

Федеральное агентство по образованию

*Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет "ЛЭТИ"*

**Программа и индивидуальные задания по химии
для студентов открытого факультета**

Методические указания

Санкт-Петербург
Издательство СПбГЭТУ "ЛЭТИ"
2005

УДК 546 (076.1)

Программа и индивидуальные задания по химии для студентов открытого факультета: Методические указания / Сост.: И. В. Дмитриева, О. Л. Байдакова, В. Ф. Иванов. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2005. 40 с.

ISBN 5-7629-0610-8

Содержат рабочую программу курса "Химия", указания к решению типовых задач по его основным разделам и задания для самостоятельной работы.

Предназначены для студентов вечерней и заочной форм обучения.

Утверждено
редакционно-издательским советом университета
в качестве методических указаний

© СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2005

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Основные стехиометрические законы химии	4
Индивидуальные задания.....	6
2. Периодический закон Д. И. Менделеева. Строение атома и химическая связь. Молекулярное взаимодействие. Кристаллическое состояние вещества	8
Индивидуальные задания.....	10
3. Основы химической термодинамики и химического равновесия	13
Индивидуальные задания.....	14
4. Кинетика химических реакций. Катализ	19
Индивидуальные задания.....	21
5. Основы теории растворов	24
Индивидуальные задания.....	26
6. Физико-химический анализ	28
7. Основы электрохимии. Коррозия металлов и методы защиты от нее....	28
Индивидуальные задания.....	32
Список рекомендуемой литературы	36
Приложения	37

Редактор Н. В. Лукина

Подписано к печати Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура "Times New Roman".
Печ. л. 2,5. Тираж 400 экз. Заказ

Издательство СПбГЭТУ "ЛЭТИ"
197376, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5

ВВЕДЕНИЕ

В процессе обучения студенты должны:

1) усвоить теоретические основы строения вещества, зависимость физических и химических свойств веществ от их строения, основные закономерности и направления протекания химических и физико-химических процессов;

2) уметь использовать теоретические положения курса химии при изучении основ технологических процессов, вопросов конструирования и эксплуатации приборов и аппаратуры;

3) получить представление о роли химии в различных областях науки и техники.

Основная форма работы студентов вечерней и заочной форм обучения над изучаемым курсом – самостоятельная работа с книгой. Рекомендательный учебник для подготовки к выполнению индивидуальных заданий – Глинка Н. Л. "Задачи и упражнения по общей химии". Обозначения физико-химических величин, используемые авторами, аналогичны приводимым в указанном источнике. Изучать курс рекомендуется по темам в следующем порядке:

1. Ознакомиться с требованиями программы по данной теме.

2. Прочитать разделы рекомендуемых учебно-методических изданий, относящиеся к этой теме. Усвоить теоретические положения, математические зависимости и выводы, а также принципы составления уравнений реакций. Для лучшего запоминания и усвоения изучаемого материала рекомендуется завести рабочую тетрадь и заносить в нее формулировки законов и основных понятий, значения незнакомых терминов, формулы, уравнения реакций и т. п.

3. Изучив тему, необходимо ответить на вопросы, помещенные в учебнике в конце параграфа или в программе курса, и только после этого переходить к рассмотрению следующей темы. Цель этих вопросов – обратить внимание студентов на наиболее важные положения изучаемых тем и дать им возможность проверить, все ли главное правильно понято и усвоено.

Ответы на контрольные вопросы должны быть ясными, кратко мотивированными, за исключением случаев, для которых суть вопроса не требует мотивировки (например, если требуется уравнять реакцию и т. п.). При решении задач обязательно должны быть приведены весь ход решения и математические преобразования.

В процессе изучения курса студент должен выполнить контрольное задание.

К выполнению контрольного задания следует приступать только после глубокого изучения соответствующего материала по учебнику, разбора упражнений и решения типовых задач, приведенных после программы по отдельным темам.

Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена. Условия задач необходимо писать в том порядке, в каком они указаны в задании. Обязательно оставлять поля для замечаний преподавателя.

Если контрольная работа не зачтена преподавателем, необходимо выполнить ее во второй раз, учтя замечания преподавателя, и предъявить на проверку вместе с незачтенной работой.

К сдаче экзамена в период лабораторно-экзаменационной сессии допускаются студенты, которые выполнили контрольную работу и лабораторные работы.

Студент, сдающий экзамен, должен предъявить экзаменатору зачтенную контрольную работу.

1. Основные стехиометрические законы химии

Введение.

Химия как раздел естествознания.

Предмет и содержание курса химии.

Основные газовые законы. Определение молекулярных масс веществ. Атомная и молекулярная массы. Вычисление массы атомов и молекул. Моль. Закон Авогадро. Основные стехиометрические законы. Их современное толкование. Понятие о химическом эквиваленте элементов простых и сложных веществ. Молярная масса эквивалента вещества.

Пример 1. На восстановление 3,6 г оксида двухвалентного металла израсходовано 1,7 л водорода (н. у.). Вычислить молярные массы эквивалента оксида и металла.

Решение. Вычислим молярную массу эквивалента оксида металла (эквивалентную массу оксида металла) по закону химических эквивалентов, который математически может быть выражен следующей зависимостью:

$$m_{\text{MeO}} / M_{\text{eq MeO}} = m_{\text{H}_2} / M_{\text{eq H}_2},$$

где m_{MeO} – масса оксида металла, m_{H_2} – масса водорода, $M_{\text{eq MeO}}$ – молярная масса эквивалента оксида металла, $M_{\text{eq H}_2}$ – молярная масса эквивалента водорода.

Так как водород находится в газообразном состоянии, то $m_{\text{H}_2} / M_{\text{eq H}_2}$ необходимо заменить равным ему отношением $V_{\text{H}_2} / V_{\text{eq H}_2}$, где V_{H_2} – объем водорода при н. у. Тогда получим:

$$m_{\text{MeO}} / M_{\text{eq MeO}} = V_{\text{H}_2} / V_{\text{eq H}_2}.$$

Из полученного уравнения следует:

$$M_{\text{eq MeO}} = m_{\text{MeO}} \cdot V_{\text{eq H}_2} / V_{\text{H}_2}.$$

Зная, что эквивалентный объем водорода равен 11,2 л/моль, вычислим:

$$M_{\text{eq MeO}} = 3,6 \cdot 11,2 / 1,7 = 23,72 \text{ г.}$$

Эквивалентная масса кислорода в оксидах равна 8 г/моль, то есть эквивалентная масса металла равна:

$$M_{\text{eq Me}} = 23,72 - 8 = 15,72 \text{ г.}$$

Пример 2. Объемное содержание углекислого газа в воздухе составляет 0,03 % (н. у.). Найти количество (моль) и массу (г) CO_2 , содержащегося в 0,5 м^3 воздуха.

Решение. Объем CO_2 в 0,5 м^3 воздуха составит

$$V_{\text{CO}_2} = 500 \text{ л} \cdot 0,03 \% / 100 \% = 0,15 \text{ л.}$$

Согласно следствию из закона Авогадро, при нормальных условиях 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л, тогда:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ моль } \text{CO}_2 & \text{занимает объем} & 22,4 \text{ л} \\ x \text{ моль} & \text{—} & 0,15 \text{ л} \\ x = 0,15/22,4 = 0,0067 \text{ моль } \text{CO}_2 \end{array}$$

Массу углекислого газа находим по формуле

$$m = n \cdot M,$$

где n – количество вещества, M – молярная масса. В результате получаем

$$m = 0,0067 \text{ моль} \cdot 44 \text{ г/моль} = 0,295 \text{ г.}$$

Пример 3. Масса колбы вместимостью 750 мл, наполненной при 27 °С кислородом, равна 83,3 г. Масса пустой колбы составляет 82,1 г. Определить давление кислорода в колбе.

Решение. Вычислим массу кислорода: $m = 83,3 - 82,1 = 1,2 \text{ г.}$

Используя уравнение Менделеева–Клапейрона:

$$pV = nRT = mRT/M,$$

где p – давление, кПа; V – объем, л; R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К; T – температура, К, определяем давление кислорода в колбе:

$$p = (1,2 \text{ г} \cdot 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 300 \text{ К}) / (32 \text{ г/моль} \cdot 0,75 \text{ л}) = 124,65 \text{ кПа.}$$

Индивидуальные задания

1.1. В баллоне вместимостью 20 л находится при 18 °С азот под давлением 10,5 МПа. Какой объем (л) и какое количество (моль) азота можно получить из этого баллона при н. у.?

1.2. Температура кислорода, находящегося в баллоне вместимостью 20 л под давлением 14,5 МПа, равна 22 °С. Определить:

а) количество кислорода (моль), находящегося в баллоне;

б) предельное значение температуры хранения баллона, если предельное давление баллона составляет 21,0 МПа.

1.3. Рассчитать давление в сосуде емкостью 15 л, в котором содержится 56 г азота при –10 °С.

1.4. Олово образует два оксида. Первый содержит 78,8 % (масс.) Sn, а другой 88,2 % (масс.) Sn. Определить молярные массы эквивалента олова в этих соединениях.

1.5. При одинаковых условиях взяты равные массы водорода, сероводорода и аргона. Найти соотношение объемов взятых газов.

1.6. Вычислить массу:

а) 2 л хлороводорода при температуре 20 °С и давлении 85 кПа;

б) 1 м³ кислорода при температуре 45 °С и давлении 182,5 кПа.

1.7. Вычислить объем:

а) 80 г водорода при температуре 25 °С и давлении 30 МПа;

б) 4,5 моль метана при температуре 10 °С и давлении 75 кПа.

1.8. Определить объем, занимаемый 14,2 г хлора при температуре 77 °С и давлении 290 кПа. Какое количество хлора (моль) соответствует данной массе?

1.9. Бертолетова соль при нагревании разлагается с образованием КСl и O₂. Сколько литров кислорода при н. у. можно получить из 5 молей KClO₃?

1.10. Вычислить объем 320 г метана при давлении $2,4 \cdot 10^5$ Па и температуре 45 °С.

