}^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta c_p^0 \cdot (798 - 298) - 798 \cdot \left(\Delta S_{298}^0 + \Delta c_p^0 \ln \frac{798}{298} \right).$$

Используя термодинамические данные из прил. 1, определим ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 и Δc_p^0 . Для расчета ΔH_{298}^0 используем соотношение (2.2):

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \left(\Delta H_{f, 298}^0 \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \right) - \left(3\Delta H_{f, 298}^0 \text{SO}_3 + \Delta H_{f, 298}^0 \text{Al}_2\text{O}_3 \right) = \\ &= -3434 - 3 \cdot (-395.2) + 1675 = -573.4 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Из соотношения (2.11) рассчитывается ΔS_{298}^0 :

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= \left(\Delta S_{298}^0 \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \right) - \left(3\Delta S_{298}^0 \text{SO}_3 + \Delta S_{298}^0 \text{Al}_2\text{O}_3 \right) = \\ &= 239.2 - 3 \cdot 256.23 - 50.94 = -580.43 \text{ Дж/(К)}. \end{aligned}$$

Из соотношения (2.5) определяется Δc_p^0 :

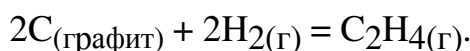
$$\begin{aligned} \Delta c_p^0 &= \Delta c_p^0 (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - 3\Delta c_p^0 (\text{SO}_3) - \Delta c_p^0 (\text{Al}_2\text{O}_3) = \\ &= 366.3 - 3 \cdot 57.32 - 114.56 = 79.78 \text{ Дж/(К)}. \end{aligned}$$

Подставив найденные значения ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 и Δc_p^0 в выражение для ΔG_{798}^0 , получим:

$$\Delta G_{798}^0 = -573400 + 79.78 \cdot 500 - 798 \cdot \left(-580.43 + 79.78 \ln \frac{798}{298} \right) = -133037.3 \text{ Дж}.$$

Отрицательное значение ΔG_{798}^0 показывает, что реакция пройдет в прямом направлении.

Пример 2.6. Рассчитать константу равновесия при $T = 700 \text{ К}$ для реакции



Решение. Воспользовавшись соотношением (2.16), запишем для условия задачи:

$$\Delta G_{700}^0 = -8.31 \cdot 700 \cdot \ln K_p.$$

Рассчитаем ΔG_{700}^0 по соотношению (2.10):

$$\Delta G_{700}^0 = \Delta H_{700}^0 - 700 \cdot \Delta S_{700}^0.$$

Определим ΔH_{700}^0 по соотношению (2.7):

$$\Delta H_{700}^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(700 - 298) + \frac{\Delta b}{2}(700^2 - 298^2).$$

Определим ΔS_{700}^0 по соотношению (2.14):

$$\Delta S_{700}^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta a \ln \frac{700}{298} + \Delta b(700 - 298).$$

Подставив значения ΔH_{700}^0 и ΔS_{700}^0 в соотношение (2.10), получим:

$$\begin{aligned} \Delta G_{700}^0 = & \Delta H_{298}^0 + \Delta a(700 - 298) + \frac{\Delta b}{2}(700^2 - 298^2) - \\ & - 700 \left[\Delta S_{298}^0 + \Delta a \ln \frac{700}{298} + \Delta b(700 - 298) \right]. \end{aligned}$$

Для расчета ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 , Δa и Δb используются термодинамические данные из прил. 1. Рассчитываем ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 , Δa и Δb по соотношениям (2.2), (2.11), (2.8), (2.9) соответственно:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{f, 298}^0 \text{C}_2\text{H}_4 - 2\Delta H_{f, 298}^0 \text{C} - 2\Delta H_{f, 298}^0 \text{H}_2 = 52.28 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298}^0 \text{C}_2\text{H}_4 - 2S_{298}^0 \text{C} - 2S_{298}^0 \text{H}_2 = 219 - 2 \cdot 130.6 - 2 \cdot 5.74 = -53.28 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta a = 4.19 - 2 \cdot 27.28 - 2 \cdot 17.15 = -84.67 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta b = (154.59 - 2 \cdot 3.26 - 2 \cdot 4.27) \cdot 10^{-3} = 139.53 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/К}^2;$$

Подставив числовые значения ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 , Δa и Δb в выражение для

ΔG_{700}^0 , получим:

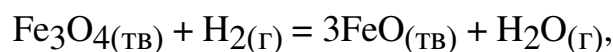
$$\begin{aligned} \Delta G_{700}^0 = & 52280 - 84.67 \cdot 402 + \frac{139.53 \cdot 10^{-3}}{2}(700^2 - 298^2) - \\ & - 700 \left[-53.28 - 84.67 \ln \frac{700}{298} + 139.53 \cdot 10^{-3} \cdot 402 \right] = 94879 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Теперь определяем K_p :

$$94879 = -8.31 \cdot 700 \ln K_p,$$

$$\ln K_p = 16.310; \quad K_p = 8.2 \cdot 10^{-8}.$$

Пример 2.7. Для реакции



при $T = 1000 \text{ К}$ и $K_p = 1.14$. Определить, в каком направлении протекает процесс при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов: $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.2 \text{ атм}$; $p_{\text{H}_2} = 0.4 \text{ атм}$.

Решение. Направление реакции определяется знаком ΔG_T , что может быть вычислено по уравнению изотермы (2.15). Для данной реакции это уравнение имеет вид

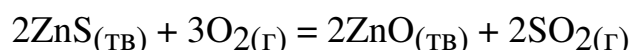
$$\Delta G_T = RT \left(\ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} - \ln K_p \right).$$

Подставим исходные данные в приведенное равенство:

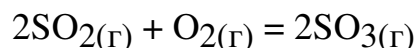
$$\Delta G_{1000} = 8.31 \cdot 1000 \cdot \left(\ln \frac{1.2}{0.4} - \ln 1.14 \right) = 8041 \text{ Дж.}$$

Так как $\Delta G_{1000} > 0$, реакция пойдет в обратном направлении, т. е. в сторону образования Fe_3O_4 и H_2 .

Пример 2.8. При $T = 1200 \text{ К}$ и общем давлении 1 атм для реакции

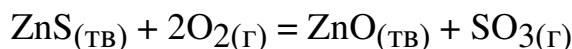


равновесное давление O_2 составляет 0.26 атм. При той же температуре значение константы равновесия K_p реакции



равно 0.12.

Определить K_p для реакции



при той же температуре.

Решение. Определим константу равновесия первой реакции. Она должна выражаться в соответствии с (2.16) равенством

$$K_{pI} = \frac{p_{\text{SO}_2}^2}{p_{\text{O}_2}^3}.$$

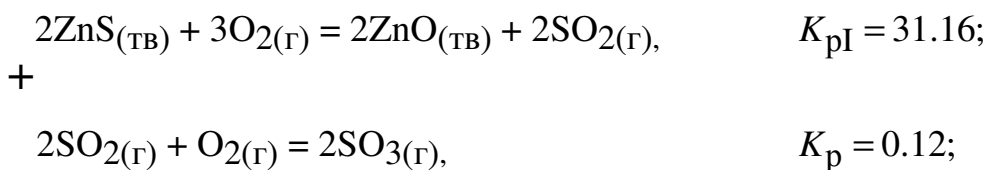
Так как общее давление газовой смеси складывается из парциальных давлений газообразных компонентов, получим

$$p_{\text{SO}_2} = p - p_{\text{O}_2} = 1 - 0.26 = 0.74 \text{ атм.}$$

Тогда константа равновесия первой реакции

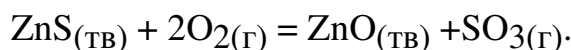
$$K_{pI} = \frac{(0.74)^2}{(0.26)^3} = 31.16.$$

Чтобы перейти от первых двух реакций к последней, необходимо провести алгебраическое сложение первых двух реакций:



При сложении реакций их константы равновесия перемножаются, так как суммарное значение ΔG_T^0 складывается из ΔG_T^0 отдельных стадий процесса, а значение ΔG_T^0 связано с константой равновесия логарифмической зависимостью (2.17).

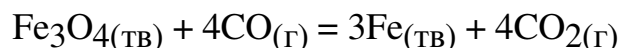
Сократим коэффициенты в уравнении последней реакции вдвое:



При сокращении коэффициентов вдвое из первоначального значения константы равновесия следует извлечь квадратный корень:

$$K_{\text{р}} = \sqrt{31.16 \cdot 0.12} = 1.93.$$

Пример 2.9. Определить равновесный состав газовой смеси, образующейся при 1000 К в ходе реакции



при общем давлении, равном 2 атм. Считать, что $\Delta c_p^0 = \text{const}$.

Решение. Вычислим константу равновесия реакции, пользуясь соотношениями (2.2), (2.4), (2.5), (2.7), (2.10), (2.12), (2.13), (2.17) и данными, приведенными в прил. 1:

$$H_{298}^0 = 3 \cdot 0 + 4 \cdot (-393.51) - (-1117.71) - 4 \cdot (-110.5) = -14.33 \text{ кДж} = -14330 \text{ Дж};$$

$$\Delta c_p^0 = 3 \cdot 25.23 + 4 \cdot 37.13 - 143.4 - 4 \cdot 29.15 = -35.79 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta H_{1000}^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta c_p^0 (1000 - 298) = -14330 + (-35.79) \cdot 709 = -39455 \text{ Дж};$$

$$\Delta S_{298}^0 = 3 \cdot 27.15 + 4 \cdot 213.6 - 151.46 - 4 \cdot 197.4 = -5.21 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta S_{1000}^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta c_p^0 \ln \frac{1000}{298} = -5.21 + (-35.76) \ln \frac{1000}{298} = -48.50 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta G_{1000}^0 = \Delta H_{1000}^0 - 1000 \Delta S_{1000}^0 = -39455 - 1000 \cdot (-48.5) = 9045 \text{ Дж};$$

$$\ln K_{\text{р}} = -\frac{\Delta G_{1000}^0}{R \cdot 1000} = \frac{9045}{8.31 \cdot 1000} = -1.0884;$$

$$K_{\text{р}} = 0.337.$$

В соответствии с уравнением реакции константа равновесия выражается следующим образом:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^4}{p_{\text{CO}}^4}.$$

Обозначим $p_{\text{CO}_2} = x$.

Тогда $p_{\text{CO}} = p - p_{\text{CO}_2} = 2 - x$.

Подставим эти соотношения в выражение для константы равновесия:

$$K_p = 0.337 = \frac{x^4}{(2-x)^4}$$

или

$$\frac{x}{2-x} = \sqrt[4]{0.337} = 0.762.$$

Решим полученное уравнение относительно x : $x = 0.865$. Состав смеси будет определяться: $p_{\text{CO}_2} = x = 0.865$ атм;

$$p_{\text{CO}} = 2 - x = 1.135 \text{ атм.}$$

3. Химическая кинетика

3.1. Основные формулы для расчетов

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ (кинетическое уравнение)

$$v = k[A]^a \cdot [B]^b, \quad (3.1)$$

где v – скорость реакции; $aA + bB \rightarrow$ продукты реакции;

$[A]$, $[B]$ либо c_A , c_B – концентрации веществ, вступающих в реакцию;

k – константа скорости реакции.

Зависимость скорости реакции от температуры (уравнение Вант-Гоффа):

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{10^{\frac{T_2 - T_1}{10}}}, \quad (3.2)$$

где v_{T_2} и v_{T_1} – скорости реакции при температурах T_2 и T_1 соответственно;

γ – температурный коэффициент скорости реакции (коэффициент Вант-Гоффа).

Уравнение Аррениуса

$$\ln k_T = -\frac{E_a}{RT} + \text{const},$$

где k_T – константа скорости реакции при температуре T ;

E_a – энергия активации;

const – константа интегрирования.

Для реакции, протекающей при температурах T_2 и T_1 :

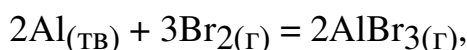
$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 \cdot T_1}. \quad (3.3)$$

Для реакций, протекающих при одной и той же температуре, при разных значениях энергии активации $E_a^{(I)}$ и $E_a^{(II)}$ с соответствующими значениями констант скоростей $k_T^{(I)}$ и $k_T^{(II)}$:

$$\ln \frac{k_T^{(II)}}{k_T^{(I)}} = \frac{E_a^{(I)} - E_a^{(II)}}{RT}. \quad (3.4)$$

3.2. Примеры типовых расчетов

Пример 3.1. В системе, где протекает реакция



концентрацию брома увеличили в 4 раза. Во сколько раз возрастет скорость реакции?

Решение. Так как алюминий – твердое вещество, то в соответствии с (3.1) кинетическое уравнение для исходного состояния имеет вид

$$v = k [\text{Br}_2]_{\text{исх}}^3.$$

Скорость реакции после увеличения концентрации брома

$$v_1 = k \left(4 [\text{Br}_2]_{\text{исх}} \right)^3 = k \cdot 4^3 \cdot [\text{Br}_2]_{\text{исх}}^3 = 64v.$$

Пример 3.2. Реакция между газами А и В протекает по уравнению



Исходные концентрации: $[\text{A}] = 0.5$ моль/л; $[\text{B}] = 0.3$ моль/л; константа скорости реакции $k = 0.4$. Найти начальную скорость реакции и скорость в момент времени, когда в результате протекания реакции концентрация В уменьшится на 0.1 моль/л. Реакция протекает в постоянном объеме.

Решение. Начальная скорость реакции определяется по соотношению (3.1):

$$v = 0.4 \cdot 0.5^2 \cdot 0.3 = 0.03 \text{ моль}/(\text{с} \cdot \text{л}).$$

К моменту уменьшения концентрации вещества В на 0.1 моль/л его концентрация составит $0.3 - 0.1 = 0.2$ моль/л. Концентрация А в соответствии с уравнением реакции к этому же времени уменьшится на $0.1 \cdot 2 = 0.2$ моль/л и составит $0.5 - 0.2 = 0.3$ моль/л. Скорость реакции в этот момент будет

$$v_1 = 0.4 \cdot 0.3^2 \cdot 0.2 = 0.072 \text{ моль}/(\text{с} \cdot \text{л}).$$

Пример 3.3. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры с 290 до 340 К, если температурный коэффициент скорости реакции $\gamma = 2$.

Решение. Из уравнения (3.2)

$$\frac{v_{340}}{v_{290}} = 2^{\frac{340-290}{10}} = 2^5 = 32.$$

Скорость реакции увеличится в 32 раза.

Пример 3.4. Константа скорости реакции при $T = 283$ К равна $1.08 \cdot 10^{-4}$, а при $T = 333$ К $k = 5.484 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Определить энергию активации и константу скорости при $T = 303$ К.

Решение. Используя соотношение (3.3), получим:

$$E_a = 8.31 \cdot \frac{283 \cdot 333}{333 - 283} \cdot \ln \frac{5.484 \cdot 10^{-2}}{1.08 \cdot 10^{-4}} = 97\,600 \text{ Дж/моль.}$$

Используя то же соотношение, получаем:

$$\ln k_{303} = \ln(1.08 \cdot 10^{-4}) + \frac{97600 \cdot (303 - 283)}{8.31 \cdot 303 \cdot 283} = -6.394;$$

$$k_{303} = 1.67 \cdot 10^{-3}.$$

Пример 3.5. Введение катализатора снижает энергию активации реакции с 88 000 до 63 000 Дж/моль. Рассчитать, во сколько раз при этом увеличивается скорость реакции, если реакция протекает при $T = 298$ К.

Решение. Пусть v_1 и v_2 – скорости, а k_1 и k_2 – константы скоростей реакции до и после введения катализатора. Учитывая, что $\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1}$, и используя соотношение (3.4), получаем:

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{88\,000 - 63\,000}{8.31 \cdot 298} = 10.1;$$

$$\frac{v_2}{v_1} = 24\,300.$$

Скорость увеличится в 24 300 раз.

Пример 3.6. При $t = 127$ °С реакция заканчивается за 100 мин. Энергия активации 180 000 Дж/моль. Температуру повысили на 20 °С и ввели катализатор, понижающий энергию активации до 165 000 Дж/моль. Сколько времени потребуется для протекания реакции в этих условиях?

Решение. Сначала по формуле (3.3) рассчитывается изменение скорости реакции при повышении температуры от 400 до 420 К:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{180\,000 \cdot 20}{8.31 \cdot 420 \cdot 400} = 2.58;$$

$$\frac{v_2}{v_1} = 13.18.$$

Затем по формуле (3.4) рассчитывается изменение скорости при $T = 420$ К в результате введения катализатора:

$$\ln \frac{k_3}{k_2} = \ln \frac{v_3}{v_2} = \frac{180\,000 - 165\,000}{8.31 \cdot 420} = 4.30;$$

$$\frac{v_3}{v_2} = 73.53.$$

Общее увеличение скорости реакции, вызванное повышением температуры и введением катализатора, будет равно произведению изменений скоростей реакции в каждом случае:

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{v_2}{v_1} \cdot \frac{v_3}{v_2} = 13.18 \cdot 73.53 = 969.1.$$

Время τ , необходимое для протекания реакции, обратно пропорционально скорости реакции v , т. е. $\tau \sim \frac{1}{v}$. В рассматриваемом случае

$$\frac{\tau_1}{\tau_3} = \frac{v_3}{v_1} = 969.1,$$

отсюда

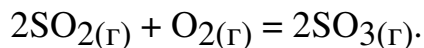
$$\tau_3 = \frac{100 \cdot 60}{969.1} = 6.19 \text{ с.}$$

Время, за которое закончится реакция после повышения температуры и введения катализатора, составит 6.19 с.

3.3. Варианты заданий для самостоятельной работы по химической термодинамике и кинетике

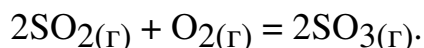
1

1. Определить количество теплоты, выделяющееся при сгорании 10 л SO_2 , измеренных при стандартных условиях, если реакция протекает по схеме



Значения ΔH_f^0 $\text{SO}_{2(\text{г})}$, ΔH_f^0 $\text{SO}_{3(\text{г})}$ взять из прил. 1.

2. Пользуясь справочными данными (прил. 1), определить ΔH_{700}^0 , ΔS_{700}^0 и направление протекания процесса при $T = 700$ К и стандартном состоянии компонентов для следующего процесса:

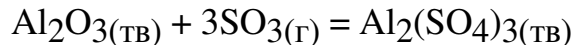


3. Энергия активации процесса равна 80 000 Дж/моль. При введении катализатора энергия активации уменьшилась до 20 000 Дж/моль. Как изменится скорость реакции при $T = 500$ К?

4. Константа скорости реакции $2A_{(г)} + B_{(г)} = C_{(г)}$ равна 0.1. Исходные концентрации реагентов $c_A = 0.4$ моль/л, $c_B = 0.3$ моль/л. Через некоторое время концентрация вещества В снизилась до 0.15 моль/л. Определить скорость реакции в первый и второй моменты.

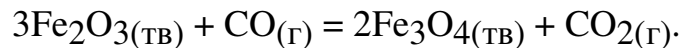
2

1. Вычислить тепловой эффект реакции



при условии, что она протекает в калориметрической бомбе при постоянном объеме и $T = 298$ К. Необходимые термодинамические данные взять из прил. 1.

2. Пользуясь справочными данными (прил. 1), рассчитайте ΔH_{900}^0 , ΔS_{900}^0 и K_p при $T = 900$ К для реакции

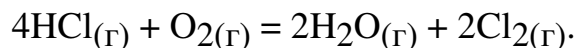


3. При введении катализатора скорость реакции при $T = 600$ К возросла в 1000 раз. На какое значение изменилась энергия активации?

4. Скорость реакции $2A + 2B = C + D$ при концентрациях $c_A = 0.6$ моль/л и $c_B = 0.1$ моль/л при $t = 137$ °С составляет $2 \cdot 10^{-2}$ моль/(л·с). Какой будет константа скорости реакции, если $E_a = 90\,000$ Дж/моль, а температуру повысить на 60 °С?

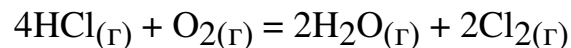
3

1. Какое количество теплоты выделится при получении 1.775 кг хлора при $T = 298$ К и стандартном состоянии компонентов по реакции



Необходимые термодинамические данные взять из прил. 1.

2. Пользуясь справочными данными прил. 1 рассчитайте ΔG_{800}^0 для реакции



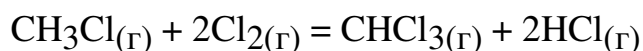
и определите направление протекания этой реакции при $T = 800$ К и следующих исходных парциальных давлениях (атм) компонентов: $p_{H_2O} = p_{Cl_2} = 0.1$; $p_{HCl} = p_{O_2} = 1$.

3. Константа скорости реакции при $T = 600$ К равна 7.5, а при $T = 650$ К $k = 4.5 \cdot 10^2$. Вычислить энергию активации и константу скорости реакции при 700 К.

4. Реакция $A + B = C$ в газовой смеси при $T = 300$ К заканчивается за 2 ч. Объем газовой смеси уменьшили в 5 раз и ввели катализатор, снижающий энергию активации на 10 000 Дж/моль. За какое время закончится реакция в новых условиях?

4

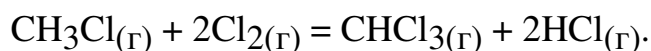
1. Какое количество теплоты выделится по реакции



при образовании 1 л $\text{HCl}_{(\text{г})}$, измеренного при стандартных условиях, если стандартная энтальпия образования $\Delta H_{f, 298}^0 \text{HCl}_{(\text{г})} = -92.3$ кДж/моль.

Необходимые термодинамические данные взять из прил. 1.

2. Пользуясь справочными данными (прил. 1), рассчитайте $\Delta H_{800}^0, \Delta S_{800}^0$ и определите направление протекания этой реакции при $T = 800$ К и следующих исходных парциальных давлениях (атм) компонентов: $p_{\text{CH}_3\text{Cl}} = p_{\text{Cl}_2} = 1; p_{\text{CHCl}_3} = 0.1; p_{\text{HCl}} = 0.01$ для реакции



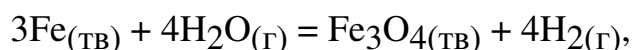
Считать, что $\Delta c_p^0 = \text{const}$.

3. Энергия активации реакции 80 000 Дж/моль. Определить температурный коэффициент скорости реакции в интервале температур от 700 до 1000 К.

4. Реакция $\text{A} + 2\text{B} = \text{C} + \text{D}$ протекает в газовой фазе при $T = 750$ К. Объем системы уменьшили вдвое и ввели катализатор, понижающий энергию активации на 20 000 Дж/моль. Как изменится скорость реакции?

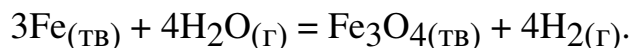
5

1. Какое количество теплоты выделится при протекании реакции



если получено 489 л H_2 , измеренного при стандартных условиях? Необходимые термодинамические данные взять из прил. 1.

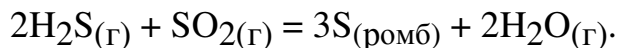
2. Пользуясь термодинамическими данными (прил. 1), рассчитайте $\Delta H_{763}^0, \Delta S_{763}^0$, а также K_p при $T = 763$ К для реакции



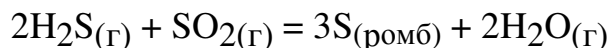
3. Реакция $\text{A} + 2\text{B} = \text{C}$ протекает в растворе. Как изменится скорость реакции, если к 1 л раствора добавили 4 л воды?

4. При $T = 600$ К реакция заканчивается за 1.5 ч. Температуру повысили до 650 К и ввели катализатор, снижающий энергию активации с 150 000 до 130 000 Дж/моль. За какое время закончится реакция в этом случае?

1. Пользуясь справочными данными (прил. 1), определите ΔU_{298}^0 для реакции



2. На основании справочных данных (прил. 1) рассчитайте ΔH_{360}^0 , ΔS_{360}^0 и определите направление протекания процесса



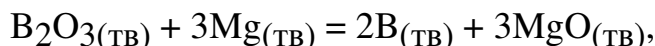
при $T = 360$ К и следующих исходных парциальных давлениях (атм) компонентов: $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01$; $p_{\text{H}_2\text{S}} = p_{\text{SO}_2} = 0.1$.

3. При удалении катализатора энергия активации возросла на 18 000 Дж/моль. Во сколько раз понизилась скорость реакции при $T = 450$ К?

4. Реакция протекает по уравнению $3\text{A} + \text{B} = \text{C} + \text{D}$. Концентрацию [A] увеличили вдвое, концентрацию [B] уменьшили в 3 раза, при этом температуру повысили с 310 до 350 К. Температурный коэффициент скорости 3.1. Как изменится скорость реакции?

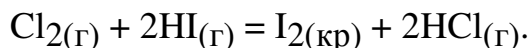
7

1. При сгорании 2.16 г $\text{B}_{(\text{тв})}$ до $\text{B}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$ при стандартных условиях выделяется 140.58 кДж теплоты. Вычислить ΔH_{298}^0 для реакции:



если стандартная энтальпия образования $\text{MgO}_{(\text{тв})}$ $\Delta H_{f, 298}^0 \text{MgO} = -601.24$ кДж/моль.

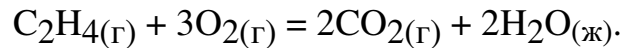
2. Используя справочные данные (прил. 1) определите ΔH_{360}^0 , ΔS_{360}^0 , K_p при $T = 380$ К реакции



3. Энергия активации равна 80 000 Дж/моль. При $T = 1000$ К реакция завершается за 1 ч. При введении катализатора она заканчивается за 10 с. Определить энергию активации в присутствии катализатора.

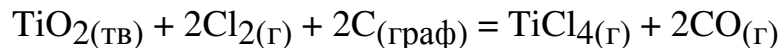
4. Рассчитать температурный коэффициент реакции и энергию активации, если реакция протекает по уравнению $2\text{A}_{(\text{г})} + \text{B}_{(\text{г})} = \text{C} + \text{D}$, а увеличение скорости реакции при повышении температуры с 420 до 500 К будет таким же, как и при уменьшении объема в 15 раз без изменения температуры.

1. Вычислить количество теплоты, которое выделится при сгорании этилена $C_2H_4(g)$, имеющего при стандартных условиях объем 10 л, если реакция протекает по следующей схеме:



Необходимые термодинамические данные взять из прил. 1.

2. Пользуясь справочными данными (прил. 1), рассчитайте ΔH_{800}^0 , ΔS_{800}^0 и определите направление протекания процесса:

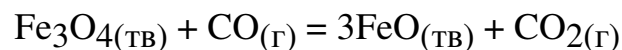


при $T = 800$ К и следующих исходных парциальных давлениях (атм) компонентов: $p_{Cl_2} = 1$; $p_{TiCl_4} = 0.1$; $p_{CO} = 0.01$.

3. При введении катализатора скорость реакции при $T = 550$ К выросла в 600 раз. На какое значение уменьшилась энергия активации?

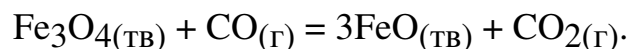
4. Рассчитать температурный коэффициент скорости газовой реакции $A + B = C + D$, а также энергию активации, если увеличение скорости реакции при повышении температуры от 330 до 370 К будет таким же, как и при повышении давления в 10 раз без изменения температуры.

1. Определить энтальпию образования $\Delta H_{f, 298}^0$ $Fe_3O_{4(ТВ)}$, если известно, что при взаимодействии 46.21 г $Fe_3O_{4(ТВ)}$ по реакции



поглощается 8.739 кДж теплоты. Стандартные энтальпии образования $\Delta H_{f, 298}^0$ $CO_{(Г)}$, $\Delta H_{f, 298}^0$ $FeO_{(ТВ)}$, $\Delta H_{f, 298}^0$ $CO_{2(Г)}$ взять из прил. 1.

2. Реакция протекает по уравнению



Пользуясь справочными данными (прил. 1), рассчитайте ΔH_{500}^0 и ΔS_{500}^0 , а также определите направление протекания процесса при $T = 500$ К и $p_{CO} = p_{CO_2} = 1$ атм.

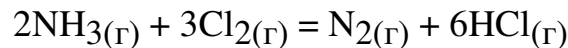
3. Реакция $3A + B = C + D$ протекает в растворе. Как изменится скорость реакции, если к 2 л раствора, в котором протекает реакция, добавить 5 л воды?

4. Реакция имеет энергию активации 80 000 Дж/моль. Во сколько раз изменится скорость реакции, если повысить температуру от 300 до 350 К и ввести катализатор, снижающий энергию активации до 70 000 Дж/моль?

10

1. Найти стандартную энтальпию образования нафталина $C_{10}H_8(тв)$, зная, что при сгорании 50 г нафталина в стандартных условиях до $CO_2(г)$ и $H_2O(ж)$ выделяется 2013.24 кДж теплоты. Необходимые термодинамические данные взять из прил. 1.

2. Пользуясь справочными данными (прил. 1), определите для процесса



значения ΔH_{923}^0 и ΔS_{923}^0 , а также направление протекания данной реакции при $T = 923$ К и $p_{NH_3} = p_{Cl_2} = p_{N_2} = p_{HCl} = 1$ атм.

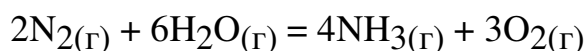
3. Энергия активации процесса при $T = 850$ К равна 95 000 Дж/моль. При введении катализатора она снизилась до 50 000 Дж/моль. Как изменилась скорость реакции?

4. Рассчитать температурный коэффициент скорости реакции $A + 2B = C$, а также энергию активации, если увеличение скорости реакции при повышении температуры от 310 до 360 К будет таким же, как и при увеличении $[B]$ в 20 раз.

11

1. Найти стандартную энтальпию образования пропана $C_3H_8(г)$, если при сгорании 88 г пропана в стандартных условиях до $CO_2(г)$ и $H_2O(ж)$ выделяется 4440.06 кДж теплоты. Необходимые термодинамические данные взять из прил. 1.

2. Пользуясь справочными данными (прил. 1), рассчитайте для реакции



стандартное значение изобарно-изотермического потенциала при $T = 600$ К.

3. Энергия активации реакции, проходящей в интервале температур от 30 до 50 °С, равна 120 000 Дж/моль. Рассчитать, как изменяется скорость реакции в этом интервале и температурный коэффициент скорости реакции.