1.11. Плотность газа по водороду равна 8,657. Вычислить массу $5,6 \cdot 10^{-3}$ м³ газа при н. у.

1.12. Газ, плотность которого по воздуху 0,43, содержится в сосуде емкостью 50 л под давлением $2,15 \cdot 10^5$ Па при температуре 26 °С. Определить массу газа в этом сосуде.

1.13. При каком давлении масса $8 \cdot 10^{-3}$ м³ фтора составит 37 г, если температура равна 18 °С?

1.14. Одно и то же количество металла соединяется с 0,6 г кислорода и 9,534 г галогена. Вычислить молярную массу эквивалента галогена.

1.15. Определить давление 240 г метана CH₄ в сосуде емкостью 25 л при температуре -15 °С.

1.16. При н. у. масса $0,82 \cdot 10^{-3}$ м³ газа равна $2,057 \cdot 10^{-3}$ кг. Определить молярную массу газа, плотность газа по воздуху и этану C₂H₆.

1.17. Из скольких атомов состоят молекулы ртути в парообразном состоянии, если плотность паров ртути по воздуху равна 6,92?

1.18. При некоторой температуре плотность паров серы по азоту равна 9,14. Из скольких атомов состоят молекулы серы в данных условиях?

1.19. При давлении 120 кПа и температуре 87 °С некоторое количество газа занимает объем 950 мл. Найти объем газа при н. у. и определить его количество (моль).

1.20. 1,6 г Са и 2,61 г Zn вытесняют из кислоты одинаковые количества водорода. Вычислить молярную массу эквивалента Zn, зная, что молярная масса эквивалента Са равна 20,0 г/моль.

1.21. Масса 1,4 л кислорода равна 2,0 г. Сколько литров кислорода расходуется при сгорании 10 г кальция, эквивалент которого равен 1/2 моль?

1.22. Некоторое количество металла, молярная масса эквивалента которого равна 27,9 г/моль, вытесняет из кислоты 0,35 л водорода, измеренного при н. у. Определить массу металла.

1.23. Мышьяк образует два оксида, из которых один содержит 65,2 % (масс.) As, а другой – 75,7 % (масс.) As. Определить молярные массы эквивалента мышьяка в обоих случаях.

1.24. $5,35 \cdot 10^{-3}$ кг металла вытесняют из кислоты $5 \cdot 10^{-3}$ м³ водорода (н. у.). Вычислить молярную массу эквивалента металла.

1.25. Определить массу металла, вытеснившего из кислоты 3,6 л водорода (н. у.), если молярная масса эквивалента металла равна 28 г/моль.

- 1.26.** На восстановление $49 \cdot 10^{-3}$ кг оксида двухвалентного металла израсходовано $30,5 \cdot 10^{-3}$ м³ водорода (н. у.). Вычислить молярную массу эквивалента металла.
- 1.27.** Оксид металла содержит 28,57 % (масс.) кислорода, а фторид того же металла – 48,72 % (масс.) фтора. Вычислить молярную массу эквивалента фтора.
- 1.28.** Объемное содержание метана в коксовом газе составляет 25 % (н. у.). Найти количество (моль) и массу (г) CH₄, содержащегося в 40 л газа.
- 1.29.** Бертолетова соль при нагревании разлагается с образованием KCl и O₂. Какую массу бертолетовой соли KClO₃ нужно взять для получения 40 л кислорода?
- 1.30.** Масса колбы вместимостью 900 мл, наполненной при 18 °С хлороводородом, равна 127,3 г. Масса пустой колбы составляет 125,9 г. Определить давление хлороводорода в колбе.

2. Периодический закон Д. И. Менделеева.

Строение атома и химическая связь. Молекулярное взаимодействие. Кристаллическое состояние вещества

Электронное строение атома. Квантовые числа; *s*-, *p*-, *d*-, *f*-состояния электронов. Понятие о волновых свойствах электрона. Принцип Паули и его ограничения. Атомные электронные орбитали, порядок их заполнения. Правило В. М. Клечковского. Структура электронных оболочек атомов, энергетические ячейки. Правило Гунда. Основное и возбужденные состояния атома.

Периодический закон Д. И. Менделеева. Периодическая система элементов. Ряды, периоды, группы и подгруппы. Порядковый номер элемента. Периодичность некоторых свойств атомов – радиусов атомов, энергии ионизации, энергии сродства к электрону, электроотрицательности. Сходство и различие химических и физических свойств элементов и их соединений в подгруппах и периодах, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Положение металлов, неметаллов и полупроводников в периодической системе элементов.

Общие представления о природе химической связи. Ковалентная связь. Ионная связь как предельный случай ковалентной полярной связи. Энергия и длина связи. Метод валентных связей (МВС). Понятие валентности с точки зрения МВС. Зависимость валентных возможностей элементов от их положения в Периодической системе. Понятие о методе молекулярных орбиталей.

Направленность ковалентных связей. Теория гибридизации валентных атомных орбиталей Л. Полинга. *sp*-, *sp*²-, *sp*³-гибридизации. Строение молекул.

Полярность химической связи. Дипольный момент двухцентровой связи и молекулы в целом.

Донорно-акцепторная связь и комплексные соединения. Водородная связь. Металлическая связь.

Межмолекулярное взаимодействие.

Общая характеристика агрегатных состояний вещества. Кристаллическое, аморфное и стеклообразное состояния. Монокристалл и поликристаллическое тело. Полиморфизм, аллотропия. Эnantiomорфизм. Закон анизотропии. Закон построения междугранных углов.

Строение кристаллов, их классификация по симметрии внешней формы и по симметрии внутреннего строения. Пространственная и кристаллическая решетки. Элементарная ячейка. Основные типы кубических и гексагональных решеток. Координационное число, кратность, базис.

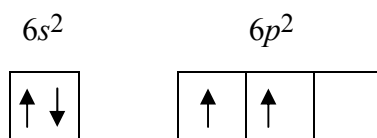
Плотность упаковки частиц в кристаллах. Плотнейшие упаковки. Междоузлия и их роль в процессах, протекающих в кристаллах.

Виды связи между частицами в кристаллах.

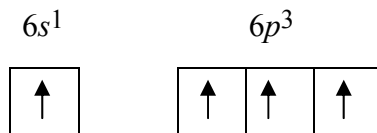
Реальные кристаллы. Точечные и протяженные дефекты. Влияние дефектов на свойства твердых тел. Современное толкование стехиометрических законов постоянства состава и простых кратных соотношений.

Пример 1. Составить электронную формулу элемента с порядковым номером 82. По форме записи определить, в каком периоде и группе находится данный элемент и какому семейству он принадлежит. Составить графическую схему заполнения электронами валентных орбиталей атома этого элемента в нормальном и возбужденном состояниях.

Решение. Согласно правилу Клечковского составляем электронную формулу элемента: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$. Этот элемент – Rb, находится в 6 периоде ($n = 6$), IV группе (на последнем уровне 4 электрона), принадлежит p -семейству (последние электроны заполняют p -подуровень). Валентные орбитали в этом атоме – орбитали внешнего (шестого) уровня, $6s^2 6p^2$ – электроны, определяющие химические свойства и валентность элемента. В основном состоянии графическая схема их заполнения имеет вид:



В возбужденном состоянии один из $6s$ -электронов может быть переведен на вакантную $6p$ -орбиталь:

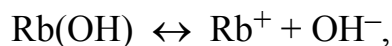


Пример 2. Пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей H–O и O–Rb в гидроксиде RbOH и определить:

- какая из связей в молекуле характеризуется большей степенью ионности;
- каков характер диссоциации этих молекул в водном растворе.

Решение. По данным табл. 1 вычисляем разность относительных электроотрицательностей для связей O–H и O–Rb: $\Delta\chi_{O-H} = 3,5 - 2,1 = 1,4$, $\Delta\chi_{O-Rb} = 3,5 - 0,8 = 2,7$. Связь O – Rb более полярна и характеризуется большей сте-

пенью ионности. Диссоциация на ионы в водных растворах будет осуществляться по наиболее ионной связи в соответствии со схемой:



то есть по типу оснований.

Пример 3. Как изменяется прочность связи в ряду $\text{CO}_2\text{--SiO}_2\text{--GeO}_2\text{--SnO}_2$? Указать причины этих изменений.

Решение. В указанном ряду размеры валентных электронных облаков элементов (C, Si, Ge, Sn) возрастают, что приводит к уменьшению степени их перекрывания с электронным облаком кислорода и к возрастающему удалению области перекрывания от ядра атома соответствующего элемента. Это вызывает ослабление притяжения ядер взаимодействующих атомов к области перекрывания электронных облаков, т. е. ослабление связи. С другой стороны, возрастающее экранирование ядер рассматриваемых элементов в ряду C–Si–Ge–Sn вследствие увеличения числа промежуточных электронных слоев также приводит к уменьшению прочности связи.

Индивидуальные задания

Условие задания (а) подробно сформулировано в первом варианте, поэтому в последующих вариантах дается в сокращенном виде.

2.1. а) Составьте электронную формулу атома Al и графическую схему заполнения электронами валентных орбиталей этого атома в нормальном и возбужденном состояниях;

б) пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей K–Cl, Ge–Cl. Какая из связей характеризуется большей степенью ионности?

2.2. а) Атом P;

б) какой характер имеют связи в молекулах NCl_3 и CS_2 ? Указать для каждой из них направление смещения общей электронной пары.

2.3. а) Атом Ca;

б) пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей H–O и O–Cl в гидроксиде ClOH и определить:

- какая из связей в молекуле характеризуется большей степенью ионности;
- каков характер диссоциации этих молекул в водном растворе.

2.4. а) Атом Ti;

б) пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей H–O и Al–O. Какая из связей более полярна? К какому классу гидроксидов относится $\text{Al}(\text{OH})_3$?

2.5. а) Атом Sc;

б) как изменяется прочность связи в ряду HF–HCl–HBr–HI? Указать причины этих изменений.