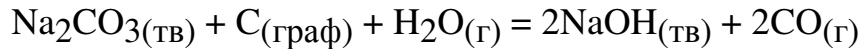
4. Реакция $A + 2B = C + D$ заканчивается при $T = 730$ К за 3 ч. Энергия активации 85 000 Дж/моль. Концентрацию c_B увеличили в 3 раза и ввели катализатор, снижающий энергию активации до 60 000 Дж/моль. За какое время закончится реакция в новых условиях?

12

1. Найдите стандартную энтальпию образования уксусно-этилового эфира $\Delta H_{f, 298}^0 C_4H_8O_2(ж)$, если известно, что при сгорании 17.6 г уксусно-

этилового эфира до $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ выделяется 449.58 кДж теплоты. Необходимые термодинамические данные взять из прил. 1.

2. Пользуясь справочными данными (прил. 1), рассчитайте для реакции



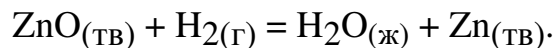
значения ΔH_{540}^0 и ΔS_{540}^0 , а также K_p при $T = 540$ К и постоянном общем давлении в системе, равном 1 атм.

3. Температурный коэффициент скорости реакции в интервале температур 300 ... 500 К равен 2. Определить энергию активации процесса.

4. Скорость реакции $\text{A} + 2\text{B} = \text{C} + \text{D}$ равна 0.3 моль/(л·с), $c_{\text{A}} = 0.5$ моль/л, $c_{\text{B}} = 0.6$ моль/л. Рассчитать скорость реакции, когда c_{A} в ходе протекания реакции снизится до 0.3 моль/л.

13

1. При сгорании 3.25 г $\text{Zn}(\text{ТВ})$ до $\text{ZnO}(\text{ТВ})$ при стандартных условиях выделяется 17.45 кДж теплоты. Определить изменение энтальпии при стандартных условиях для реакции



Значение ΔH_f^0 $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ взять из прил. 1.

2. Пользуясь справочными данными (прил. 1), определите ΔG_{500}^0 для реакции



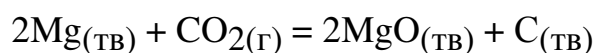
3. При 500 К катализатор повышает скорость реакции в 1000 раз. Определить, как изменится энергия активации процесса.

4. Реакция в газовой фазе протекает по уравнению $2\text{A} + \text{B} = \text{C} + \text{D}$. Давление в системе увеличили в 3 раза и повысили температуру с 305 до 345 К. Энергия активации 90 000 Дж/моль. Как изменится скорость реакции?

14

1. Найти энтальпию образования жидкого бензола ΔH_f^0 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$, если известно, что при сгорании 3.6 г $\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$ до $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ выделяется 140.194 кДж теплоты. Стандартные энтальпии образования ΔH_f^0 $\text{CO}_2(\text{г})$ и ΔH_f^0 $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ взять из прил. 1.

2. Пользуясь справочными данными (прил. 1), определить в каком направлении пойдет процесс



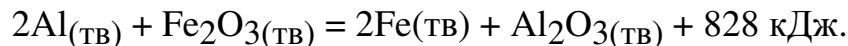
при $T = 500$ К и $p_{\text{CO}_2} = 4$ атм.

3. При $T = 1000 \text{ K}$ катализатор понижает энергию активации на $30\,000 \text{ Дж/моль}$. Во сколько раз возрастет скорость реакции?

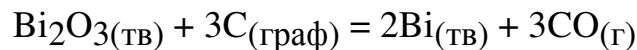
4. Как изменится скорость реакции $2A + 3B = C + D$, если в смеси $[A]$ уменьшили в 3 раза и снизили температуру с 410 до 370 K ? Энергия активации $180\,000 \text{ Дж/моль}$.

15

1. При сгорании $2 \text{ г Al}_{(тв)}$ до $\text{Al}_2\text{O}_{3(тв)}$ выделяется 61.9 кДж при стандартных условиях. Определить $\Delta H_f^0 \text{ Fe}_2\text{O}_{3(тв)}$, если известен тепловой эффект реакции при стандартных условиях:



2. Для реакции



определите, пользуясь справочными данными (прил. 1), при $T = 700 \text{ K}$ значение K_p и равновесное давление CO .

3. Энергия активации $105\,000 \text{ Дж/моль}$. Во сколько раз изменится скорость реакции, если повысить температуру от 350 до 400 K ? Рассчитать температурный коэффициент реакции.

4. Во сколько раз следует уменьшить объем газовой смеси, в которой протекает реакция $2A + B = C + D$ при $T = 750 \text{ K}$, чтобы увеличение скорости было равносильно введению катализатора, снижающего энергию активации на $20\,000 \text{ Дж/моль}$?

16

1. Вычислить изменение энтальпии при нагревании 2 кг кварца (SiO_2) от 298 до 800 K , если зависимость теплоемкости кварца от температуры $[\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})]$ выражается уравнением

$$c_p = 46.96 + 34.33 \cdot 10^{-3} T.$$

2. Пользуясь справочными данными (прил. 1), определить изменение изобарно-изотермического потенциала при $T = 800 \text{ K}$ и стандартном состоянии компонентов для реакции:



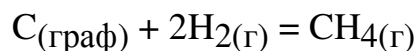
3. При удалении катализатора скорость реакции уменьшилась в 300 раз. На какое значение возросла энергия активации, если процесс протекал при $T = 800 \text{ K}$?

4. Скорость реакции $A + 2B = C$ при $c_A = 0.3 \text{ моль/л}$ и $c_B = 0.4 \text{ моль/л}$ при $T = 310 \text{ K}$ составляет $4 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$. Рассчитать константу скорости реакции при $T = 350 \text{ K}$, если температурный коэффициент скорости реакции равен 2.7 .

17

1. Найти стандартную энтальпию образования жидкого пентана $\Delta H_{f, 298}^0 \text{C}_5\text{H}_{12}(\text{г})$, зная, что при сгорании 40 г пентана в стандартных условиях до $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ выделяется 1 964 530 Дж теплоты. Стандартные энтальпии образования $\Delta H_{f, 298}^0 \text{CO}_2(\text{г})$ и $\Delta H_{f, 298}^0 \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ взять из прил. 1.

2. Для реакции



рассчитайте ΔG_{1000}^0 и определите, возможно ли образование метана при $T = 1000 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если молярная доля компонентов газа CH_4 , H_2 и N_2 , вступающего в соприкосновение с углеродом, составляет 10, 80 и 10 % соответственно? Необходимые термодинамические данные возьмите из прил. 1.

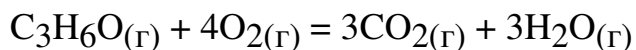
3. Реакция $2\text{A} + \text{B} = \text{C} + \text{D}$ протекает в растворе. Как изменится скорость реакции, если к 3 л раствора добавить 10 л воды?

4. Скорость реакции при $T = 450 \text{ К}$ составляет $3.5 \cdot 10^{-2}$ моль/(л·с). Какой будет скорость этой реакции, если повысить температуру до 480 К и ввести катализатор, снижающий энергию активации с 140 000 до 120 000 Дж/моль?

18

1. Определить энтальпию образования жидкого ацетона $\Delta H_{f, 298}^0 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{г})$, если известно, что при сгорании 11.6 г ацетона до $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ при стандартных условиях выделяется 364.33 кДж теплоты. Стандартные энтальпии образования $\Delta H_{f, 298}^0 \text{CO}_2(\text{г})$ и $\Delta H_{f, 298}^0 \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ возьмите из прил. 1.

2. Пользуясь справочными данными (прил. 1), для реакции



рассчитайте ΔH_{900}^0 , ΔS_{900}^0 и определите направление протекания процесса при $T = 900 \text{ К}$ и парциальных давлениях (атм) компонентов: $p_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} = p_{\text{O}_2} = 1$; $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1$.

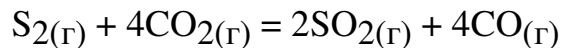
3. При $T = 800 \text{ К}$ катализатор повышает скорость реакции в 540 раз. Определить, как изменится энергия активации.

4. Константа скорости реакции $3\text{A} + \text{B} = \text{C}$ равна 0.6, при начальных концентрациях реагентов: $c_{\text{A}} = 0.7$ моль/л, и $c_{\text{B}} = 0.4$ моль/л. Рассчитать скорость реакции после того, как прореагирует 50 % вещества В.

19

1. Найти стандартную энтальпию образования метана $\Delta H_f^0_{298} \text{CH}_4(\text{г})$, зная, что при сгорании 3.2 г метана до $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ при стандартных условиях выделяется 178.168 кДж теплоты. Стандартные энтальпии образования $\Delta H_f^0_{298} \text{CO}_2(\text{г})$ и $\Delta H_f^0_{298} \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ возьмите из прил. 1.

2. Пользуясь справочными данными (прил. 1), определите направление протекания процесса



при $T = 800 \text{ К}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

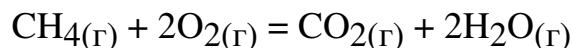
3. Константа скорости реакции при $T = 400 \text{ К}$ составляет 2.3, а при $T = 440 \text{ К}$ – 8.2. Вычислите энергию активации и константу скорости при $T = 500 \text{ К}$.

4. На какое значение снижает энергию активации в газовой реакции $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ при 450 К катализатор, если его действие равно увеличению скорости при повышении давления в 100 раз?

20

1. Определить стандартную энтальпию образования анилина $\Delta H_f^0_{298} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{г})$, зная, что при сгорании 18.6 г анилина в стандартных условиях до $\text{CO}_2(\text{г})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ и $\text{NO}_2(\text{г})$ выделится 681.802 кДж теплоты. Необходимые термодинамические данные взять из прил. 1.

2. Пользуясь справочными данными (прил. 1), определите направление протекания процесса



при $T = 850 \text{ К}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

3. Энергия активации реакции при температуре $T = 400 \text{ К}$ составляет 11 000 Дж/моль. При введении катализатора она стала равной 90 000 Дж/моль. Как изменилась скорость реакции?

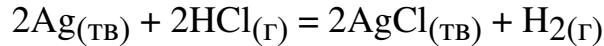
4. Реакция $\text{A}(\text{г}) + 3\text{B}(\text{г}) = \text{C} + \text{D}$ заканчивается при $T = 500 \text{ К}$ за 1 ч. При повышении давления в системе в 3 раза и повышении температуры до 520 К реакция заканчивается за 10 с. Рассчитать температурный коэффициент скорости реакции.

21

1. Вычислить стандартную энтальпию образования $\Delta H_f^0_{298} \text{CS}_2(\text{ж})$, если известно, что при сгорании 15.2 г жидкого сероуглерода до $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{SO}_2(\text{г})$ при стандартных условиях выделяется 215.022 кДж теплоты.

Стандартные энтальпии образования $\Delta H_f^0{}_{298} \text{CO}_2(\text{г})$ и $\Delta H_f^0{}_{298} \text{SO}_2(\text{г})$ возьмите из прил. 1.

2. Для реакции



определите направление протекания процесса при $T = 713 \text{ К}$ и следующих парциальных давлениях (атм) компонентов: $p_{\text{HCl}} = 1$; $p_{\text{H}_2} = 0.01$.

Необходимые термодинамические данные возьмите из прил. 1.

3. При введении катализатора скорость реакции возросла в 10 000 раз. На какое значение снизилась энергия активации при $T = 1000 \text{ К}$?

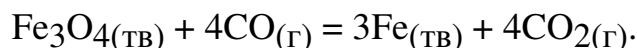
4. Газовая реакция $\text{A} + 2\text{B} = \text{C} + \text{D}$ заканчивается при $T = 330 \text{ К}$ за 30 с. При понижении давления вдвое, а температуры до 300 К реакция стала заканчиваться за 20 мин. Рассчитайте энергию активации реакции.

22

1. Вычислить изменение энтальпии при нагревании 160 г газообразного метилового спирта CH_3OH от 300 до 700 К. Зависимость теплоемкости $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{Г})}$ от температуры [Дж/(моль·К)] выражается уравнением

$$c_p = 20.43 + 103.7 \cdot 10^{-3} T.$$

2. Пользуясь справочными данными (прил. 1), рассчитайте ΔH_{800}^0 , ΔS_{800}^0 , а также определите K_p данной реакции при $T = 800 \text{ К}$:



Необходимые термодинамические данные возьмите из прил. 1.

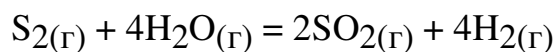
3. Концентрация реагента в начальный момент времени равна 0.5 моль/л. Через 30 с она уменьшилась на 0.01 моль/л. Определите среднее значение скорости и константу скорости, если реакция протекает по I порядку.

4. Реакция протекает по уравнению $2\text{A}_{(\text{Г})} + 2\text{B}_{(\text{Г})} = \text{C} + \text{D}$. Во сколько раз возрастет скорость реакции при $T = 800 \text{ К}$, если уменьшить объем системы вдвое и ввести катализатор, снижающий энергию активации на 20 000 Дж/моль?

23

1. Найти стандартную энтальпию образования толуола $\Delta H_f^0{}_{298} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{ж})$, зная, что при сгорании 20 г толуола в стандартных условиях до $\text{CO}_2(\text{Г})$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ выделяется 849 130 Дж теплоты. Стандартные энтальпии образования $\Delta H_f^0{}_{298} \text{CO}_2(\text{Г})$ и $\Delta H_f^0{}_{298} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ взять из прил. 1.

2. Пользуясь справочными данными (прил. 1), определите направление протекания процесса



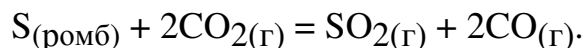
при $T = 730 \text{ К}$ и следующих парциальных давлениях (атм) компонентов реакции: $p_{\text{S}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$; $p_{\text{SO}_2} = 0.01$; $p_{\text{H}_2} = 0.1$.

3. Константа скорости реакции при $T = 500 \text{ К}$ составляет 4.2, а при $T = 570 \text{ К}$ – $6.3 \cdot 10^3$. Вычислить энергию активации и константу скорости реакции при $T = 650 \text{ К}$.

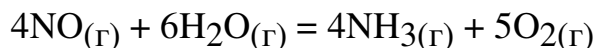
4. Скорость реакции $\text{A} + 2\text{B} = \text{C} + \text{D}$ при $T = 380 \text{ К}$ и концентрациях $c_{\text{A}} = 0.2 \text{ моль/л}$ и $c_{\text{B}} = 0.1 \text{ моль/л}$ равна $0.45 \text{ моль/(л}\cdot\text{с)}$. Какова будет скорость этой реакции при $T = 420 \text{ К}$, если температурный коэффициент скорости равен 2.35, а концентрации составят: $c_{\text{A}} = 0.3 \text{ моль/л}$ и $c_{\text{B}} = 0.2 \text{ моль/л}$.

24

1. Пользуясь справочными данными (прил. 1), определите ΔU_{298}^0 для реакции



2. Для реакции



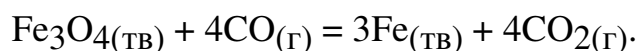
определить направление протекания процесса при $T = 750 \text{ К}$ и исходных парциальных давлениях (атм) компонентов: $p_{\text{NO}} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1$; $p_{\text{NH}_3} = 0.01$; $p_{\text{O}_2} = 0.01$. Необходимые термодинамические данные взять из (прил. 1).

3. При введении катализатора скорость реакции при $T = 750 \text{ К}$ увеличилась в 250 раз. Как изменилась энергия активации?

4. Реакция $2\text{A} + \text{B} = \text{C} + \text{D}$ заканчивается при $T = 450 \text{ К}$ за 45 мин. Концентрацию веществ увеличили в 2 раза и повысили температуру до 480 К . Реакция в новых условиях заканчивается за 20 с. Рассчитать энергию активации процесса.

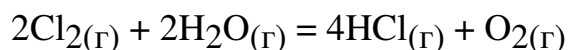
25

1. При восстановлении магнетита протекает следующая химическая реакция:



Определить, какой объем CO , измеренный при стандартных условиях, потребовался на восстановление магнетита по указанной реакции, если при этом выделилось 71.65 кДж теплоты. Необходимые термодинамические данные взять из прил. 1.

2. Исходя из справочных данных (прил. 1), вычислить константу равновесия для реакции



при $T = 800$ К. Определить направление протекания этой реакции при $T = 800$ К и следующих парциальных давлениях (атм) компонентов: $p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{HCl}} = 0.1$; $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01$; $p_{\text{O}_2} = 1$.

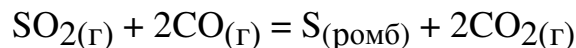
3. Скорость реакции $A + 2B = C$ при $c_A = 0.2$ моль/л и $c_B = 0.3$ моль/л составляет $5.4 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с). Рассчитать скорость этой реакции при концентрациях $c_A = 0.3$ моль/л и $c_B = 0.4$ моль/л.

4. Реакция протекает по уравнению $2A + B = C + D$. Увеличили c_A вдвое и на 40 °С повысили температуру. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если температурный коэффициент скорости 2.7?

26

1. Пользуясь справочными данными (прил. 1), рассчитать, сколько тепла поглощается при образовании 20 м^3 оксида углерода (II) из угля и оксида углерода (IV)?

2. Пользуясь справочными данными (прил. 1), определить K_p и направление протекания процесса



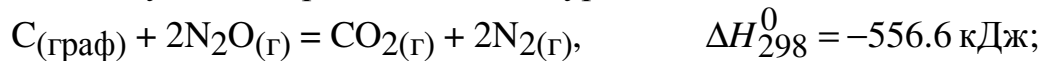
при $T = 650$ К и стандартном состоянии веществ.

3. Реакция протекает по уравнению $2A + B = C + D$. Увеличили c_A втрое и на 20 °С повысили температуру. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если температурный коэффициент скорости 2.7?

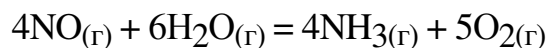
4. При введении катализатора скорость реакции при $T = 800$ К возросла в 1200 раз. На какое значение изменилась энергия активации?

27

1. Найти стандартную энтальпию образования оксида азота (I) на основании следующих термохимических уравнений:



2. Пользуясь справочными данными (прил. 1), рассчитать ΔH_{500}^0 и ΔS_{500}^0 , а также определить направление протекания процесса



при $T = 500$ К и стандартном состоянии веществ.

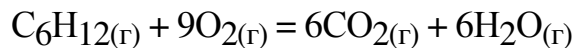
3. Скорость реакции $A + 3B = C$ при концентрациях $c_A = 0.2$ моль/л и $c_B = 0.1$ моль/л составляет $4.3 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с). Рассчитать скорость этой реакции при концентрациях $c_A = 0.3$ моль/л и $c_B = 0.2$ моль/л.

4. Энергия активации реакции 70 000 Дж/моль. Рассчитать температурный коэффициент в интервале температур от 600 до 900 К.

28

1. Пользуясь справочными данными (прил. 1), рассчитать, какое количество теплоты выделяется при сгорании 720 г угля в стандартных условиях, если 2/3 его сгорает до $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и 1/3 – до $\text{CO}_{(\text{г})}$?

2. Пользуясь справочными данными (прил. 1), рассчитать K_p и ΔG_{900}^0 химической реакции



при $T = 900$ К и стандартном состоянии веществ.

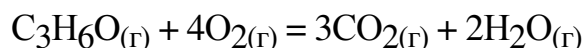
3. При некоторых условиях в равновесии находятся: 1 моль SO_2 , 5 моль O_2 и 8 моль SO_3 . Определить исходные количества сернистого газа и кислорода.

4. Энергия активации реакции 90 000 Дж/моль. При $T = 1200$ К реакция завершается за 1 час, а при введении катализатора – за 15 с. Рассчитать энергию активации в присутствии катализатора.

29

1. При восстановлении 7.95 г CuO углем (с образованием CO) поглощается 5.15 кДж теплоты. Рассчитать, какое количество теплоты надо затратить для получения таким способом 100 г металлической меди.

2. Пользуясь справочными данными (прил. 1), определить направление протекания процесса



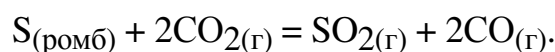
при $T = 700$ К и парциальных давлениях (атм) компонентов: $p_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} = p_{\text{O}_2} = 1$; $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1$.

3. Концентрации исходных веществ до начала реакции $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ были равны 0.02 и 0.01 моль/л соответственно. Рассчитать скорость реакции в момент времени, когда концентрация кислорода стала равной 0.005 моль/л.

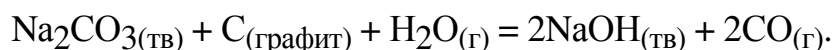
4. Температурный коэффициент скорости реакции в интервале температур 200 ... 400 К равен 2.5. Рассчитать энергию активации процесса.

30

1. Пользуясь справочными данными (прил. 1), рассчитать тепловой эффект реакции, протекающей в стандартных условиях при постоянном объеме:



2. Пользуясь справочными данными (прил. 1), рассчитать ΔG_{600}^0 , K_p при $T = 600$ К и постоянном общем давлении в системе 1 атм для реакции



3. Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ при некоторой температуре равна 20. Рассчитать концентрации водорода и йода в равновесной смеси, если исходные концентрации этих веществ одинаковы и составляют 0.5 моль/л.

4. Во сколько раз следует уменьшить объем газовой смеси, в которой при $T = 800 \text{ К}$ протекает реакция $\text{A} + 2\text{B} = \text{C} + \text{D}$, чтобы увеличение скорости было равносильно введению катализатора, снижающего энергию активации на 25 000 Дж/моль?

4. Жидкие растворы

4.1. Основные формулы для расчетов

Способы выражения концентрации

$w_{\text{В}}$ – массовая доля компонента, %;

$c_{\text{В}}$ – молярная концентрация компонента, моль/л*;

b или $m_{\text{В}}$ – моляльность раствора, моль/(1000 г растворителя);

$c_{\text{В, eq}}$ или n – эквивалентная молярная концентрация, или нормальность раствора (отношение эквивалентного количества вещества растворенного компонента к объему раствора), моль/л**;

$x_{\text{В}}$ – молярная доля компонента;

T – титр раствора, г/см³.

Водородный показатель

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \text{ или } \text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}, \quad (4.1)$$

где $[\text{H}^+]$, c_{H^+} – концентрация H^+ -ионов, моль/л.

Ионное произведение воды

$$K_{\text{В}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ или } K_{\text{В}} = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = 10^{-14}.$$

Связь константы диссоциации $K_{\text{д}}$ и степени диссоциации α :

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \quad (4.2)$$

где c – молярная концентрация, моль/л; при $\alpha \ll 1$: $K_{\text{д}} \approx \alpha^2 c$.

Понижение давления пара над раствором неэлектролита Δp пропорционально молярной доле растворенного вещества x_i :

$$\Delta p = p_0 - p = p_0 x_i, \quad (4.3)$$

где p_0 , p – давления пара чистого растворителя и раствора.

* В лабораториях молярную концентрацию часто называют молярностью и обозначают M .

** В лабораториях, как правило, для обозначения нормальности вместо записи « $c_{\text{В, eq}} = 0.1 \text{ моль/л}$ » используют следующее обозначение «0.1 н раствор».

Понижение температуры замерзания раствора неэлектролита определяется выражением

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} b, \quad (4.4)$$

где $K_{\text{кр}}$ – криоскопическая константа.

Повышение температуры кипения раствора неэлектролита рассчитывается по формуле

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} b, \quad (4.5)$$

где $K_{\text{эб}}$ – эбулиоскопическая константа растворителя.

Для разбавленных растворов электролитов

$$\frac{\Delta p_{\text{оп}}}{\Delta p} = \frac{\Delta t_{\text{кип.оп}}}{\Delta t_{\text{кип}}} = \frac{\Delta t_{\text{зам.оп}}}{\Delta t_{\text{зам}}} = i, \quad (4.6)$$

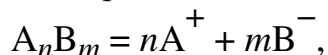
где $\Delta p_{\text{оп}}$, $\Delta t_{\text{кип.оп}}$, $\Delta t_{\text{зам.оп}}$ – величины, определенные опытным путем; Δp , $\Delta t_{\text{кип}}$, $\Delta t_{\text{зам}}$ – величины, вычисленные теоретически по формулам (4.3) – (4.5); i – изотонический коэффициент.

Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации электролита соотношением

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}, \quad (4.7)$$

где n – число ионов, образующих молекулу данного электролита.

Для малорастворимого электролита, диссоциирующего по уравнению



произведение растворимости имеет вид

$$\text{ПР}_{A_n B_m} = [A^+]^n [B^-]^m, \quad (4.8)$$

где $[A^+]$, $[B^-]$ – концентрация ионов, моль.

Условия растворения осадка

$$[A^+]^n [B^-]^m < \text{ПР}_{A_n B_m}. \quad (4.9)$$

Условия осаждения осадка

$$[A^+]^n [B^-]^m > \text{ПР}_{A_n B_m}.$$

4.2. Примеры типовых расчетов

Пример 4.1. Вычислить pH раствора, из 1 л H_2O и 2 мл 96 %-го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1.84 \text{ г/см}^3$).

Решение. Определим молярную концентрацию полученного раствора. В 100 г исходного раствора содержится 96 г H_2SO_4 , в $1.84 \cdot 2$ г (в 2 мл) этого раствора содержится x г H_2SO_4 :

$$x = \frac{1.84 \cdot 2 \cdot 96}{100} = 3.5328 \text{ г,}$$

что составляет

$$\frac{3.5328}{98} = 0.036 \text{ моль } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Молярная концентрация полученного раствора

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0.036}{1.002} = 0.0359 \text{ моль/л.}$$

Так как при диссоциации H_2SO_4 из 1 моль образуется 2 моль ионов H^+ , то

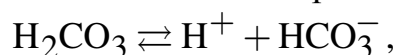
$$[\text{H}^+] = 2 \cdot 0.0359 = 0.0718 \text{ моль/л.}$$

По формуле (4.1) определяем pH:

$$\text{pH} = -\lg 0.0718 = 1.44.$$

Пример 4.2. Вычислить константу диссоциации H_2CO_3 по первой ступени $K_{\text{д}_1}$, если степень диссоциации H_2CO_3 в 0.01 молярном растворе равна 0.0063.

Решение. Уравнение диссоциации по первой ступени имеет вид



следовательно,

$$K_{\text{д}_1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}.$$

По уравнению диссоциации

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= [\text{HCO}_3^-] = 6.3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;} \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] &= c - \alpha c = c(1 - \alpha) = \\ &= 0.01(1 - 0.0063) = 9.937 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Тогда

$$K_{\text{д}_1} = \frac{(6.3 \cdot 10^{-5})^2}{9.937 \cdot 10^{-3}} = 3.99 \cdot 10^{-7}$$

или по соотношению (4.2)

$$K_{\text{д}_1} = 0.063^2 \cdot 0.01 = 3.97 \cdot 10^{-7}.$$

Пример 4.3. Вычислить давление пара раствора сахара, содержащего 0.4 моль сахара в 900 г воды. Давление пара чистой воды при 20 °С равно 2337.8 Н/м².

Решение. Вычисляем, сколько молей воды содержится в 900 г. Масса 1 моль воды равна 18 г, отсюда число молей растворителя равно

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 900/18 = 50.$$

Число молей растворенного вещества равно 0.4, поэтому x сахара в растворе составит

$$x_{\text{сах}} = \frac{0.4}{0.4 + 50} = 0.0079.$$

По формуле (4.3) определяем понижение давления пара:

$$\Delta p = 2337.8 \cdot 0.0079 = 18.55 \text{ Н/м}^2,$$

тогда давление пара раствора составит

$$p = p_0 - \Delta p = 2337.8 - 18.55 = 2319.25 \text{ Н/м}^2.$$

Пример 4.4. При растворении 54 г глюкозы в воде температура замерзания понизилась на 2.23 °С. Определить молярную массу глюкозы, если для воды $K_{\text{кр}} = 1.86$.

Решение. По формуле (4.4) определим моляльность раствора:

$$b = \frac{\Delta t_{\text{кип}}}{K_{\text{кр}}} = \frac{2.23}{1.86} = 1.2 \text{ моль/(1000 г растворителя)}.$$

В 1000 г растворителя содержится 1.2 моль глюкозы, а в 250 г растворителя содержится $\frac{54}{M}$ моль, отсюда молярная масса глюкозы составит:

$$\begin{aligned} \frac{54}{M} \cdot 1000 &= 1.2 \cdot 250; \\ M &= \frac{54 \cdot 1000}{1.2 \cdot 250} = 180 \text{ г/моль}. \end{aligned}$$

Пример 4.5. Температура кипения 32 %-го раствора BaCl_2 – 100.208 °С. Вычислить степень диссоциации соли в растворе. $K_{\text{эб}} \text{H}_2\text{O} = 0.52$. Плотность раствора принять за единицу.

Решение. По формуле (4.5) вычислим повышение температуры без учета диссоциации соли:

$$\Delta t_{\text{кип}} = \frac{0.52 \cdot 32 \cdot 1000}{208} = 0.082 \text{ °С}.$$

По формуле (4.6) определим i :

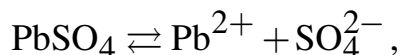
$$i = \frac{0.208}{0.082} = 2.54.$$

По формуле (4.7) определим значение степени диссоциации α :

$$\alpha = \frac{2.54 - 1}{3 - 1} = 0.77.$$

Пример 4.6. Произведение растворимости PbSO_4 равно $2.2 \cdot 10^{-8}$. Вычислить концентрацию ионов SO_4^{2-} в растворе и растворимость PbSO_4 в граммах на литр.

Решение. Уравнение диссоциации PbSO_4 имеет вид



значит по формуле (4.8)

$$\text{ПР}_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}].$$

Обозначим молярную концентрацию насыщенного раствора PbSO_4 через x . Так как растворенная часть соли нацело диссоциирована, то

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x.$$

Подставим x в уравнение (4.8):

$$x^2 = 2.2 \cdot 10^{-8},$$

отсюда

$$x = \sqrt{2.2 \cdot 10^{-8}} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, $c(\text{SO}_4^{2-}) = 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Растворимость PbSO_4 также составит $1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, согласно уравнению диссоциации. Вычислим растворимость в граммах. Так как молярная масса $M_{\text{PbSO}_4} = 207.2 + 32 + 16 \cdot 4 = 303.2$ г/моль, то растворимость PbSO_4 составит

$$S = M \cdot 1.5 \cdot 10^{-4} = 303.2 \cdot 1.5 \cdot 10^{-4} = 4.55 \cdot 10^{-2} \text{ г/л.}$$

Пример 4.7. Образуется ли осадок ионов свинца PbCl_2 при смешении равных объемов 0.02 М растворов хлористого кальция и нитрата свинца? $\text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = 2.4 \cdot 10^{-4}$.