2.6. а) Атом Mg;

б) пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей Ca–F, Mg–F. Какая из связей характеризуется большей степенью ионности?

2.7. а) Атом V;

б) какой характер имеют связи в молекулах NH_3 и ClF ? Указать для каждой из них направление смещения общей электронной пары.

2.8. а) Атом S;

б) пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей H-O и O-K в гидроксиде KOH и определить:

– какая из связей в молекуле характеризуется большей степенью ионности;

– каков характер диссоциации этих молекул в водном растворе.

2.9. а) Атом Mn;

б) пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей H-O и B-O . Какая из связей более полярна? К какому классу гидроксидов относится B(OH)_3 ?

2.10. а) Атом Zn;

б) как изменяется прочность связи в ряду $\text{LiCl-NaCl-KCl-RbCl}$? Указать причины этих изменений.

2.11. а) Атом Co;

б) пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей Na-O , Ca-O . Какая из связей характеризуется большей степенью ионности?

2.12. а) Атом As;

б) какой характер имеют связи в молекулах ICl_5 и OF_2 ? Указать для каждой из них направление смещения общей электронной пары.

2.13. а) Атом Ni;

б) пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей H-O и O-Br в гидроксиде BrOH и определить:

– какая из связей в молекуле характеризуется большей степенью ионности;

– каков характер диссоциации этих молекул в водном растворе.

2.14. а) Атом Ge;

б) пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей H-O и As-O . Какая из связей более полярна? К какому классу гидроксидов относится As(OH)_3 ?

2.15. а) Атом Sr;

б) как изменяется прочность связи в ряду $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{S-H}_2\text{Se-H}_2\text{Te}$? Указать причины этих изменений.

2.16. а) Атом Ga;

б) пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей Li-Cl , Al-Cl . Какая из связей характеризуется большей степенью ионности?

2.17. а) Атом Se;

б) какой характер имеют связи в молекулах NF_3 и CO_2 ? Указать для каждой из них направление смещения общей электронной пары.

2.18. а) Атом Cl;

б) пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей H-O и O-Na в гидроксиде NaOH и определить:

– какая из связей в молекуле характеризуется большей степенью ионности;

– каков характер диссоциации этих молекул в водном растворе.

2.19. а) Атом Zr;

б) пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей Н–О и Sn–О. Какая из связей более полярна? К какому классу гидроксидов относится Sn(OH)₂?

2.20. а) Атом Y;

б) как изменяется прочность связи в ряду BeH₂–MgH₂–CaH₂–SrH₂? Указать причины этих изменений.

2.21. а) Атом Tc;

б) пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей Na–Br, Al–Br. Какая из связей характеризуется большей степенью ионности?

2.22. а) Атом Cd;

б) какой характер имеют связи в молекулах H₂S и SiO₂? Указать для каждой из них направление смещения общей электронной пары.

2.23. а) Атом Sn;

б) пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей Н–О и О–I в гидроксиде IOH и определить:

– какая из связей в молекуле характеризуется большей степенью ионности;

– каков характер диссоциации этих молекул в водном растворе.

2.24. а) Атом Te;

б) пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей Н–О и О–Sb. Какая из связей более полярна? К какому классу гидроксидов относится Sb(OH)₃?

2.25. а) Атом Sb;

б) как изменяется прочность связи в ряду MgO–CaO–SrO–BaO? Указать причины этих изменений.

2.26. а) Атом Ba;

б) пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей Be–O, Ge–O. Какая из связей характеризуется большей степенью ионности?

2.27. а) Атом Cr;

б) какой характер имеют связи в молекулах AsH₃ и SiO₂? Указать для каждой из них направление смещения общей электронной пары.

2.28. а) Атом Ag;

б) пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей Н–О и О–Rb в гидроксиде RbOH и определить:

– какая из связей в молекуле характеризуется большей степенью ионности;

– каков характер диссоциации этих молекул в водном растворе.

2.29. а) Атом Nb;

б) пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей Н–О и О–Ge. Какая из связей более полярна? К какому классу гидроксидов относится Ge(OH)₂?

2.30. а) Атом In;

б) как изменяется прочность связи в ряду NH₃–PH₃–AsH₃–SbH₃? Указать причины этих изменений.

3. Основы химической термодинамики и химического равновесия

Предмет и задачи химической термодинамики. Система, фаза, компонент, параметры. Функции состояния. Внутренняя энергия и энтальпия.

Закон Гесса как следствие первого начала термодинамики. Стандартные условия, Стандартная энтальпия образования. Следствие из закона Гесса. Термохимические расчеты. Температурная зависимость теплового эффекта реакции (закон Кирхгофа).

Второе начало термодинамики. Энтропия. Постулат Планка. Расчет энтропии. Условия самопроизвольного протекания химических реакций. Свободная и связанная энергии.

Константа равновесия. Равновесие в гомогенных и гетерогенных системах. Принцип подвижного равновесия Ле-Шателье.

Уравнения изотермы, изохоры и изобары химической реакции. Расчет констант равновесия.

Пример 1. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции: $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = 2 \text{CO}(\text{г}) + 2 \text{H}_2(\text{г})$, если прореагировало 10 л метана.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 798 \text{ К}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

Решение. а) Используя уравнение следствия из закона Гесса, запишем для заданной реакции:

$$\Delta H^\circ_{298} = (2 \cdot \Delta H^\circ_{f298} \text{CO} + 2 \cdot \Delta H^\circ_{f298} \text{H}_2) - (\Delta H^\circ_{f298} \text{CH}_4 + \Delta H^\circ_{f298} \text{CO}_2),$$

в полученное соотношение подставим значения стандартных энтальпий образования компонентов реакции (см. приложение 2):

$$\Delta H^\circ_{298} = [2 \cdot (-110) + 2 \cdot 0] - [(-75) + (-393)] = -248 \text{ кДж}.$$

При окислении 1 моль CH_4 выделяется 248 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 составит:

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

Используем пропорцию:

24,45 л CH_4 при окислении выделяют 248 кДж теплоты,

10 л CH_4 — x кДж теплоты,

$$x = 10 \cdot 248 / 24,45 = 101,43 \text{ кДж}.$$

б) Направление протекания реакции определяется по величине стандартного изменения свободной энергии Гиббса (ΔG°_{798}):

$$\Delta G^\circ_{798} = \Delta H^\circ_{798} - 798 \cdot \Delta S^\circ_{798},$$

или: $\Delta G^\circ_{798} = \Delta H^\circ_{298} + \Delta c^\circ_p \cdot (798 - 298) - 798 \cdot [\Delta S^\circ_{298} + \Delta c^\circ_p \ln(798/298)]$.

Используя термодинамические данные из табл. 2, определим ΔS°_{298} и Δc°_p :

$$\Delta S^\circ_{298} = (2 \cdot S^\circ_{298} \text{CO} + 2 \cdot S^\circ_{298} \text{H}_2) - (S^\circ_{298} \text{CH}_4 + S^\circ_{298} \text{CO}_2) =$$

$$= (2 \cdot 198 + 2 \cdot 131) - (186 + 214) = 258 \text{ Дж/К} = 0,258 \text{ к Дж/К},$$

$$\Delta c_p^\circ = (2 \cdot c_p^\circ \text{ CO} + 2 \cdot c_p^\circ \text{ H}_2) - (c_p^\circ \text{ CH}_4 + c_p^\circ \text{ CO}_2) =$$

$$= (2 \cdot 29 + 2 \cdot 29) - (36 + 37) = 43 \text{ Дж/К} = 0,043 \text{ к Дж/К}.$$

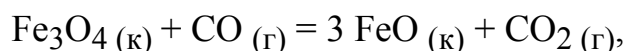
Подставив найденные значения ΔH°_{298} , ΔS°_{298} и Δc_p° в выражение для ΔG°_{798} , получим:

$$\Delta G^\circ_{798} = -248 + 0,043 \cdot 500 - 798 \cdot [0,258 + 0,043 \ln(798/298)] = -466,2 \text{ кДж}$$

Отрицательное значение ΔG°_{798} показывает, что реакция пройдет в прямом направлении.

Индивидуальные задания

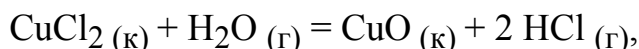
3.1. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 150 л CO_2 при $T = 298 \text{ К}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 500 \text{ К}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

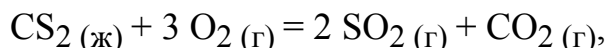
3.2. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 120 г CuO при $T = 298 \text{ К}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 200 \text{ К}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

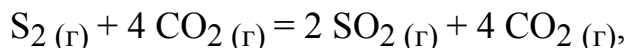
3.3. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 30 л CO_2 при $T = 298 \text{ К}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 950 \text{ К}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

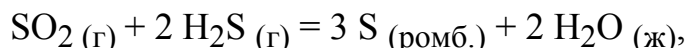
3.4. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 50 л CO при $T = 298 \text{ К}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 400 \text{ К}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

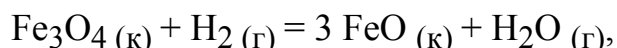
3.5. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 16 г серы при $T = 298 \text{ К}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 110 \text{ К}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

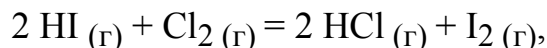
3.6. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если было израсходовано 20 л H_2 при $T = 298 \text{ K}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 200 \text{ K}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

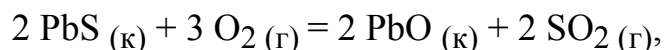
3.7. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 5 л I_2 при $T = 298 \text{ K}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 350 \text{ K}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

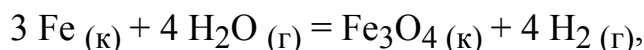
3.8. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 15 л SO_2 при $T = 298 \text{ K}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 150 \text{ K}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