Решение. Определим концентрации ионов $[\text{Pb}^{2+}]$ и $[\text{Cl}^-]$ в растворе. Объем смеси в 2 раза больше, а концентрация ионов в 2 раза меньше, чем в исходных растворах. Следовательно,

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 0.02 \cdot 0.5 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{Cl}^-] = 2[\text{CaCl}_2] = 2 \cdot 0.02 \cdot 0.5 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л,}$$

откуда

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 1 \cdot 10^{-2} \cdot (2 \cdot 10^{-2})^2 = 4 \cdot 10^{-6}.$$

Согласно (4.9), осадок не образуется, так как

$$4 \cdot 10^{-6} < \text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = 2.4 \cdot 10^{-4}.$$

4.3. Варианты заданий для самостоятельной работы

1

1. Вычислить молярную концентрацию, нормальность и моляльность 6 %-го раствора H_3PO_4 ($\rho = 1.031 \text{ г/см}^3$).
2. Определить константу диссоциации HNO_2 , если pH 0.1 н раствора равен 3.
3. Сколько граммов сульфата бария растворится при промывании его 250 мл чистой воды и 250 мл воды, содержащей 0.83 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$? $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = 10^{-10}$.
4. Вычислить температуру кипения 5 %-го водного раствора сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ($K_{\text{эб}} \text{H}_2\text{O} = 0.52$).

2

1. Сколько миллилитров 0.1 н раствора H_2SO_4 потребуется для полной нейтрализации 50 мл 12 %-го раствора KOH ($\rho = 1.10 \text{ г/см}^3$)?
2. Вычислить pH 3 %-го раствора NaOH ($\rho = 1.328 \text{ г/см}^3$, $\alpha = 1$).
3. Для осаждения Ca^{2+} был взят избыток $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Над осадком образовавшегося при этом CaC_2O_4 осталось 200 мл 0.1 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Сколько Ca^{2+} было в растворе ($\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 1.78 \cdot 10^{-9}$)?
4. Вычислить температуру замерзания раствора, содержащего 54 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в 250 г воды ($K_{\text{кр}} = 1.86$).

3

1. На нейтрализацию 50 мл раствора H_2SO_4 потребовалось 22.5 мл 0.304 н раствора NaOH . Определить молярную концентрацию и титр кислоты.
2. Вычислить молярную концентрацию раствора HCN , если $K_{\text{д}} = 7 \cdot 10^{-10}$, а pH = 5.
3. $\text{ПР}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 1.8 \cdot 10^{-18}$, а $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 4.05 \cdot 10^{-12}$. Какая из этих солей даст меньшую концентрацию Ag^+ в насыщенном растворе?
4. При растворении 0.94 г фенола в 50 г спирта температура кипения повысилась на 0.232 °С. Определите молярную массу фенола ($K_{\text{эб}} = 1.16$).

4

1. Для осаждения в виде AgCl всего серебра, содержащегося в 200 мл раствора AgNO_3 , потребовалось 25 мл 0.8 н раствора HCl . Чему равна молярная концентрация раствора AgNO_3 ? Какое количество соли (в граммах) выпало в осадок?

2. Определить степень диссоциации 0.01 М раствора гидроксида аммония, если $K_d = 2 \cdot 10^{-5}$.

3. В 1 л раствора содержится по 20 мг Ag^+ и Pb^{2+} . Какая соль выпадет в осадок раньше, если к этому раствору прибавить по каплям K_2CrO_4 ? $\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 4.05 \cdot 10^{-12}$, $\text{PP}_{\text{PbCrO}_4} = 1.8 \cdot 10^{-14}$ (при 25 °С).

4. Вычислить, на сколько градусов понизится температура замерзания бензола, если в 100 г бензола растворить 4 г нафталина C_{10}H_8 ($K_{\text{кр}} = 5.1$).

5

1. Какое вещество и в каком количестве взято в избытке, если к 200 мл 4 %-го раствора HCl ($\rho = 1.018 \text{ г/см}^3$) прибавили 50 мл 2 н раствора NaOH ?

2. Вычислить рН 12 %-го раствора KOH ($\rho = 1.1 \text{ г/см}^3$).

3. Смешали равные объемы 0.2 М растворов MgSO_4 и NH_4OH . К этой смеси добавили соль NH_4Cl , концентрацию которой довели до 0.2 М. Произойдет ли при этих условиях выпадение осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$, если $\text{PP}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 5 \cdot 10^{-12}$, а $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1.8 \cdot 10^{-5}$?

4. Вычислить давление пара раствора, содержащего 45 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в 720 г воды (при 25 °С). Давление пара воды при указанной температуре составляет $3.67 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$.

6

1. Вычислить нормальность и моляльность 20 %-го раствора CaCl_2 ($\rho = 1.178 \text{ г/см}^3$). Какой объем воды следует прибавить к 1 л этого раствора для получения 10 %-го раствора CaCl_2 ?

2. Рассчитать концентрацию ионов H^+ и степень диссоциации в 0.02 н растворе CH_3COOH , если $K_d = 5.2 \cdot 10^{-5}$.

3. Вычислить концентрацию ионов OH^- , при которой возможно осаждение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ из 0.1 М раствора MgSO_4 . $\text{PP}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 5 \cdot 10^{-12}$ (при

25 °С)

4. Вычислить температуру замерзания водного раствора мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, в котором на 100 моль воды приходится 1 моль растворенного вещества ($K_{\text{кр}} = 1.86$).

7

1. К 1 л воды прибавили 1 л 30 %-го раствора ($\rho = 1.328 \text{ г/см}^3$). Рассчитать массовую долю и молярную концентрацию NaOH в полученном растворе.

2. Вычислить степень диссоциации и концентрацию H^+ ионов в 0.1 М растворе H_2S , если $K_{\text{д1}} = 8.7 \cdot 10^{-8}$ (первая ступень диссоциации).

3. Определить концентрацию OH^- в растворе, необходимую для образования осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из 0.1 М раствора FeCl_3 . $\text{PP}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3.8 \cdot 10^{-38}$ (при 25 °С).

4. Вычислить температуру кипения раствора, содержащего 100 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в 750 г воды ($K_{\text{эб}} = 0.52$).

8

1. К 1 л воды добавили 50 мл 48 %-го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1.38 \text{ г/см}^3$). Вычислить массовую долю серной кислоты, нормальность и титр полученного раствора.

2. Вычислить степень диссоциации и концентрацию H^+ ионов в 0.1 М растворе HBrO , если $K_{\text{д}} = 2.1 \cdot 10^{-9}$.

3. Определить концентрацию Ag^+ в насыщенном растворе AgCl , содержащем кроме AgCl избыток ионов Cl^- . Концентрация ионов Cl^- в данном растворе $6.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1.56 \cdot 10^{-10}$ (при 25 °С).

4. Температура кипения ацетона 56.1 °С, а его эбуллиоскопическая константа $K_{\text{эб}} = 1.73$. Вычислить температуру кипения 8 %-го раствора глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ в ацетоне.

9

1. Какой объем 10 %-го раствора HCl ($\rho = 1.049 \text{ г/см}^3$) надо взять для приготовления 1 л 2 н раствора HCl ?

2. Вычислить степень диссоциации и значение водородного показателя в 0.1 н растворе HCN , если $K_{\text{д}} = 7 \cdot 10^{-10}$.

3. Во сколько раз уменьшится концентрация Ag^+ в насыщенном

растворе AgCl , если к нему прибавить столько соляной кислоты, чтобы концентрация HCl в растворе оказалась равной 0.03 M . $\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1.0 \cdot 10^{-10}$ (при 20°C).

4. При растворении 3.24 г серы в 40 г бензола температура кипения последнего повысилась на 0.81°C . Из скольких атомов состоит молекула серы ($K_{\text{эб}}$ для бензола 2.57).

10

1. Для приготовления 0.5 л 1 н раствора HNO_3 взяли 87.1 мл раствора HNO_3 неизвестной концентрации ($\rho = 1.205 \text{ г/см}^3$). Определить массовую долю кислоты.

2. Вычислить степень диссоциации и водородный показатель в 0.1 M растворе H_2O_2 , учитывая первую степень диссоциации $K_{\text{дI}} = 2 \cdot 10^{-12}$.

3. $\text{PP}_{\text{SrSO}_4} = 2.8 \cdot 10^{-7}$ (при 27°C). Образуется ли осадок – SrSO_4 , если смешать равные объемы 0.001 н растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SO_4 ?

4. При растворении 41 г серы в 400 г диэтилового эфира температура кипения повысилась на 0.81°C . Из скольких атомов состоит молекула серы ($K_{\text{эб}}$ для эфира 2.02).

11

1. Какой объем 40 \% -го раствора H_3PO_4 ($\rho = 1.25 \text{ г/см}^3$) надо взять для приготовления 2 л 1 н раствора?

2. Вычислить степень диссоциации и pH в 0.1 н растворе HNO_2 , если $K_{\text{д}} = 5 \cdot 10^{-4}$.

3. К 100 мл насыщенного раствора AgCl добавили 1.7 мг AgNO_3 . Рассчитать концентрацию ионов хлора в растворе, если $\text{PP}_{\text{AgCl}} = 2.0 \cdot 10^{-10}$.

4. В каком количестве молей воды следует растворить 0.02 моль некоторого вещества-неэлектролита для получения раствора, температура кипения которого 100.026°C , если $K_{\text{эб}} \text{ H}_2\text{O} = 0.52$?

12

1. К 300 мл 10 \% -го раствора HCl ($\rho = 1.049 \text{ г/см}^3$) прибавили 300 г воды. Определить массовую долю HCl и молярную концентрацию полученного раствора.

2. Вычислить pH и молярную концентрацию раствора NH_4OH , если $K_{\text{д}} = 1.8 \cdot 10^{-5}$, а степень диссоциации $\alpha = 0.0431$.

3. $\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1.56 \cdot 10^{-10}$ (при 25°C). Во сколько раз уменьшится

концентрация AgCl , если к его насыщенному водному раствору прибавить такое количество KCl , чтобы молярная концентрация последнего равнялась 0.1 ?

4. Вычислить массовую долю сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в растворе, температура кипения которого $100.13\text{ }^\circ\text{C}$, а $K_{эб}\text{ H}_2\text{O} = 0.52$.

13

1. Какой объем 35% -го раствора NaOH ($\rho = 1,38\text{ г/см}^3$) надо взять для приготовления $1\text{ л } 0.5\text{ н}$ раствора?

2. Вычислить молярную концентрацию и pH раствора CH_3COOH , если $K_{\text{д}} = 1.8 \cdot 10^{-5}$, а степень диссоциации $\alpha = 0.95\%$.

3. $\text{PP}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2 \cdot 10^{-9}$. Рассчитать растворимость этой соли в 0.05 М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Во сколько раз эта растворимость будет меньше растворимости в чистой воде?

4. Вводно-спиртовой раствор, содержащий 15% спирта, кристаллизуется при температуре минус $10.26\text{ }^\circ\text{C}$. Найти молярную массу спирта, если плотность раствора 0.97 г/см^3 , $K_{\text{кр}}\text{ H}_2\text{O} = 1.86$.

14

1. К $500\text{ мл } 20\%$ -го раствора NaCl ($\rho = 1.152\text{ г/см}^3$) прибавили 2 л воды. Определить массовую долю полученного раствора.

2. Определить $K_{\text{д}}$ и pH для 0.05 н раствора HNO_2 , если $\alpha = 10\%$.

3. Определить $\text{PP}_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4}$, если в 300 мл насыщенного раствора содержится $2.58 \cdot 10^{-3}\text{ г}$ этой соли.

4. Вычислить температуру замерзания 10% -го раствора глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ в воде, если $K_{\text{кр}}\text{ H}_2\text{O} = 1.86$.

15

1. Для приготовления 25 мл разбавленного раствора H_2SO_4 взяли 5 мл 70% -го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1.622\text{ г/мл}$). Определить молярную концентрацию и нормальность полученного раствора.

2. Вычислить $K_{\text{д}}$ и pH для 0.1 н раствора CH_3COOH , если $\alpha = 1.3\%$.

3. Определить нормальность и молярную концентрацию насыщенного раствора $\text{Co}(\text{OH})_2$. $\text{PP}_{\text{Co}(\text{OH})_2} = 1.6 \cdot 10^{-18}$ (при $18\text{ }^\circ\text{C}$).

4. Раствор, содержащий 5.4 г некоторого вещества-неэлектролита в

200 г воды, кипит при температуре $100.078\text{ }^\circ\text{C}$. Вычислить молекулярную массу растворенного вещества, если $K_{эб\text{ H}_2\text{O}} = 0.52$.

16

1. Вычислить молярную концентрацию и моляльность 4 %-го раствора HCl ($\rho = 1.018\text{ г/см}^3$). Какой объем воды следует прибавить к 1 л этого раствора для получения 2 %-го раствора?

2. Вычислить pH 0.2 н раствора HF , если $K_{\text{д}} = 7.1 \cdot 10^{-4}$.

3. Выпадает ли осадок AgCl , если к 10 мл 0.01 М раствора AgNO_3 прибавить 10 мл 0.01 М раствора NaCl ? $\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1.56 \cdot 10^{-10}$ (при $25\text{ }^\circ\text{C}$).

4. Температура замерзания бензола $5.5\text{ }^\circ\text{C}$, а раствор 6.15 г нитробензола в 400 г бензола замерзает при $t = 4.86\text{ }^\circ\text{C}$. Вычислить молярную массу нитробензола, если $K_{\text{кр}\text{ C}_6\text{H}_6} = 5.12$.

17

1. К 1 л воды прибавили 100 мл раствора H_2SO_4 ($\rho = 1.38\text{ г/см}^3$). Вычислить массовую долю H_2SO_4 и молярную концентрацию исходной кислоты, если получили раствор 3 %-ой концентрации.

2. Определить концентрацию ионов H^+ и OH^- в 0.05 М растворе HNO_2 , если $K_{\text{д}} = 5 \cdot 10^{-4}$.

3. Вычислить, сколько граммов бария было потеряно при промывании осадка BaCrO_4 120 мл воды. При промывании вода насыщалась BaCrO_4 на 50 %. $\text{PP}_{\text{BaCrO}_4} = 1.6 \cdot 10^{-10}$ (при $18\text{ }^\circ\text{C}$).

4. Раствор, приготовленный из 2 кг этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 8 кг H_2O , залили в радиатор автомобиля. Вычислить температуру замерзания раствора, если $K_{\text{кр}\text{ H}_2\text{O}} = 1.86$.

18

1. К 0.5 л 6 %-го раствора HCl ($\rho = 1.03\text{ г/см}^3$) прибавили 1 л воды. Вычислить молярную концентрацию и титр полученного раствора.

2. Вычислить pH в 1 %-м растворе CH_3COOH , если плотность раствора 1.008 г/см^3 , а $K_{\text{д}} = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

3. Сколько граммов иона серебра Ag^+ содержится в 1 л насыщенного раствора Ag_2SO_4 , если $\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 7.7 \cdot 10^{-5}$?

4. Какую массу сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ надо растворить в 100 г воды, чтобы понизить температуру кристаллизации на $1\text{ }^\circ\text{C}$ ($K_{\text{кр}} \text{H}_2\text{O} = 1.86$).