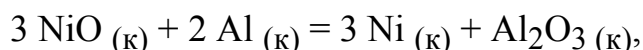
3.9. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если прореагировало 112 г Fe при $T = 298 \text{ K}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 1450 \text{ K}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

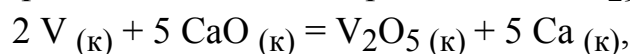
3.10. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 118 г Ni при $T = 298 \text{ K}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 150 \text{ K}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

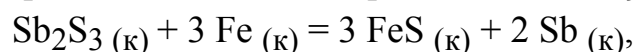
3.11. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если прореагировало 140 г CaO при $T = 298 \text{ K}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 1000 \text{ K}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

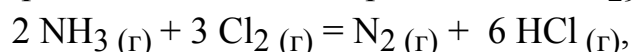
3.12. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 122 г Sb при $T = 298 \text{ K}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 420 \text{ K}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

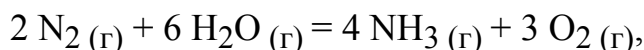
3.13. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 15 л N_2 при $T = 298$ К и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 790$ К (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

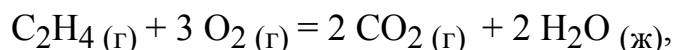
3.14. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 10 л NH_3 при $T = 298$ К и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 520$ К (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

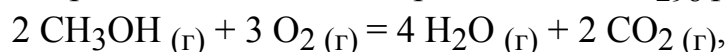
3.15. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 15 л CO_2 при $T = 298$ К и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 298$ К (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

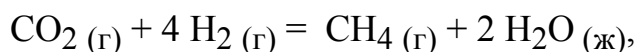
3.16. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 60 л CO_2 при $T = 298$ К и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 250$ К (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

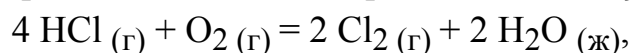
3.17. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если прореагировало 50 л CO_2 при $T = 298$ К и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 1200$ К (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

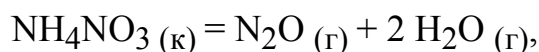
3.18. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 35 л Cl_2 при $T = 298$ К и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 900$ К (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

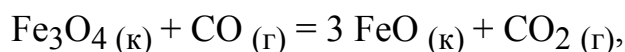
3.19. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 10 л N_2O при $T = 298$ К и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 740$ К (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

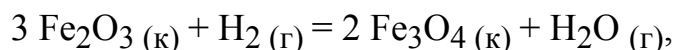
3.20. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 100 л CO_2 при $T = 298 \text{ K}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 800 \text{ K}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

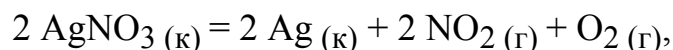
3.21. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если прореагировало 160 г Fe_2O_3 при $T = 298 \text{ K}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 1500 \text{ K}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

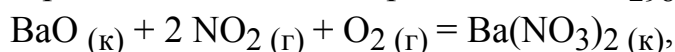
3.22. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 25 л O_2 при $T = 298 \text{ K}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 580 \text{ K}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

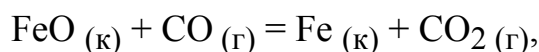
3.23. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если прореагировало 80 л O_2 при $T = 298 \text{ K}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 1150 \text{ K}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

3.24. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 40 л CO_2 при $T = 298 \text{ K}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 680 \text{ K}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

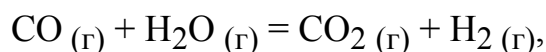
3.25. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 70 л CO_2 при $T = 298 \text{ K}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 250 \text{ K}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

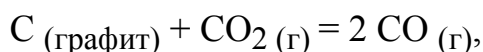
3.26. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 15 л CO_2 при $T = 298 \text{ K}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 450 \text{ K}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

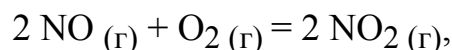
3.27. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если прореагировало 35 л CO_2 при $T = 298 \text{ K}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 590 \text{ K}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

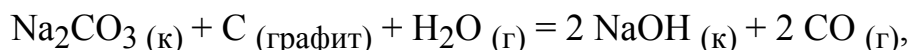
3.28. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 90 л NO_2 при $T = 298 \text{ K}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 920 \text{ K}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

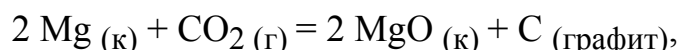
3.29. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 60 л CO при $T = 298 \text{ K}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 390 \text{ K}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

3.30. а) Пользуясь справочными данными, рассчитать ΔH°_{298} реакции:



если получено 20 г MgO при $T = 298 \text{ K}$ и стандартном состоянии компонентов реакции.

б) Определить направление протекания данной реакции при $T = 820 \text{ K}$ (принять $\Delta c_p = \text{const}$).

4. Кинетика химических реакций. Катализ

Понятие о скорости химической реакции. Закон действия масс для скорости реакции. Молекулярность и порядок реакции.

Зависимость скорости от температуры. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Активные молекулы, энергия активации. Графический и аналитический методы расчета энергии активации. Кинетика гетерогенных процессов.

Явление катализа. Сущность гомогенного и гетерогенного катализа. Ингибиторы.

Пример 1. Как изменится скорость реакции $2 \text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2 \text{NO}_{2(г)}$, если общее давление в системе уменьшить в 5 раз?

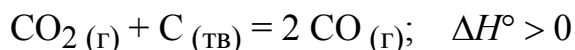
Решение. Уменьшение давления в системе в 5 раз вызовет увеличение объема системы в 5 раз, а концентрация реагирующих веществ при этом уменьшается в 5 раз.

Начальная скорость реакции равна: $v_1 = k c_{\text{NO}}^2 c_{\text{O}_2}$.

В результате уменьшения давления в 5 раз:

$$v_2 = k \left(\frac{c_{\text{NO}}}{5} \right)^2 \left(\frac{c_{\text{O}_2}}{5} \right) = \frac{v_1}{125}$$

Пример 2. В какую сторону сместится равновесие в реакции:



а) при повышении температуры; б) при увеличении давления? Напишите выражение для константы равновесия.

Решение. Согласно принципу Ле-Шателье при повышении температуры равновесие сместится в сторону эндотермической реакции, т. е. вправо. При увеличении давления равновесие сместится влево, в сторону уменьшения в системе числа молекул газообразных веществ (уменьшения объема). Выражение для константы равновесия имеет вид $K_C = \frac{C_{\text{CO}}^2}{C_{\text{CO}_2}}$.

Пример 3. Реакция в газовой фазе протекает по уравнению: $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow 2 \text{C}$. Определить равновесные концентрации реагирующих веществ, если исходные концентрации (моль/л): $c_A = 4$; $c_B = 6$. константа равновесия $K = 1$.

Решение. К моменту равновесия концентрации веществ А и В понизятся, а концентрация вещества С увеличится. Согласно уравнению реакции, на каждый моль веществ А и В образуется 2 моля вещества С. Поэтому если понижение концентрации веществ А и В обозначить через x моль, то увеличение концентрации вещества С составит $2x$ моль.

Равновесные концентрации реагирующих веществ:

$$c_A = (4 - x) \text{ моль/л}; \quad c_B = (6 - x) \text{ моль/л}; \quad c_C = 2x \text{ моль/л}.$$

$$K = \frac{c_C^2}{c_A \cdot c_B} = \frac{4x^2}{(4-x)(6-x)} = \frac{4x^2}{24 - 10x + x^2};$$

$$1 = \frac{4x^2}{24 - 10x + x^2};$$

$$3x^2 + 10x - 24 = 0; \quad x = 1,9.$$

Отсюда равновесные концентрации реагирующих веществ равны:

$$c_A = 4 - 1,9 = 2,1 \text{ моль/л}; \quad c_B = 6 - 1,9 = 4,1 \text{ моль/л}; \quad c_C = 2 \cdot 1,9 = 3,8 \text{ моль/л}.$$

Пример 4. Константа скорости реакции при 283 К равна $1,08 \cdot 10^{-4}$, а при 333 К равна $5,484 \cdot 10^{-2}$. Вычислить энергию активации и константу скорости реакции при 303 К.

Решение. Используя соотношение

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 \cdot T_1},$$

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:

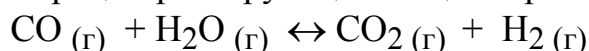
$$\ln k_{303} = \ln(1.08 \cdot 10^{-4}) + \frac{97600 \cdot (303 - 283)}{8.31 \cdot 303 \cdot 283} = -6.394;$$

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

Индивидуальные задания

4.1. Реакция между газами протекает по уравнению $A + 2B \leftrightarrow 3C$. Константа скорости реакции $k = 0,01$. Начальные концентрации (моль/л): $c_A = 5,0$; $c_B = 3,0$. Найти концентрацию вещества А и скорость реакции в момент времени, когда концентрация вещества В стала равной 1,0 моль/л.

4.2. Начальные концентрации реагирующих веществ реакции



были равны (моль/л): $c_{CO} = 0,8$; $c_{H_2O} = 0,9$; $c_{CO_2} = 0,7$; $c_{H_2} = 0,5$. Вычислить концентрации всех участвующих в реакции веществ после того, как 75 % CO прореагировало.

4.3. Реакция идет по уравнению $4HCl_{(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2H_2O_{(г)} + 2Cl_{2(г)}$. Как изменится скорость реакции, если давление в системе увеличить в 3 раза?

4.4. При 393 К реакция заканчивается за 25 мин. За какое время эта реакция закончится при 443 К, если температурный коэффициент скорости равен 2,5?

4.5. Для реакции $N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \leftrightarrow 2NH_{3(г)}$ константа равновесия равна 0,1. Равновесные концентрации (моль/л): $c_{NH_3} = 9,0$; $c_{H_2} = 3,0$. Вычислить исходную и равновесную концентрации N_2 .

4.6. Для реакции $Cl_{2(г)} + CO_{(г)} \leftrightarrow COCl_{2(г)}$ равновесные концентрации реагирующих веществ были (моль/л): $c_{CO} = 3,6$; $c_{Cl_2} = 5,0$; $c_{COCl_2} = 6,4$. Определить исходные концентрации хлора и оксида углерода.