19

1. Какой объем 84 %-го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1.775\text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 1 л 0.1 н раствора.

2. Вычислить концентрацию ионов H^+ в 4 %-м растворе HCl ($\rho = 1.018\text{ г/см}^3$), если $\alpha = 100\%$.

3. Какова разность (в граммах) между количеством серебра, содержащимся в 400 мл насыщенного раствора AgBr ($\text{ПР}_{\text{AgBr}} = 4 \cdot 10^{-13}$), и количеством серебра в 400 мл насыщенного раствора AgCl ($\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1.0 \cdot 10^{-10}$) при $20\text{ }^\circ\text{C}$?

4. При растворении 2.76 г глицерина в 200 г воды температура замерзания понизилась на $0.279\text{ }^\circ\text{C}$. Определить молярную массу глицерина ($K_{\text{кр}} \text{H}_2\text{O} = 1.86$).

20

1. Определите нормальность и молярную концентрацию 43 %-го раствора соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($\rho = 1.25\text{ г/см}^3$).

2. Вычислить pH 0.15 н раствора H_2CO_3 , учитывая диссоциацию первой ступени, если $K_{\text{д1}} = 3 \cdot 10^{-7}$.

3. Растворимость Ag_3PO_4 при $20\text{ }^\circ\text{C}$ равна $2.0 \cdot 10^{-3}$ г/л. Вычислить, $\text{ПР}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4}$ при $20\text{ }^\circ\text{C}$.

4. Раствор, содержащий 2.7 г фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ в 75 г бензола, замерзает при $3.5\text{ }^\circ\text{C}$, тогда как чистый бензол замерзает при $5.5\text{ }^\circ\text{C}$. Вычислить криоскопическую константу бензола.

21

1. К 200 мл 12 %-го раствора KOH ($\rho = 1.1\text{ г/см}^3$) прибавили 500 мл H_2O . Вычислить нормальность и массовую долю KOH полученного раствора.

2. Определите молярную концентрацию раствора NH_4OH , если $\text{pH} = 11$, а $K_{\text{д}} = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

3. Произведение растворимости CaC_2O_4 равно $2 \cdot 10^{-9}$. Какой объем потребуется воды для растворения 1 г этой соли?

4. Раствор, содержащий 200 г этилового спирта C_2H_5OH в 800 г воды, замерзает при температуре минус $10.1^\circ C$. Вычислить криоскопическую константу H_2O .

22

1. Определите нормальность и титр 18 %-го раствора Na_2CO_3 ($\rho = 1.19 \text{ г/см}^3$).

2. Вычислить pH 0.01 н раствора HCN , если $K_d = 7 \cdot 10^{-10}$.

3. Растворимость CaC_2O_4 при $18^\circ C$ равна $4.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислить $PP_{CaC_2O_4}$ при указанной температуре.

4. Нафталин плавится при $80.1^\circ C$. При растворении 0.1106 г антралиновой кислоты в 20 г нафталина точка плавления понижается на $0.278^\circ C$. Вычислить значение криоскопической константы. Молярная масса кислоты 137.12 г/моль.

23

1. К 200 мл 18 %-го раствора Na_2CO_3 ($\rho = 1.19 \text{ г/см}^3$) прибавили 500 мл H_2O . Определить титр и нормальность полученного раствора.

2. Водородный показатель 0.1 н раствора сероводородной кислоты (H_2S) равен 4.03. Учитывая диссоциацию по первой ступени, вычислить K_{d1} .

3. Определите массу ионов I^- , содержащихся в 1 мл насыщенного раствора PbI_2 , если при $25^\circ C$ $PP_{PbI_2} = 8.7 \cdot 10^{-9}$?

4. Вычислить массовую долю глицерина $C_3H_8O_3$ в воде, температура замерзания которого равна минус $2.25^\circ C$, а $K_{кр} H_2O = 1.86$.

24

1. Какой объем 10 %-го раствора HBr ($\rho = 1.073 \text{ г/см}^3$) надо взять для приготовления 1 л 1 н раствора?

2. Вычислить pH и степень диссоциации 0.1 н раствора NH_4OH , если $K_d = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

3. Произведения растворимости при $25^\circ C$ $PbSO_4$ и $MgCO_3$ составляют $PP_{PbSO_4} = 1.8 \cdot 10^{-8}$, $PP_{MgCO_3} = 1.0 \cdot 10^{-5}$. Определить массовую концентрацию ионов Pb^{2+} и Mg^{2+} (в граммах на литр) в насыщенном растворе.

4. Вычислить температуру замерзания 7 %-го раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ в воде, если $K_{кр} H_2O = 1.86$.

25

1. Какой объем 0.01 н раствора $AgNO_3$ потребуется для реакции обмена с 10 мл 6 %-го раствора HCl ($\rho = 1.03 \text{ г/см}^3$).

2. Определить рН 0.1 М раствора $H_2C_2O_4$ (щавелевой кислоты), учитывая диссоциацию по первой ступени, если $K_{д1} = 3.5 \cdot 10^{-2}$.

3. Для насыщения 200 мл воды требуется 0.71 мг $BaCrO_4$ при 25 °С. Рассчитать PP_{BaCrO_4} при указанной температуре.

4. Вычислить температуру замерзания водного раствора мочевины $CO(NH_2)_2$, в котором на 100 моль воды приходится 1 моль мочевины, а $K_{кр} H_2O = 1.86$.

26

1. В 50 мл раствора хлорида кальция ($\rho = 1.015 \text{ г/см}^3$) содержится 1.02 г хлорида кальция. Найти массовую долю, молярную концентрацию KCl и моляльность раствора.

2. Вычислить рН в 0.1 М растворе HNO_2 , если $K_d = 5 \cdot 10^{-4}$.

3. Определить массу серебра, содержащегося в 500 мл насыщенного раствора $AgCl$? $PP_{AgCl} = 1 \cdot 10^{-10}$.

4. Вычислить температуру кипения раствора, содержащего 200 г сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 1500 г воды, если $K_{эб} = 0.52$.

27

1. Какую массу 15 %-го раствора можно приготовить из 50 г 40 %-го раствора и 2 %-го раствора?

2. Вычислить степень диссоциации α и рН в 0.25 М растворе H_2O_2 , если $K_{д1} = 2 \cdot 10^{-12}$.

3. Выпадет ли осадок $AgCl$, если к 5 мл 0.01 М раствора $AgNO_3$ прибавить 10 мл 0.02 М раствора HCl ? $PP_{AgCl} = 1.56 \cdot 10^{-10}$ (при 25 °С).

4. Вычислить температуру замерзания 40 %-го водного раствора этанола C_2H_5OH , если $K_{кр} H_2O = 1.86$.

54

28

1. Чему равны нормальность и молярная концентрация 10.4 %-го раствора КОН ($\rho = 1.08 \text{ г/см}^3$)?

2. Определить молярную концентрацию раствора муравьиной кислоты НСООН, если его $\text{pH} = 3$, а $K_{\text{д}} = 2.1 \cdot 10^{-4}$.

3. В каком объеме насыщенного раствора Ag_3PO_4 содержится 0.003 г ионов серебра. Произведение растворимости Ag_3PO_4 составляет $1.8 \cdot 10^{-18}$.

4. При растворении 0.2 моль AgNO_3 в 1.7 л воды получается раствор, температура кипения которого $100.098 \text{ }^\circ\text{C}$. Вычислить степень диссоциации соли.

29

1. Какой объем 0.1 н раствора AgNO_3 необходим для обменной реакции с 0.5 л 0.3 н раствора AlCl_3 ?

2. Вычислить pH 0.1 н раствора HCN , к 1 л которого добавлено 0.1 моль KCN , диссоциирующего при этом на 90 %. Константа диссоциации HCN равна $7.2 \cdot 10^{-10}$.

3. Произведение растворимости FeS при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ равно $3.7 \cdot 10^{-19}$. Вычислить растворимость FeS при указанной температуре и концентрации каждого из ионов.

4. Степень диссоциации соли в растворе, полученном из 8.5 г AgNO_3 и 425 г воды, составляет 0.6. Вычислить температуру замерзания раствора.

30

1. Определить объем 27 %-го раствора КОН ($\rho = 1.25 \text{ г/см}^3$), который необходимо прибавить к избытку хлорида аммония, чтобы при $17 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ получить 38 л аммиака?

2. Вычислить pH 0.05 %-го раствора NaOH . Плотность раствора и степень диссоциации NaOH считать равными.

3. Произведение растворимости Sb_2S_3 составляет $3 \cdot 10^{-27}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Вычислить растворимость и концентрацию каждого из ионов.

4. Раствор сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в воде показывает повышение температуры кипения на $0.312 \text{ }^\circ\text{C}$. Вычислить величину понижения температуры замерзания этого же раствора. $K_{\text{эб}} \text{H}_2\text{O} = 0.52$; $K_{\text{кр}} \text{H}_2\text{O} = 1.86$.

5. Электрохимия

5.1. Основные формулы для расчетов

Работа, производимая гальваническим элементом, определяется выражением

$$A = nFE,$$

где n – заряд иона металла;

F – постоянная Фарадея, числовое значение равно $9.65 \cdot 10^4$ Кл/моль или 26.81 А·ч;

E – ЭДС гальванического элемента, В.

Изменение свободной энергии ΔG_T^0 связано с ЭДС соотношением

$$\Delta G_T^0 = -A = -nFE. \quad (5.1)$$

Изменение энтропии реакции, протекающей в гальваническом элементе,

$$\Delta S_T = nF \frac{dE}{dT}, \quad (5.2)$$

где $\frac{dE}{dT}$ – температурный коэффициент ЭДС, В/К.

Изменение энтальпии при работе гальванического элемента

$$\Delta H_T = \Delta G_T + TnF \frac{dE}{dT}. \quad (5.3)$$

ЭДС гальванического элемента определяется как разность электродных потенциалов

$$E = \varphi_+ - \varphi_-, \quad (5.4)$$

где φ_+ и φ_- – электронные потенциалы, соответственно, положительного и отрицательного электродов, В.

Зависимость электродных потенциалов от концентрации электролита

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}], \quad (5.5)$$

где φ^0 – стандартный электродный потенциал, В;

$[\text{Me}^{n+}]$ – концентрация ионов металла в электролите, моль/л.

Зависимость ЭДС от концентрации электролита

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Me}_1^{n+}]}{[\text{Me}_2^{n+}]},$$

где $[\text{Me}_1^{n+}]$ – концентрация ионов металла, имеющего более электроотрицательное значение потенциала, моль/л;

$[\text{Me}_2^{n+}]$ – концентрация ионов металла положительного электрода гальванического элемента, моль/л.

Потенциал водородного электрода

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}},$$

где p_{H_2} – парциальное давление водорода, атм.

При $p_{\text{H}_2} = 1$ атм $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.059$ рН.

Потенциал кислородного электрода

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + \frac{0.059}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{[\text{OH}^-]^4},$$

где p_{O_2} – парциальное давление кислорода, атм.

ЭДС концентрационного гальванического элемента

$$E = \frac{0.059}{n} \lg \frac{c_2}{c_1},$$

где c_1 – концентрация электролита отрицательного электрода, моль/л;

c_2 – концентрация электролита положительного электрода, моль/л.

Окислительно-восстановительные электродные потенциалы

$$\varphi_{\text{о/в}} = \varphi_{\text{о/в}}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{окисл}]}{[\text{восст}]},$$

где [окисл] – концентрация окисленной формы вещества в растворе, моль/л;

[восст] – концентрация восстановленной формы вещества в растворе, моль/л.

Закон Фарадея:

$$m_{\text{расч}} = k \cdot Q,$$

где $m_{\text{расч}}$ – масса вещества, выделенного на электроде, г;

k – электрохимический эквивалент, г/(А·ч);

Q – количество электричества, прошедшего через раствор, А·ч,

или

$$m_{\text{расч}} = \frac{M_{\text{eq}} \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{A_{\text{r}} \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F}. \quad (5.6)$$

Здесь M_{eq} – эквивалентная масса металла;

A_{r} – атомная масса металла;

n – валентность металла;

I – сила тока, проходящего через раствор, А;

τ – время электролиза, ч.

Выход по току, %:

$$\eta = \frac{m_{\text{факт}}}{m_{\text{расч}}} \cdot 100, \quad (5.7)$$

где $m_{\text{факт}}$ – масса металла, фактически выделившегося на катоде, г.

5.2. Примеры типовых расчетов

Пример 5.1. Определить массу выделившихся на электродах веществ при электролизе раствора сульфата кадмия CdSO_4 в течение 3 ч током силой 2.5 А. Выход по току на катоде 76 %. Написать электродные процессы, протекающие на электродах при электролизе с угольным анодом.

Решение. На электродах протекают следующие реакции:

на катоде: $\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$;

на аноде: $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$.

Масса выделившегося на катоде кадмия с учетом выхода по току определяется по формулам (5.6) и (5.7):

$$m_{\text{Cd}} = \frac{M_{\text{eq}} \cdot I \cdot \tau}{F} \cdot \eta = \frac{56.2 \cdot 3.0 \cdot 2.5 \cdot 0.75}{26.8} = 11.8 \text{ г.}$$

Масса выделившегося на аноде кислорода определяется по тем же формулам:

$$m_{\text{O}_2} = \frac{3 \cdot 2.5 \cdot 3}{26.8} = 2.24 \text{ г.}$$

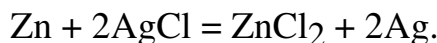
Пример 5.2. Написать уравнение реакции, протекающей при работе гальванического элемента:



Вычислить ЭДС, ΔG_{298} , ΔS_{298} и ΔH_{298} этой реакции при $[\text{Zn}^{2+}] = 0.096$ моль/л и $[\text{Cl}^-] = 1.0$ моль/л.

Температурный коэффициент $\frac{dE}{dT} = -4.02 \cdot 10^{-4}$ В/К. Стандартный электродный потенциал $\varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^0 = 0.222$ В.

Решение. В гальваническом элементе протекает реакция



Потенциалы электродов определяем по формуле (5.5):

$$\varphi_- = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg[\text{Zn}^{2+}] = -0.763 + \frac{0.059}{2} \lg 0.096 = -0.793 \text{ В};$$

$$\varphi_+ = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^0 + \frac{0.059}{n} \lg[\text{Cl}^-] = 0.222 \text{ В.}$$

Стандартные потенциалы приведены в прил. 2.

Значения ЭДС, ΔG_{298} , ΔS_{298} и ΔH_{298} находим по формулам (5.4), (5.1), (5.2) и (5.3) соответственно:

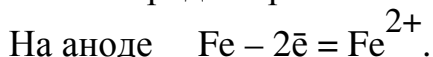
$$\begin{aligned} E &= \varphi_+ - \varphi_- = 0.222 - (-0.793) = 1.015 \text{ В}; \\ \Delta G_{298} &= 2.96500 \cdot 1.015 = -195.9 \text{ кДж}; \\ \Delta S_{298} &= 2 \cdot 96500 \cdot (-4.02 \cdot 10^{-4}) = -77.6 \text{ Дж/К}; \\ \Delta H_{298} &= -195.5 + 298 \cdot (-77.6) \cdot 10^{-3} = -219 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Пример 5.3. Находящиеся в контакте медь и железо помещены в водный раствор щелочи. Какие процессы протекают на электродах при коррозии?