4.7. Реакция в газовой фазе протекает по уравнению $2A \leftrightarrow B$. Исходная концентрация вещества А равна 0,5 моль/л. Константа равновесия реакции равна 0,5. Найти равновесные концентрации веществ.

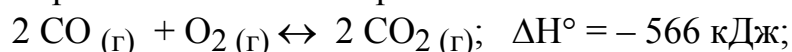
4.8. Для обратимой реакции $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \leftrightarrow CO_{2(г)} + H_{2(г)}$ константа равновесия при некоторой температуре равна 1. Равновесные концентрации веществ были (моль/л): $c_{H_2O} = 0,6$; $c_{CO_2} = 0,8$; $c_{H_2} = 0,8$. Вычислить исходную концентрацию СО.

4.9. Найти значение константы скорости реакции $A + B = AB$, протекающей в газовой фазе, если при концентрациях веществ А и В, равных соответственно 0,05 и 0,01 моль/л, скорость реакции равна $5 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с).

4.10. Во сколько раз изменится скорость реакции $2A + B = A_2B$, протекающей в газовой фазе, если концентрацию вещества А увеличить в 2 раза, а концентрацию вещества В уменьшить в 2 раза?

4.11. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 2,3. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции, если повысить температуру на 25 градусов?

4.12. В каком направлении сместятся равновесия





а) при понижении температуры; б) при повышении давления?

4.13. Во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей при 298 К, если ее энергию активации уменьшить на 4 кДж/моль?

4.14. Чему равна энергия активации реакции, если при повышении температуры от 290 до 200 К скорость ее увеличится в 2 раза?

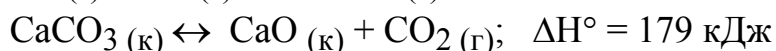
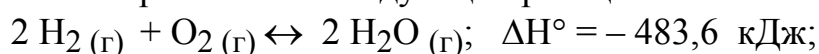
4.15. Каково значение энергии активации реакции, скорость которой при 300 К в 10 раз больше, чем при 280 К?

4.16. Энергия активации реакции $\text{O}_3 (\text{г}) + \text{NO} (\text{г}) = \text{O}_2 (\text{г}) + \text{NO}_2 (\text{г})$ равна 10 кДж/моль. Во сколько раз изменится скорость реакции при повышении температуры с 273 К до 283 К?

4.17. Как изменится скорость реакции $\text{O}_2 (\text{г}) + 2 \text{NO} (\text{г}) = 2 \text{NO}_2 (\text{г})$, если:

а) увеличить давление в системе в 3 раза; б) уменьшить объем системы в 3 раза; с) повысить концентрацию NO в 3 раза?

4.18. Как повлияет на равновесие следующих реакций



а) повышение давления; б) повышение температуры?

4.19. Константа скорости реакции при температуре 600 К равна 7,5, а при 650 К равна $4,5 \cdot 10^2$. Вычислить энергию активации и константу скорости реакции при 700 К.

4.20. Разложение N_2O протекает по уравнению: $2 \text{N}_2\text{O} (\text{г}) = 2 \text{N}_2 (\text{г}) + 2 \text{O}_2 (\text{г})$. Константа скорости данной реакции $k = 5 \cdot 10^{-4}$. Начальная концентрация N_2O равна 6,0 моль/л. Определить скорость реакции в начальный момент и в тот момент, когда разложится 50 % N_2O .

4.21. Реакция, протекающая в газовой фазе, выражается уравнением $\text{A} + 2 \text{B} = \text{C}$. Начальные концентрации составляют (моль/л): $c_{\text{A}} = 0,03$; $c_{\text{B}} = 0,05$. Константа скорости реакции $k = 0,4$. Найти начальную скорость реакции и скорость реакции в момент времени, когда c_{A} уменьшилась на 0,01 моль/л.

4.22. В системе $\text{CO} (\text{г}) + \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{COCl}_2 (\text{г})$ концентрацию оксида углерода (II) увеличили с 0,3 до 1,2 моль/л, а концентрацию хлора – с 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции?

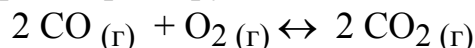
4.23. Равновесие в системе $2 \text{NO}_2 (\text{г}) \leftrightarrow 2 \text{NO} (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г})$ установилось при следующих концентрациях (моль/л): $c_{\text{NO}_2} = 0,006$; $c_{\text{NO}} = 0,024$. Вычислить константу равновесия реакции и исходную концентрацию NO_2 .

4.24. Константа равновесия реакции $\text{FeO} (\text{к}) + \text{CO} (\text{г}) \leftrightarrow \text{Fe} (\text{к}) + \text{CO}_2 (\text{г})$ равна 0,5. Найти равновесные концентрации CO и CO_2 , если начальные концентрации составляли (моль/л): $c_{\text{CO}} = 0,05$; $c_{\text{CO}_2} = 0,01$.

4.25. Через некоторое время после начала реакции, протекающей в газовой фазе: $3 \text{A} + \text{B} = 2 \text{C} + \text{D}$ концентрации веществ составляли (моль/л): $c_{\text{A}} = 0,03$; $c_{\text{B}} = 0,01$; $c_{\text{C}} = 0,008$. Рассчитать исходные концентрации веществ А и В.

4.26. Реакция протекает по уравнению $N_2 (г) + 3 H_2 (г) \leftrightarrow 2 NH_3 (г)$. Как изменится скорость реакции, если: а) увеличить концентрацию N_2 в 3 раза, а концентрацию H_2 – в 5 раз; б) уменьшить объем системы в 2 раза; в) уменьшить давление в системе в 2 раза?

4.27. Исходные концентрации реагирующих веществ в реакции:



были равны (моль/л): $c_{CO} = 0,5$; $c_{O_2} = 0,4$. Константа скорости данной реакции $k = 0,3$. Вычислить скорость реакции в начальный момент времени и в тот момент, когда концентрация O_2 уменьшилась на 0,2 моль/л.

4.28. Равновесие в системе $2 Cl_2 (г) + 2 H_2O (г) \leftrightarrow 4 HCl (г) + O_2 (г)$ установилось при следующих концентрациях (моль/л): $c_{Cl_2} = 0,8$; $c_{H_2O} = 2,2$; $c_{HCl} = 0,4$; $c_{O_2} = 1,6$. Вычислить константу равновесия и исходные концентрации Cl_2 и H_2O .

4.29. При состоянии равновесия в системе:



концентрации веществ равны (моль/л): $c_{NH_3} = 4,0$; $c_{H_2} = 9,0$; $c_{N_2} = 3,0$.

Определить: а) исходные концентрации N_2 и H_2 ; б) в каком направлении сместится равновесие с ростом температуры; в) в каком направлении сместится равновесие, если уменьшить объем реакционного сосуда?

4.30. При 150 °С некоторая реакция заканчивается за 16 мин. Принимая температурный коэффициент скорости реакции равным 2,5, рассчитать, через какое время закончится эта реакция, если проводить ее: а) при 200 °С; б) при 80 °С.

5. Основы теории растворов

Общие представления о растворах. Способы выражения концентрации растворов. Физические и химические процессы при растворении. Сольватация, теплота растворения, физико-химическая теория растворов.

Растворы неэлектролитов. Растворение твердых веществ, жидкостей и газов в жидкостях. Законы Генри и Дальтона. Закон распределения. Закон Рауля.

Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации С.Аррениуса. Сильные и слабые электролиты. Степень диссоциации, константа диссоциации. Закон разведения Оствальда. Ступенчатая диссоциация. Состояние сильных электролитов в растворе. Понятие об активности ионов в растворе.

Электролитическая диссоциация воды, ионное произведение воды, водородный показатель. Понятие об индикаторах. Гидролиз солей.

Пример 1. В какой массе воды надо растворить 44,8 л HCl (объем измерен при н. у.), чтобы получить 26 %-й раствор HCl ?

Решение. Согласно закону Авогадро, 44,8 л газа при н. у. соответствуют 2 моль HCl (молярная масса 36,5 г/моль), то есть $m_{HCl} = 2 \cdot 36,5 = 73$ г. Массу

воды в 26 %-м растворе, соответствующую данной массе растворенного вещества, находим из пропорции:

$$\begin{array}{l} 26 \text{ г HCl} \text{ соответствует } 74 \text{ г H}_2\text{O}, \\ 73 \text{ г HCl} \quad \text{—} \quad x \text{ г H}_2\text{O}, \\ x = 73 \cdot 74 / 26 = 207,8 \text{ г H}_2\text{O}. \end{array}$$

Пример 2. Какую массу воды надо прибавить к 3 моль $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, чтобы получить 9 %-й раствор K_2SO_4 ?

Решение. Молярная масса $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ равна 300 г/моль, молярная масса K_2SO_4 равна 174 г/моль, молярная масса H_2O равна 18 г/моль. Массу сульфата калия, содержащегося в 3 моль кристаллогидрата, найдем из пропорции:

$$\begin{array}{l} \text{в } 300 \text{ г } \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ (1 моль) содержится } 174 \text{ г } \text{K}_2\text{SO}_4, \\ \text{в } 900 \text{ г } \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ (3 моль) } \quad \text{—} \quad x \text{ г } \text{K}_2\text{SO}_4, \\ x = 900 \cdot 174 / 300 = 522 \text{ г } \text{K}_2\text{SO}_4. \end{array}$$

Масса воды, содержащейся в 3 моль кристаллогидрата:

$$900 - 522 = 378 \text{ г H}_2\text{O}.$$

Массу воды в 9 %-м растворе, соответствующую 522 г K_2SO_4 , находим из пропорции:

$$\begin{array}{l} 9 \text{ г } \text{K}_2\text{SO}_4 \text{ соответствует } 91 \text{ г H}_2\text{O}, \\ 522 \text{ г } \text{K}_2\text{SO}_4 \quad \text{—} \quad x \text{ г H}_2\text{O}, \\ x = 9 \cdot 522 / 9 = 5278 \text{ г H}_2\text{O}. \end{array}$$

С учетом уже имеющейся в составе кристаллогидрата воды, к 3 моль $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ необходимо прибавить:

$$5278 - 378 = 4900 \text{ г H}_2\text{O}.$$

Пример 3. Какой объем 0,3 М раствора $\text{Na}_3(\text{PO}_4)_2$ можно приготовить из 250 мл 1,5 н. раствора?