Решение. Сравнивая стандартные электродные потенциалы меди и железа, видим, что коррозии должно подвергаться железо, потенциал которого более электроотрицателен:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.34 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0.44 \text{ В}.$$

На электродах протекают следующие реакции:



5.3. Варианты заданий для самостоятельной работы

1

1. Определить тепловой эффект ΔH_{298} и изменение энтропии ΔS_{298} процесса, идущего в гальваническом элементе $\text{Pb}|\text{PbCl}_2||\text{AgNO}_3|\text{Ag}$ при $[\text{Pb}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $[\text{Ag}^+] = 10^{-8}$ моль/л и $\frac{dE}{dT} = -1.86 \cdot 10^{-4}$ В/К.

Написать процесс идущий в этом элементе.

2. Написать процессы, протекающие при электрохимической коррозии железа, покрытого кадмием. Среда слабощелочная.

3. Определить потенциал водородного электрода в нейтральной и щелочной ($\text{pH} = 14$) средах в стандартных условиях.

2

1. При электролизе водного раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, проводимом током 3 А, выделилось 35 г металла. В течение того же времени велся электролиз водного раствора ZnCl_2 током 2 А. Найти массу выделившегося цинка. Написать электродные процессы, протекающие при электролизе этих солей. Аноды растворимые.

2. Найти потенциал водородного электрода в 0.1 М растворе H_2SO_4 при $T = 298 \text{ К}$ и $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$.

3. Будет ли растворяться металлическое олово в 1 М растворе HCl ? Что

при этом получится: SnCl_2 или SnCl_4 ? Ответ обосновать расчетом ($\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0.18 \text{ В}$).

3

1. Электролизу током 3 А в течение 90 мин подвергался 1 л 0.5 н раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Определить концентрацию ионов меди в растворе, принимая выход по току равным 100 %. Указать электродные процессы. Анод угольный.

2. Вычислить ЭДС гальванического элемента



при $T = 298 \text{ К}$ и при концентрации электролитов: $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 0.1 \text{ М}$ ($\alpha = 0.4$); $[\text{AgCl}] = 0.03 \text{ М}$ ($\alpha = 0.7$), α – степень диссоциации.

3. Определить потенциал водородного электрода в щелочной ($\text{pH} = 14$) среде, если парциальное давление водорода в воздухе равно $5 \cdot 10^{-7}$ атм.

4

1. Для медно-цинкового гальванического элемента, в котором концентрации ионов равны: $[\text{Cu}^{2+}] = 0.2$ моль/л; $[\text{Zn}^{2+}] = 0.001$ моль/л, при $T = 298 \text{ К}$ определить ЭДС элемента, изменение свободной энергии Гиббса ΔG_{298} и работу, которую может совершить этот элемент. Написать реакцию, идущую в этом элементе.

2. Найти массу веществ, выделившихся на электродах при электролизе раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, проводимом в течение 2 ч током 3 А. Выход по току на катоде 80 %. Написать электродные процессы, проходящие при электролизе этой соли. Анод угольный.

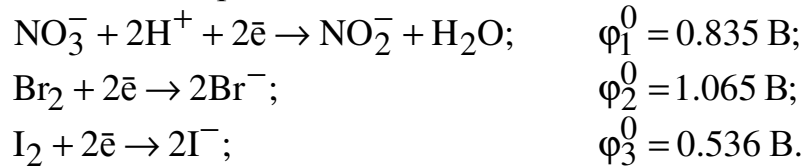
3. Чему равен потенциал водородного электрода в нейтральной среде при давлении H_2 , равном его парциальному давлению в воздухе ($p_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ атм)?

5

1. При электролизе 500 мл раствора CuCl_2 вся медь из раствора была выделена в течение 2.5 ч при токе 2 А. Определить исходную концентрацию раствора. Считать выход по току равным 100 %. Написать электродные процессы. Анод нерастворимый.

2. Рассчитать при $T = 298 \text{ К}$ и $\text{pH} = 4$ потенциал окислительно-восстановительного электрода $\text{Pt}|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}, \text{H}^+$, если $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0.01$ моль/л, а $[\text{Cr}^{3+}] = 0.2$ моль/л. Написать процесс, идущий на электроде.

3. Возможно ли окисление азотистой кислоты свободным бромом или йодом? Ответ обосновать расчетом.

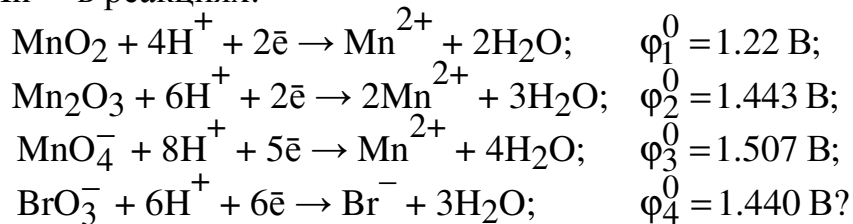


6

1. Ток последовательно проходит через электролизеры, содержащие растворы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CdSO_4 и SnCl_2 (выходы по току 100 %). Чему равны массы металлов, выделяющихся на катодах, и объемы газов, выделяющихся на анодах, если в первом электролизере выделилось 12 г свинца? Электролиз проводился при $T = 298 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$. Написать электродные процессы, протекающие при электролизе этих солей. Аноды нерастворимые.

2. Написать процессы, идущие при электрохимической коррозии изделий из никелированного железа в воде.

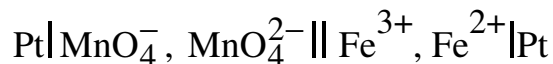
3. В кислой среде происходит окисление Mn^{2+} броматом натрия, который восстанавливается до Br^- . Каков наиболее вероятный продукт окисления Mn^{2+} в реакциях:



7

1. Найти массы веществ, выделившихся на электродах при электролизе водного раствора CdSO_4 в течение 30 мин током 4 А. Выход по току составляет 90 %. Написать электродные процессы с нерастворимым анодом.

2. При каком соотношении концентраций ионов $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{MnO}_4^-]$ и $[\text{MnO}_4^{2-}]$ в электрохимическом элементе



при $T = 298 \text{ К}$ установится равновесие ($E = 0 \text{ В}$)? Написать процесс, определяющий работу данного элемента.

3. Вычислить константу равновесия реакции окисления ионов йода ионами трехвалентного железа при $T = 298 \text{ К}$. О чем говорит значение полученной константы равновесия?

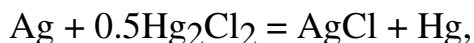
8

1. Изделие размерами $30 \times 10 \text{ см}$ надо покрыть с двух сторон слоем никеля толщиной 0.05 мм. Плотность никеля равна 8.9 г/см³? При каком токе нужно вести электролиз, чтобы провести его за 4 ч? Выход по току 95 %.

Написать электродные процессы при электролизе водного раствора NiSO_4 . Анод никелевый.

2. Потенциал хромового электрода в растворе его соли при $T = 298 \text{ K}$ равен 0.8 В . Определить концентрацию ионов Cr^{3+} .

3. ЭДС элемента, в котором протекает реакция



равна 0.0456 В при $T = 298 \text{ K}$ и 0.0439 при $T = 293 \text{ K}$. Определить изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии.

9

1. При электролизе водного раствора NiSO_4 (время электролиза 1 ч) на катоде выделилось 1.2 г металла. Выход по току 95% . Определить ток в цепи и массу вещества, выделившегося при этом на аноде. Написать электродные процессы. Анод нерастворимый.

2. Вычислить ЭДС концентрационного элемента, состоящего из медных электродов, опущенных в 0.001 и 2 М растворы CuSO_4 ($T = 298 \text{ K}$). Написать процессы, идущие в этом элементе.

3. Чему равен потенциал водородного электрода в кислой ($\text{pH} = 0$) среде, если парциальное давление водорода в воздухе равно $5 \cdot 10^{-7} \text{ атм}$?

10

1. В гальваническом элементе



при $T = 298 \text{ K}$ ЭДС элемента равна 0.5 В . Концентрация раствора NiSO_4 равна 0.35 М . Найти концентрацию раствора ZnSO_4 . Написать электродные процессы.

2. При электролизе водного раствора KNO_3 на аноде выделилось 450 мл газа. Газ измерен при $T = 290 \text{ K}$ и $p = 1 \text{ атм}$. Найти массу вещества, выделившегося при этом на катоде. Написать электродные процессы. Анод платиновый.

3. Какое соединение CrCl_2 или CrCl_3 будет получаться при растворении металлического хрома в 1 М растворе HCl ?

11

1. Электролиз 0.5 л 20% -го раствора NaCl (плотность 1.15 г/мл) проводился в течение 3 ч при токе 2 А . Найти конечную концентрацию NaCl и массу вещества, выделившегося на катоде. Выход по току 90% . Написать электродные процессы.

2. Написать процессы, протекающие при коррозии контактирующей в воде пары металлов Au/Cu.

3. Чему равен потенциал кислородного электрода в стандартных условиях в нейтральной, кислой (pH = 0) и щелочной (pH = 14) средах?

12

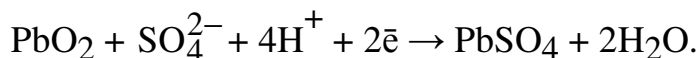
1. Определить атомную массу металла, если при электролизе водного раствора его соли за 2 ч на катоде выделилось 15.45 г этого металла (выход по току 100 %). Ток 2 А, металл двухвалентен. Указать электродные процессы, идущие при электролизе азотно-кислой соли этого металла. Найти массу продукта, выделившегося на аноде при электролизе. Анод нерастворимый.

2. Определить изменение внутренней энергии ΔU_{298} энтропии ΔS_{298} при работе гальванического элемента



при $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1$ моль/л и $\frac{dE}{dT} = -4.3 \cdot 10^{-4}$ В/К. Написать процесс, протекающий при работе элемента.

3. На положительном электроде свинцового аккумулятора при разряде протекает реакция



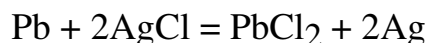
На сколько изменилась масса положительного электрода, если аккумулятор разряжали током 200 А в течение 5 с?

13

1. Определить выход по току, если в процессе электролиза водного раствора соли CdSO_4 при токе 4 А за 2 ч на катоде выделилось 14.2 г металла. Написать электродные процессы, идущие при электролизе этой соли. Анод графитовый.

2. При какой концентрации ионов $[\text{Pb}^{2+}]$ потенциал свинцового электрода при $T = 298$ К станет равным стандартному потенциалу оловянного электрода?

3. Тепловой эффект ΔH реакции



равен 105.1 кДж. ЭДС элемента, работающего за счет этой реакции, равна 0.4901 В при 298 К. Вычислить ЭДС элемента при 293 К.

14

1. Пластину размерами 20×10 см с двух сторон надо покрыть электролитическим слоем цинка. Толщина покрытия 0.1 мм. Сколько времени нужно вести электролиз при токе 10 А, если выход по току 100 %.

Плотность цинка равна 7.1 г/см^3 . Написать электродные процессы, идущие при электролизе водного раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Анод цинковый.

2. Вычислить потенциал водородного электрода в 0.01 М растворе КОН при $T = 287 \text{ К}$ и $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм.}$

3. Раствор, содержащий по 0.1 моль CdSO_4 и ZnSO_4 подвергается электролизу; сколько кадмия может быть высажено на катоде (выход по току 100%), прежде чем начнется выделение цинка?

15

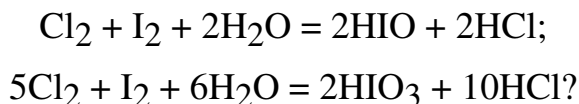
1. Найти массу веществ, выделившихся на электродах при электролизе раствора CdSO_4 . Электролиз проводился в течение 1 ч при токе 1 А . Выход по току равен 90% . Написать электродные процессы с угольным анодом.

2. Найти изменение свободной энергии Гиббса ΔG_{298} и работу, которую может совершать гальванический элемент



при $T = 298 \text{ К}$ и концентрации электролитов: $[\text{ZnSO}_4] = 0.1 \text{ М}$ и $[\text{NiSO}_4] = 0.05 \text{ М}$. Написать электродные процессы, идущие в гальваническом элементе.

3. По какой из приведенных реакций йод будет окисляться свободным хлором в водном растворе:



Определить константу равновесия K_p этой реакции.

16

1. Электролиз 1 л 0.1 н. раствора AgNO_3 проводился в течение 2 ч при токе 0.4 А . Определить массу серебра, оставшегося в растворе, и объем газа, выделившегося на аноде (н. у.). Выход по току на катоде составляет 90% , на аноде 100% . Написать электродные процессы, протекающие при электролизе этой соли. Анод нерастворимый.

2. Вычислить ЭДС гальванического элемента, составленного из электродов: $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$ при $[\text{Zn}^{2+}] = 0.27 \text{ моль/л}$ и $\text{Ni}|\text{NiSO}_4$ при $[\text{Ni}^{2+}] = 0.1 \text{ моль/л}$ ($T = 296 \text{ К}$). Написать процесс, протекающий в элементе.

3. Что будет получаться при растворении железа в 1 М растворе HCl (FeCl_2 или FeCl_3)? Ответ обосновать расчетом.

64

17

1. При пропускании электрического тока через электролизер, содержащий 1 л раствора SnCl_2 , на аноде выделилось 1.5 л газа (н.у.) (выход по току 100 %). После электролиза нормальность раствора равна 1.2 моль/л. Найти первоначальную концентрацию раствора. Написать электродные процессы, идущие при электролизе. Анод угольный.

2. Написать процессы, протекающие при электрохимической коррозии в воде пары металлов Al/Ni.

3. Чему равен потенциал кислородного электрода в щелочной (pH 14) среде в атмосферных условиях $p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм?

18

1. Для полного выделения цинка на 1 л раствора ZnSO_4 электролиз раствора проводился в течение 2.5 ч током 2 А. Найти исходную концентрацию раствора и массу вещества, выделившегося на аноде. Выход по току равен 95 %. Написать электродные процессы, протекающие при электролизе раствора этой соли. Анод угольный.

2. Написать процессы, протекающие при электрохимической коррозии пары металлов Zn/Sn в воде.

3. Вычислить изменение максимальной работы в гальваническом элементе при повышении температуры от 293 до 298 К, если $n = 2$, $E_{293} = 0.023$ В и $E_{298} = 0.019$ В.

19

1. После электролиза 200 мл 40 %-го раствора HCl ($\rho = 1.20$ г/мл) в течение 40 ч нормальность кислоты стала 12 моль/л. Найти силу тока, прошедшего через электролит. Написать электродные процессы, идущие при электролизе этого раствора. Электроды платиновые.

2. Написать процессы, идущие при электрохимической коррозии меди, покрытой серебром, в слабощелочной среде.

3. Сколько времени необходимо пропускать ток силой 1.5 А, чтобы выделить из раствора NaOH 1 л сухого гремучего газа при 0°C и $p = 1000$ кПа?

20

1. Найти массу продуктов, выделившихся на электродах при электролизе водного раствора KOH в течение 1 ч при токе 2 А. Выход по току 90 %. Написать электродные процессы. Анод платиновый.

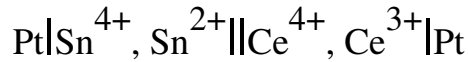
2. Вычислить электродный потенциал олова в 2 н растворе SnSO_4 ($\alpha = 0.6$) при $T = 298$ К.

3. Стандартные ЭДС гальванических элементов Pt, $\text{H}_2|\text{KOH}$, $\text{H}_2\text{O}|\text{O}_2$, Pt

и $\text{Pt}, \text{H}_2|\text{KOH}, \text{H}_2\text{O}|\text{Ag}_2\text{O}, \text{Ag}$ равны 1.299 и 1.180 В соответственно. Вычислить ΔG при окислении серебра по реакции $4\text{Ag} + \text{O}_2 = 2\text{Ag}_2\text{O}$.

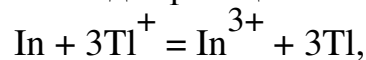
21

1. Найти ЭДС элемента



при $T = 298 \text{ K}$ и при концентрациях: $[\text{Sn}^{4+}] = 0.1 \text{ моль/л}$, $[\text{Sn}^{2+}] = 0.01 \text{ моль/л}$, $[\text{Ce}^{4+}] = 0.05 \text{ моль/л}$, $[\text{Ce}^{3+}] = 0.01 \text{ моль/л}$. Написать процесс, определяющий работу данного элемента.

2. В каком направлении пойдет реакция



если концентрации в растворе: $[\text{In}^{3+}] = 1 \text{ моль/л}$, $[\text{Tl}^+] = 10^{-3} \text{ моль/л}$.

3. Сколько времени необходимо для полного окисления манганата калия (K_2MnO_4), содержащегося в 200 мл раствора концентрацией 1 моль/л, до перманганата (KMnO_4), если через раствор пропускать ток силой 2 А?

22

1. При электролизе водного раствора KNO_3 на аноде выделилось 450 мл газа. Газ измерен при $T = 290 \text{ K}$ и $p = 1 \text{ атм}$. Найти массу вещества, выделившегося при этом на катоде. Написать электродные процессы. Анод платиновый.

2. Указать процессы, протекающие при электрохимической коррозии железа, покрытого свинцом. Среда слабокислая.

3. Чему равен потенциал кислородного электрода в нейтральной среде в атмосферных условиях ($p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ атм}$)?

23

1. Для серебряно-никелевого электрохимического элемента, в котором концентрации электролитов составляют: $[\text{AgNO}_3] = 0.01 \text{ M}$, $[\text{NiSO}_4] = 0.1 \text{ M}$ при $T = 298 \text{ K}$, определить ЭДС элемента, изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG_{298} и работу, которую может совершать этот элемент. Написать электродные процессы.

2. В 500 мл воды растворили 56.4 г кристаллогидрата сульфата меди (CuSO_4), содержащего 7 % примесей. Сколько этого раствора надо добавить в гальваническую ванну для пополнения израсходованной меди, если электролиз проводили 3 ч при токе 1.5 А (выход по току 100 %)? Написать электродные процессы, идущие при электролизе этой соли. Анод нерастворимый.

3. Какое соединение золота (AuCl или AuCl_3) образуется при его анодном растворении в соляной кислоте? Ответ обосновать.

24

1. При электролизе 2 М раствора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ весь металл выделился в течение 10 ч. Ток в цепи был 10 А. Электролиз такого же объема 0.4 н раствора CuSO_4 проводился при силе тока 2 А (выход по току 100 %). Сколько времени потребуется для выделения всего металла из раствора CuSO_4 ? Написать электродные процессы, протекающие при электролизе водных растворов $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и CuSO_4 . Аноды нерастворимые.

2. Написать процессы, протекающие при электрохимической коррозии пары металлов Cd/Cr в воде.

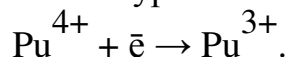
3. Чему равен потенциал кислородного электрода в кислой ($\text{pH} = 0$) среде в атмосферных условиях ($p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм)?

25

1. Определить атомную массу выделившегося двухвалентного металла, если масса катода при электролизе раствора соли данного металла увеличилась на 0.443 г. Электролиз проводился в течение 1 ч током 0.2 А. Написать электродные процессы, протекающие при электролизе азотно-кислой соли этого металла. Анод растворимый.

2. Определить потенциал окислительно-восстановительного электрода $\text{Pt}|\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+$ при $T = 298$ К, $\text{pH} = 3$ и концентрации ионов: $[\text{MnO}_4^-] = 0.1$ моль/л, $[\text{Mn}^{2+}] = 0.3$ моль/л. Написать электродный процесс.

3. Определение плутония-238 в урановом топливе основано на реакции

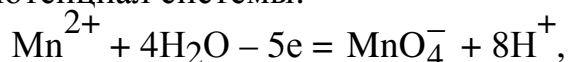


При анализе 4 г навески через раствор прошло 2.423 Кл электричества. Каково процентное содержание плутония в урановом топливе?

26

1. Ток силой в 5 А проходил в течение 1 ч через разбавленный раствор H_2SO_4 . Вычислить массу разложившейся воды и объемы H_2 и O_2 , выделившихся на электродах (0°C и 101.3 кПа).

2. Вычислить потенциал системы:



если отношение концентраций $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 5$, а $\text{pH} = 1$.

3. Написать процессы, протекающие при электрохимической коррозии железа, покрытого кадмием. Среда кислая.

67

27

1. При электролизе CuSO_4 на аноде выделилось 350 мл кислорода при 0°C и 101.3 кПа. Сколько граммов меди выделилось на катоде?

2. Вычислить электродный потенциал цинка в растворе ZnCl_2 , в котором концентрация ионов Zn^{2+} составляет $7 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

3. Написать процессы, протекающие при коррозии контактирующей пары металлов Au/Ag в воде.

28

1. При какой силе тока можно в течение 15 мин выделить всю медь из 120 мл 0.2 н раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

2. Вычислить потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ при следующих концентрациях $[\text{Fe}^{3+}] = 0.1$ моль/л, а $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

3. Написать процессы, идущие при электрохимической коррозии в слабощелочной среде меди, покрытой золотом.

29

1. При какой силе тока можно из водного раствора NaOH выделить 6 л кислорода в течение 3 ч? Газ измерен при 17°C и 98 кПа.

2. При какой концентрации ионов $[\text{Ag}^+]$ моль/л потенциал серебряного электрода составит 95 % от значения его стандартного электродного потенциала?

3. Написать процессы, идущие при электрохимической коррозии в слабокислой среде железа, покрытого цинком.

30

1. Какое время потребуется для выделения всей меди из 40 мл 0.25 н раствора CuSO_4 ? Сила тока 1.93 А.

2. Вычислить ЭДС серебряно-цинкового гальванического элемента, если образующие его электроды погружены в растворы с концентрацией катиона 0.01 моль/л.

3. Написать процессы, идущие при электрохимической коррозии в слабощелочном водном растворе контактирующей пары металлов Fe/Ni .

Список литературы

Харин А. Н., Катаева Н. А., Харина А. Т. Курс химии. – М.: Высш. шк., 1984.
Глинка Л. Н. Задачи и упражнения по общей химии. Л.: Химия, 1986.

1. Термодинамические величины для простых веществ и соединений

№ п/п	Вещество	ΔH_f^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $c_p^0 = a + bT$		c_p^0 , Дж/(моль·К)	Температурный интервал, К
				a	$b \cdot 10^3$		
Простые вещества							
1	Ag _(ТВ)	0	42.69	23.97	5.28	25.48	273–1234
2	Bi _(ТВ)	0	56.9	18.79	22.59	25.52	298–544
3	C _(графит)	0	5.74	17.15	4.27	8.53	298–2300
4	Cl _{2(Г)}	0	223.0	36.69	1.05	38.84	273–1500
5	Fe _(ТВ)	0	27.15	19.25	21.0	25.23	298–700
6	H _{2(Г)}	0	130.6	27.28	3.26	28.83	298–3000
7	I _{2(ТВ)}	0	116.73	40.12	49.79	54.44	298–387
8	Mg _(ТВ)	0	32.55	22.3	10.64	24.8	298–923
9	N _{2(Г)}	0	191.5	27.87	4.27	29.10	298–2500
10	O _{2(Г)}	0	205.03	31.46	3.39	29.36	298–3000
11	S _(ромб)	0	31.88	14.98	26.11	22.60	273–368
12	S _{2(Г)}	129.1	227.7	36.11	1.09	32.47	273–3000
Неорганические соединения							
13	AgCl _(ТВ)	–126.8	96.07	62.26	4.18	50.78	273–725
14	Al ₂ O _{3(ТВ)}	–1675	50.94	114.56	12.89	79.0	298–1800
15	Al ₂ (SO ₄) _{3(ТВ)}	–3434	239.2	366.3	62.6	259.3	298–1100
16	Bi ₂ O _{3(ТВ)}	–578.0	151.2	103.51	33.47	113.5	298–800
17	CO _(Г)	–110.5	197.4	28.41	4.10	29.15	298–2500
18	CO _{2(Г)}	–393.51	213.6	44.14	9.04	37.13	298–2500
19	CaCO _{3(ТВ)}	–1206	92.9	104.5	21.92	81.85	298–1200
20	CaO _(ТВ)	–635.1	39.7	49.63	4.52	43.80	298–1800
21	FeO _(ТВ)	–263.68	58.79	52.80	6.24	48.12	298–1600
22	Fe ₂ O _{3(ТВ)}	–812.32	89.96	97.74	72.13	103.7	298–1000
23	Fe ₃ O _{4(ТВ)}	–1117.46	151.46	167.03	78.91	143.4	298–990
24	HCl _(Г)	–92.30	186.70	26.53	4.60	29.16	298–2000
25	HI _(Г)	–25.94	206.3	26.32	5.94	29.16	298–1000
26	H ₂ S _(Г)	–20.15	205.64	29.37	15.40	33.93	298–1800
27	H ₂ O _(Г)	–241.84	188.74	30.00	10.71	33.56	298–2500
28	H ₂ O _(Ж)	–285.84	69.96	–	–	75.31	298–373

№ п/п	Вещество	ΔH_f^0 кДж/моль	ΔS_{298}^0 Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $c_p^0 = a + bT$		c_p^0 , Дж/(моль·К)	Температурный интервал, К
				a	$b \cdot 10^3$		
29	MgCl _{2(ТВ)}	-641.83	89.54	79.08	5.94	71.03	298–900
30	MgO _(ТВ)	-601.24	26.94	42.59	7.28	37.41	298–1100
31	NH _{3(Г)}	-46.19	192.50	29.30	25.48	35.65	298–1800
32	NO _(Г)	90.37	210.62	29.58	3.85	29.83	298–2500
33	NO _{2(Г)}	33.89	240.45	42.93	8.54	37.11	298–2000
34	N ₂ O _{4(Г)}	9.37	304.3	83.89	39.75	78.99	298–1000
35	NaCl _(ТВ)	-410.9	72.36	45.94	16.32	50.79	298–1073
36	NaOH _(ТВ)	-426.6	64.18	7.34	125.0	59.66	298–566
37	Na ₂ CO _{3(ТВ)}	-1129	146.0	70.63	135.6	110.0	298–723
38	SO _{2(Г)}	-296.9	248.1	42.55	12.55	39.87	298–1800
39	SO _{3(Г)}	-395.2	256.23	57.32	26.89	50.63	298–1200
40	TiO _{2(ТВ)}	-943.9	50.23	71.71	4.1	56.44	298–1800
41	TiCl _{4(Г)}	-759.8	352	106.5	1.0	95.69	298–2000
Органические вещества							
42	CH _{4(Г)} метан	-74.85	186.19	17.45	60.46	35.79	298–1500
43	C ₂ H _{4(Г)} этилен	52.28	219.4	4.19	154.6	43.63	298–1500
44	C ₆ H _{6(Г)} бензол	82.93	269.2	-33.9	471.9	81.67	298–1500
45	C ₆ H _{6(ж)} бензол	49.04	173.2	59.5	255.2	136.1	298–353
46	C ₆ H _{12(Г)} циклогексан	-123.1	298.2	-52.0	598.8	106.3	298–1000
47	CH ₃ OH _(Г) метиловый спирт	-201.2	239.7	15.28	105.2	43.9	298–1000
48	C ₃ H ₆ O _(Г) ацетон	-216.4	294.9	22.47	201.8	74.9	298–1500
49	CH ₃ Cl _(Г) хлористый этил	-82.0	233.5	15.57	92.74	40.71	298–1500
50	CHCl _{3(Г)} хлороформ	-131.8	202.9	–	–	116.3	298

Примечание.

ΔH_f^0 – стандартное изменение энтальпии образования; ΔS_{298}^0 – стандартное значение энтропии; c_p^0 – теплоемкость при постоянном давлении, $c_p^0 = a + bT$.

2. Стандартные электродные потенциалы

Форма электрода		φ^0 , В	Форма окислительно-восстановительного электрода		φ^0 , В
окисленная	восстановленная		окисленная	восстановленная	
Mg^{2+}	Mg	-2.36	Sn^{4+}	Sn^{2+}	0.15
Al^{3+}	Al	-1.36	O_2	OH^-	0.40
Cr^{2+}	Cr	-0.91	I_2	2I^-	0.54
Zn^{2+}	Zn	-0.76	MnO_4^-	MnO_4^{2-}	0.56
Cr^{3+}	Cr	-0.74	Fe^{3+}	Fe^{2+}	0.77
Fe^{2+}	Fe	-0.44	IO^-	I_2	1.119
Cd^{2+}	Cd	-0.40	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}	1.33
In^{3+}	In	-0.342	Cl_2	2Cl^-	1.36
Tl^+	Tl	-0.336	IO^-	I_2	1.40
Ni^{2+}	Ni	-0.25	MnO_4^-	Mn^{2+}	1.51
Sn^{2+}	Sn	-0.14	Ce^{4+}	Ce^{3+}	1.61
Pb^{2+}	Pb	-0.13			
Fe^{3+}	Fe	-0.037			
H^+	H_2	0.000			
Cu^{2+}	Cu	0.34			
Hg_2^{2+}	2Hg	0.78			
Ag^+	Ag	0.80			
Au^{3+}	Au	1.50			
Au^+	Au	1.69			

Содержание

1. Основные стехиометрические законы химии. Строение атома и химическая связь. Ионно-электронный метод уравнивания окислительно-восстановительных реакций.....	3
1.1. Основные формулы для расчетов	3
1.2. Примеры типовых расчетов.....	4
1.3. Варианты заданий для самостоятельной работы	6
2. Химическая термодинамика.	14
2.1. Основные формулы для расчетов.....	14
2.2. Примеры типовых расчетов	16
3. Химическая кинетика	23
3.1. Основные формулы для расчетов	23
3.2. Примеры типовых расчетов.....	24
3.3. Варианты заданий для самостоятельной работы по химической термодинамике и кинетике.....	26
4. Жидкие растворы	40
4.1. Основные формулы для расчетов	40
4.2. Примеры типовых расчетов.....	41
4.3. Варианты заданий для самостоятельной работы	45
5. Электрохимия	55
5.1. Основные формулы для расчетов	55
5.2. Примеры типовых расчетов.....	57
5.3. Варианты заданий для самостоятельной работы	58
Список литературы	67
Приложения	68

Редактор И. Г. Скачек

ЛР № 020617 от 24.06.98.

Подписано к печати . .2003 г. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 4,19. Уч.-изд. л. 4,5.

Тираж 1000 экз. Заказ .

Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
198376, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5