Решение. Молярная масса $\text{Na}_3(\text{PO}_4)_2$ равна 259 г/моль (соответственно, масса 0,3 моль составит 77,7 г), молярная масса эквивалента (эквивалентная масса) $\text{Na}_3(\text{PO}_4)_2$ равна 86,3 г/моль (соответственно, масса 1,5 экв. составит 129,5 г). Массу ортофосфата натрия в 1,5 н. растворе находим из пропорции:

$$\begin{array}{l} \text{в } 1000 \text{ мл } 1,5 \text{ н. раствора содержится } 129,5 \text{ г } \text{Na}_3(\text{PO}_4)_2, \\ \text{в } 250 \text{ мл раствора } \quad \text{—} \quad x \text{ г } \text{Na}_3(\text{PO}_4)_2, \\ x = 129,5 \cdot 250 / 1000 = 32,4 \text{ г } \text{Na}_3(\text{PO}_4)_2. \end{array}$$

Объем 0,3 М раствора, содержащего то же количество растворенного вещества, находим из пропорции:

$$\begin{array}{l} \text{в } 1000 \text{ мл } 0,3 \text{ М раствора содержится } 77,7 \text{ г } \text{Na}_3(\text{PO}_4)_2, \\ \text{в } x \text{ мл раствора } \quad \text{—} \quad 32,4 \text{ г } \text{Na}_3(\text{PO}_4)_2, \\ x = 32,4 \cdot 1000 / 77,7 = 417 \text{ мл } 0,3 \text{ М раствора}. \end{array}$$

Пример 4. Плотность 12 %-го раствора Na_2SO_3 равна 1,08 г/мл. Вычислить моляльность, молярность и эквивалентную концентрацию (нормальность) этого раствора.

Решение. Молярная масса Na_2SO_3 равна 126 г/моль, молярная масса эквивалента (эквивалентная масса) Na_2SO_3 равна 63 г/моль.

Для вычисления моляльности найдем массу сульфита натрия, приходящуюся на 1000 г воды в 12 %-м растворе:

$$\begin{aligned} 12 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_3 & \text{ соответствует } 88 \text{ г } \text{H}_2\text{O}, \\ x \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_3 & \text{ — } 1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O}, \\ x & = 12 \cdot 1000 / 88 = 136,4 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_3. \end{aligned}$$

отсюда моляльность раствора: $m = 136,4/126 = 1,08$ моль на 1000 г H_2O .

Для расчета молярности и нормальности раствора найдем массу сульфита натрия, содержащуюся в 1 л (т.е. в $1000 \cdot 1,08 = 1080$ г) 12 %-го раствора:

$$\begin{aligned} \text{в } 100 \text{ г раствора} & \text{ содержится } 12 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_3, \\ \text{в } 1080 \text{ г раствора} & \text{ — } x \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_3, \\ x & = 12 \cdot 1080 / 100 = 129,6 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_3. \end{aligned}$$

Следовательно, $C_M = 129,6/126 = 1,03$ моль/л и $C_N = 129,6/63 = 2,06$ н.

Индивидуальные задания

- 5.1. Из 600 г 45 %-го раствора HNO_3 выпариванием удалили 100 г воды. Чему равна процентная концентрация оставшегося раствора?
- 5.2. Определить процентную концентрацию раствора, полученного смешением 250 г 30 %-го и 350 г 70 %-го растворов.
- 5.3. Какой объем воды надо прибавить к 200 мл 25 %-го раствора HCl ($\rho = 1,12$ г/мл), чтобы получить 10 %-й раствор?
- 5.4. Найти процентную концентрацию раствора NaOH , в 1 л которого содержится 400 г NaOH ($\rho = 1,31$ г/мл).
- 5.5. Плотность 30 %-го раствора H_2SO_4 равна 1,22 г/мл. Сколько моль H_2SO_4 находится в 3,5 л раствора?
- 5.6. Для приготовления 10 %-го раствора Na_2SO_4 взято 250 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Найти массу полученного раствора.
- 5.7. Определить процентную концентрацию CaCl_2 в растворе, полученном при растворении 80 г $\text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 650 г воды.
- 5.8. Найти молярность 30 %-го раствора KOH , плотность которого 1,29 г/мл.
- 5.9. Плотность 25 %-го раствора HNO_3 равна 1,14 г/мл. Рассчитать молярность и моляльность этого раствора.
- 5.10. Вычислить процентную концентрацию 10,5 н. раствора KOH ($\rho = 1,42$ г/мл).
- 5.11. В 1,5 кг воды растворено 700 г NaOH ($\rho = 1,35$ г/мл). Найти процентную концентрацию и молярность раствора.
- 5.12. В какой массе воды нужно растворить 40 г $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, чтобы получить 15 %-й раствор K_2SO_4 ?

- 5.13. Какой объем 5 М раствора K_2SO_4 надо взять для приготовления 2 л 0,5 н. раствора?
- 5.14. К 150 мл 60 %-ной HNO_3 ($\rho = 1,37$ г/мл) прибавили 350 мл воды. Получился раствор плотностью 1,13 г/мл. Вычислить его процентную и эквивалентную концентрации.
- 5.15. В 2 кг воды растворено 500 г K_2SO_3 ($\rho = 1,18$ г/мл). Найти эквивалентную концентрацию и моляльность раствора.
- 5.16. Рассчитать нормальность концентрированной серной кислоты, содержащей 65,5 % H_2SO_4 ($\rho = 1,56$ г/мл).
- 5.17. Сколько граммов $MgSO_3$ потребуется для приготовления 4 л 15 %-го раствора ($\rho = 1,34$ г/мл)?
- 5.18. Какой объем 4,5 н. раствора $CuCl_2$ надо взять для приготовления 2 л 1,7 М раствора?
- 5.19. Сколько граммов воды нужно добавить к 250 г 40 %-го раствора $MgCl_2$, чтобы получить 15 %-й раствор соли?
- 5.20. В какой массе воды надо растворить 33,6 л H_2S (объем измерен при н. у.), чтобы получить 14 %-й раствор H_2S ?
- 5.21. Какой объем 7,2 М раствора $NaCl$ нужно взять для приготовления 50 г 0,9 %-го раствора $NaCl$?
- 5.22. Найти массу KOH , необходимую для приготовления 250 мл 1,4 М раствора.
- 5.23. До какого объема нужно разбавить 300 мл 35 %-го раствора $CaCl_2$ ($\rho = 1,37$ г/мл), чтобы получить 0,2 н. раствор?
- 5.24. Какой объем воды надо прибавить к 2,5 моль $MgSO_4 \cdot 9H_2O$, чтобы получить 18 %-й раствор $MgSO_4$?
- 5.25. Сколько граммов воды надо взять для приготовления 1,5 т раствора $NaOH$, если имеется 25 г $NaOH$?
- 5.26. Какой объем воды надо добавить к 420 г $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$, чтобы получить 28 %-й раствор Na_2SO_4 ?
- 5.27. К 340 мл 46 %-й HNO_3 ($\rho = 1,28$ г/мл) прибавили 1,7 л воды. Какова процентная концентрация полученного раствора?
- 5.28. Какой объем 0,2 М раствора H_3PO_4 можно приготовить из 140 мл 3,4 н. раствора?
- 5.29. Какую массу H_2O надо добавить к 850 г 37 %-го раствора $NaCl$, чтобы получить 14 %-й раствор?
- 5.30. Плотность 30 %-го раствора H_3PO_4 равна 1,18 г/мл. Вычислить моляльность, молярность и эквивалентную концентрацию этого раствора.

6. Физико-химический анализ

Сущность физико-химического анализа. Правило фаз Гиббса. Диаграмма состояния унарной системы.

Термографический анализ. Принципы построения диаграмм плавкости бинарных систем.

Эвтектическая диаграмма. Диаграмма плавкости системы с неограниченными твердыми растворами. Правило «рычага». Диаграммы плавкости системы с ограниченными твердыми растворами. Дистектическая диаграмма плавкости.

7. Основы электрохимии.

Коррозия металлов и методы защиты от нее

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) и их роль в электрохимических процессах. Ионно-электронный метод уравнивания ОВР.

Возникновение скачка потенциала на границе «металл – раствор». Равновесный электродный потенциал.

Водородный электрод. Понятие о стандартных потенциалах. Ряд напряжений. Типы электродов и цепей.

Теория гальванического элемента. Электродвижущая сила и напряжение разряда. Формула Нернста.

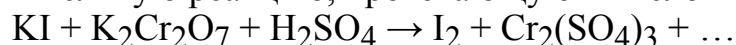
Электролиз. Последовательность разряда ионов на электродах. Анодные и катодные процессы. Количественные законы электролиза (законы Фарадея). Выход по току. Явление поляризации при электролизе. Напряжения разложения и перенапряжения.

Типы химических источников электрической энергии. Гальванические элементы Даниэля-Якоби и Лекланше, кислотный и щелочной аккумуляторы, топливные элементы.

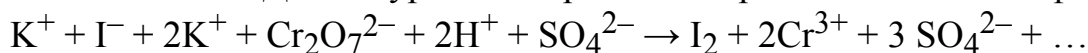
Коррозия металлов. Химическая коррозия: газовая и жидкостная. Электрохимическая коррозия (микро- и макрогальванокоррозия). Условия, влияющие на электрохимическую коррозию. Атмосферная, почвенная коррозия, коррозия под влиянием блуждающих токов, электрокоррозия.

Методы защиты от коррозии. Защитные пленки на поверхности металлов. Металлические покрытия. Неметаллические покрытия. Ингибиторы коррозии. Электрозащита, протекторная защита.

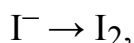
Пример 1. Закончить и уравнивать ионно-электронным методом окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в кислой среде:



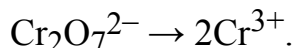
Решение. Данное уравнение реакции перепишем в ионной форме:



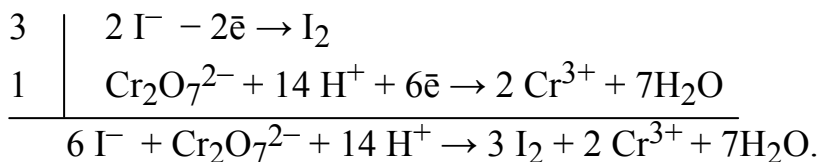
и определим для восстановителя его окисленную форму



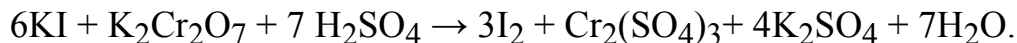
а для окислителя – его восстановленную форму



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:

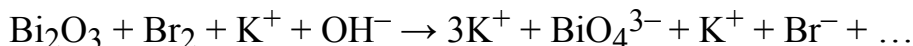


Остаются коэффициенты из ионного уравнения перенести в молекулярное уравнение реакции и уравнивать ионы, не участвовавшие в окислительно-восстановительной схеме (K^+ и SO_4^{2-}):

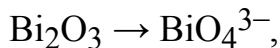


Пример 2. Закончить и уравнивать ионно-электронным методом окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в щелочной среде:
 $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_3\text{BiO}_4 + \text{KBr} + \dots$

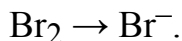
Решение. Перепишем данное уравнение реакции в ионной форме:



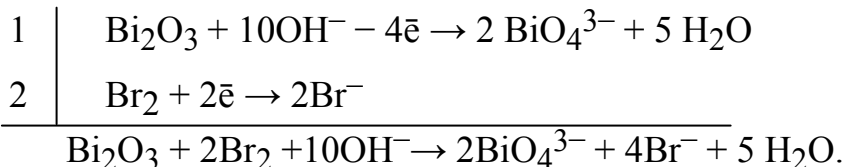
и определим для восстановителя его окисленную форму



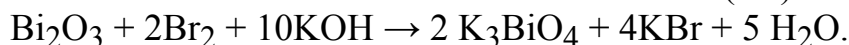
а для окислителя – его восстановленную форму



Для процессов окисления и восстановления необходимо сначала осуществить материальный баланс с помощью ионов OH^- и молекул H_2O , а затем баланс по электрическим зарядам. Далее – аналогично предыдущему примеру. В результате получаем ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции:

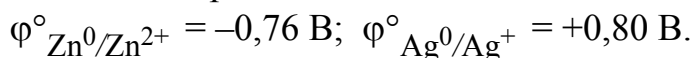


Коэффициенты из ионного уравнения перенесем в молекулярное уравнение реакции и проверим, уравнились ли при этом ионы, не принимавшие участия в окислительно-восстановительной схеме (K^+):

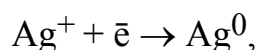
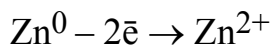


Пример 3. Написать уравнения реакций, происходящих при работе ГЭ (гальванического элемента), состоящего из цинковой и серебряной пластин, погруженных в растворы своих солей с концентрацией катионов, равной 1 моль/л.

Решение. Стандартные электродные потенциалы цинкового и серебряного электродов соответственно равны:



Металл, имеющий более отрицательное значение электродного потенциала при работе ГЭ, является анодом. В данном случае протекают реакции:



то есть цинк, являясь анодом, растворяется при работе ГЭ, а серебро осаждается в виде металла на катоде,

$$\text{ЭДС} = \varphi^{\circ}_{\text{катода}} - \varphi^{\circ}_{\text{анода}} = \varphi^{\circ}_{\text{Ag}^0/\text{Ag}^+} - \varphi^{\circ}_{\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}} = +0,80 - (-0,76) = 1,56 \text{ В.}$$

Пример 4. Рассчитать, чему равна ЭДС элемента, составленного из медной и магниевой пластин, опущенных в растворы своих солей, если концентрация катиона у анода 0,1 моль/л, а у катода 0,001 моль/л.

Решение. Стандартные электродные потенциалы магниевого и медного электродов соответственно равны:

$$\varphi^{\circ}_{\text{Mg}^0/\text{Mg}^{2+}} = -2,38 \text{ В}; \quad \varphi^{\circ}_{\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}} = +0,34 \text{ В.}$$

Следовательно, анодом будет магниевый электрод, катодам – медный. Электродный потенциал металла, опущенный в раствор с любой концентрацией катиона в растворе, определяют по формуле Нернста:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + 0,058/n \lg c =$$

где c – концентрация катиона, моль/л; n – степень окисления.

Отсюда потенциал магниевого электрода

$$\varphi = \varphi^{\circ} + 0,058/2 \lg 10^{-1} = -2,38 + 0,0029 \cdot (-1) = -2,409 \text{ В.}$$

Потенциал медного электрода равен

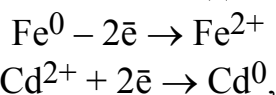
$$\varphi = +0,34 + 0,058/2 \lg 10^{-3} = +0,34 + 0,0029 \cdot (-3) = +0,253 \text{ В.}$$

Тогда для ГЭ:

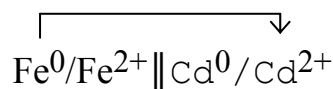
$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{окисл}} - \varphi_{\text{восст}} = \varphi_{\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}} - \varphi_{\text{Mg}^0/\text{Mg}^{2+}} = +0,253 - (-2,409) = 2,662 \text{ В.}$$

Пример 5. Исходя из величины стандартных электродных потенциалов и значения энергии Гиббса ΔG°_{298} , указать, возможно ли в ГЭ осуществление следующей реакции: $\text{Fe}^0 + \text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Cd}^0$.

Решение. Составим схему ГЭ, отвечающего данной реакции. В этой реакции происходит восстановление ионов кадмия и окисление атомов железа:



то есть отрицательным будет железный электрод, а положительным – кадмиевый:



Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов (приложение 3), определяем ЭДС этого ГЭ:

$$\text{ЭДС} = \varphi^{\circ}_{\text{окисл}} - \varphi^{\circ}_{\text{восст}} = \varphi^{\circ}_{\text{Cd}^0/\text{Cd}^{2+}} - \varphi^{\circ}_{\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}} = -0,40 - (-0,44) = 0,04 \text{ В.}$$

Изменение величины энергии Гиббса с величиной ЭДС связано соотношением:

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -nFE,$$

где n – число электронов, принимающих участие в реакции; F – число Фарадея. Находим

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -2 \cdot 96500 \cdot 0,04 = -7720 \text{ Дж.}$$

Так как $E^{\circ} > 0$, $\Delta G^{\circ}_{298} < 0$, следовательно, данную реакцию можно осуществить в ГЭ. Реакция в прямом направлении идет самопроизвольно.

Пример 6. Хром находится в контакте с медью. Какой из металлов будет окисляться при коррозии, если пара металлов находится в кислой среде (в HCl)? Привести схему образующегося при этом ГЭ.

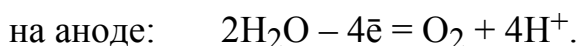
Решение. Исходя из положения металлов в ряду напряжений, то есть сравнивая величины стандартных электродных потенциалов, видим, что хром является более активным металлом ($\varphi^{\circ}_{\text{Cr}^0/\text{Cr}^{3+}} = -0,744 \text{ В}$) и в образующейся гальванической паре хром будет анодом. Медь является катодом ($\varphi^{\circ}_{\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}} = +0.337 \text{ В}$). Хромовый анод растворяется (окисляется хром), а на медном катоде выделяется водород.

Схема работающего при коррозии ГЭ:



Пример 7. 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:



Масса выделившегося на катоде кадмия с учетом выхода по току определяется по формулам:

$$m_{\text{расч}} = \frac{M_{\text{eq}} \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{A_{\text{r}} \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F}, \quad \eta = \frac{m_{\text{факт}}}{m_{\text{расч}}} \cdot 100,$$

где M_{eq} – эквивалентная масса металла; A_{r} – атомная масса металла; n – валентность металла; I – сила тока, проходящего через раствор, А; τ – время электролиза, ч; $m_{\text{факт}}$ – масса металла, фактически выделившегося на катоде, г.

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

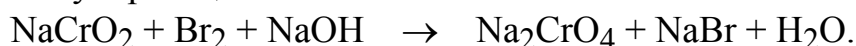
Масса выделившегося на аноде кислорода определяется по тем же формулам:

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

Индивидуальные задания

Условие задания (а) подробно сформулировано в первом варианте, поэтому в последующих вариантах дается в сокращенном виде.

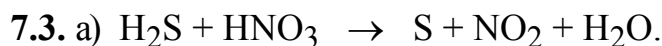
7.1. а) Уравнять ионно-электронным методом окислительно-восстановительную реакцию:



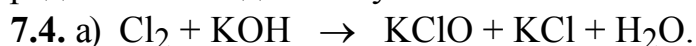
б) Написать уравнения реакций, происходящих при работе ГЭ, составленного из медной и магниевой пластин, опущенных в растворы своих солей с концентрацией катионов 1 моль/л. Определить ЭДС этого элемента.



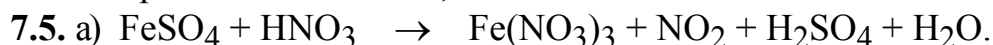
б) Никелевое изделие покрыто серебром. Какой из металлов будет окисляться при коррозии в случае разрушения поверхности покрытия? Составить схему образующегося при этом ГЭ, помня, что коррозия идет во влажном воздухе, содержащем CO_2 .



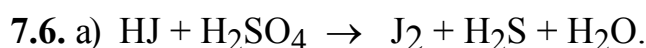
б) При рафинировании меди (электролиз раствора CuSO_4 с растворимым медным анодом) током силой 50 А в течение 4 ч выделилось 224 г меди. Определить выход по току.



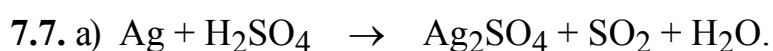
б) Написать схему процесса электролиза водного раствора сульфата меди и рассчитать объем водорода (н. у.), выделившегося на аноде, если на катоде за это же время выделилось 0,318 г меди.



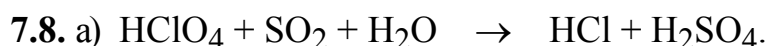
б) В каком направлении будет протекать реакция (значения Red–Ох-потенциалов см. в приложении 3): $\text{KI} + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{KCl} + \text{I}_2$?



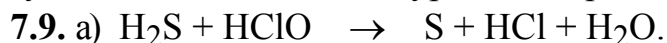
б) Какие процессы происходят на электродах ГЭ, образованного железом, погруженным в раствор его соли с концентрацией $\text{Fe}^{2+} 10^{-3}$ моль/л, и серебром, погруженным в раствор его соли? Определить концентрацию ионов Ag^+ в растворе его соли, если ЭДС этого элемента 1,152 В.



б) Какое время потребуется для выделения всей меди из 40 мл 0,25 н. раствора CuSO_4 ? Сила тока 1,93 А.



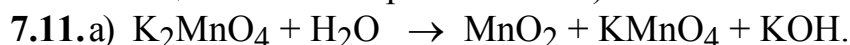
б) Железо находится в контакте с цинком в сернокислой среде. Какой из металлов будет разрушаться в этих условиях? Рассчитать ЭДС и ΔG°_{298} образующегося ГЭ, написать уравнения реакций катодного и анодного процессов.



б) Сколько граммов меди выделится на катоде при пропускании через раствор CuSO_4 тока силой 8 А в течение 10 мин. Выход по току 80 %.



б) Возможна ли реакция между KClO_3 и MnO_2 в кислой среде (значения Red–Ох-потенциалов см. в приложении 3)?



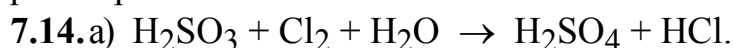
б) При электролизе соли некоторого металла за 2 ч 24 мин 45 с при силе тока 8 А на катоде выделилось 6,48 г этого металла. Вычислить молярную массу эквивалента этого металла.



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



б) 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.



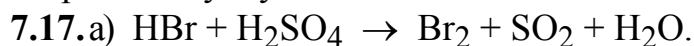
б) В каком направлении будет протекать реакция (значения Red–Ох-потенциалов см. в приложении 3): $\text{CuS} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$?



б) Какие процессы происходят на электродах при электролизе раствора хлорида никеля (II), если оба электрода сделаны из никеля? Как изменится масса анода после пропускания тока силой 3,2 А в течение 30 мин?



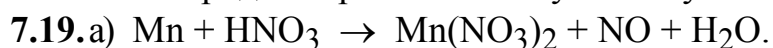
б) Электролизер содержит раствор нитрата свинца (II), анод – свинцовый. Продолжительность электролиза 2 ч 40 мин 50 с, сила тока 5 А. Вычислить теоретическую убыль в весе свинцового анода.



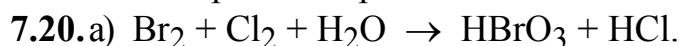
б) Можно ли при стандартных условиях окислить в щелочной среде Fe^{2+} в Fe^{3+} с помощью хромата калия K_2CrO_4 (значения Red–Ох-потенциалов см. в приложении 3)?



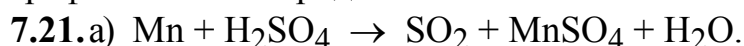
б) Какова эквивалентная концентрация раствора AgNO_3 , если для выделения всего серебра из 0,065 л этого раствора потребовалось пропустить ток силой 0,6 А в течение 20 мин? Электролиз раствора нитрата серебра идет на графитовых электродах. Привести полную схему электролиза.



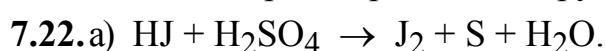
б) Найти массу продуктов, выделившихся на электродах при электролизе водного раствора KOH в течение 1 ч при токе 2 А. Выход по току 90 %. Написать электродные процессы. Анод платиновый.



б) Для получения 1 м³ хлора при электролизе водного раствора хлорида магния было пропущено через раствор 2432 А·ч электричества. Вычислить выход по току. Привести полную схему электролиза раствора MgCl_2 с применением графитовых электродов.



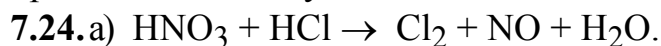
б) Написать процессы, идущие при электрохимической коррозии в слабощелочном водном растворе контактирующей пары металлов Fe/Ni.



б) 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 при н. у.



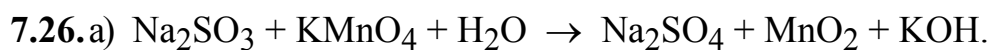
б) Анодное окисление сульфата хрома (III) протекает по уравнению $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4 \text{H}_2\text{O} + 3/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4$. Сколько ампер-часов электричества потребуется для получения таким путем 1 кг дихромовой кислоты при выходе по току 45 %?



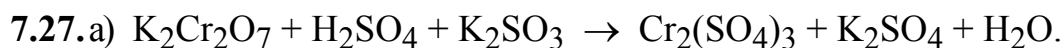
б) Вычислить ЭДС гальванического элемента, образованного кадмиевым электродом, погруженным в 0,001 М раствор CdSO_4 , и цинковым электродом, погруженным в 0,002 М раствор ZnSO_4 , если степень диссоциации этих электролитов при данных концентрациях равна 80 %.



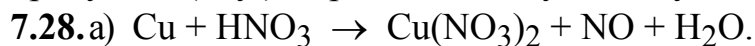
б) Исходя из величин ΔG°_{298} , определить, какие из приведенных металлов – магний, медь, золото – будут подвергаться коррозии во влажном воздухе. Процесс идет по уравнению $\text{Me} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{Me}(\text{OH})_n$.



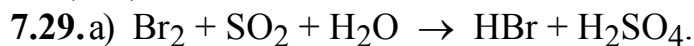
б) В каком направлении будет протекать реакция (значения Red–Ох-потенциалов см. в приложении 3):



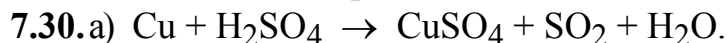
б) Через раствор сульфата магния пропустили ток силой 5,2 А в течение 18 мин. Какие вещества выделяются на электродах и каков объем газообразных продуктов (н. у.)? Привести полную схему электролиза.



б) При электролизе током силой 4 А в течение 40 мин на катоде выделилось 9,084 г металла. Вычислить электрохимический эквивалент этого металла в г/(А·ч).



б) Железо покрыто никелем. Какой из металлов будет корродировать в случае разрушения никелевого покрытия (коррозия происходит в кислой среде)? Составить схему ГЭ, образующегося при этом, написать уравнения реакций катодного и анодного процессов.



б) Какие процессы происходят у электродов магниевое концентрационного ГЭ, если у одного из электродов концентрация ионов Mg^{2+} равна 1 моль/л, а у другого 10^{-3} моль/л? По какому направлению движутся электроны по внешней цепи? Рассчитать ЭДС этого элемента.

Список рекомендуемой литературы

Глинка Н.Л. Общая химия. М.: Химия, 1988.

Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. М.: Интеграл-Пресс, 2003.

Курс химии / Под ред. Н. В. Коровина. 2-е изд., М.: Высш. шк., 2001.

Харин А. Н., Катаева Н. А., Харина А. Т. Курс химии. М.: Высш. шк., 1983.

Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. СПб: Химия, 1994.

Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1994.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Относительная электроотрицательность элементов

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H 2,1							
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe Co Ni 1,9 1,9 1,9
	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,5	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru Rh Pd 2,2 2,2 2,2
	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	
Cs 0,7	Ba 0,9	La-lu 1,0-1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os Ir Pt 2,2 2,2 2,2
	Hg 1,9		Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	
Fr 0,7	Ra 0,9						

2. Стандартные энтальпии образования и стандартные энтропии некоторых веществ при 298 К (25 °С)

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	Δc_p Дж/(моль·К)	Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	Δc_p Дж/(моль·К)
Ag (кр)	0	42,7	25,5	H ₂ O (ж)	-285,8	70,0	75,3
AgNO ₃ (кр)	-120,7	140,9	93,1	H ₂ S (г)	-20,1	205,6	33,9
Al (кр)	0	28,3	24,1	HI (г)	-25,9	206,3	29,2
Al ₂ O ₃ (кр)	-1675,0	50,9	79,0	Mg (кр)	0	32,6	24,8
Ba(NO ₃) ₂ (кр)	-979,0	214,1	151,2	MgO (кр)	-601,2	26,9	37,4
BaO (кр)	-556,6	70,3	47,0	N ₂ (г)	0	191,5	29,1
CH ₃ OH (г)	-201,2	239,7	43,9	NH ₃ (г)	-46,2	192,5	35,7
CH ₄ (г)	-74,9	186,2	35,8	NH ₄ NO ₃ (кр)	-365,4	151,0	139,1
C ₂ H ₄ (г)	52,3	219,4	43,6	N ₂ O (г)	81,6	220,0	39,0
CO (г)	-110,5	197,4	29,2	NO (г)	90,4	210,6	29,8
CO ₂ (г)	-393,5	213,6	37,1	NO ₂ (г)	33,9	240,5	37,1
CS ₂ (ж)	115,3	237,8	76,0	Na ₂ CO ₃ (кр)	-1129,0	146,0	110,0
Ca (кр)	0	41,6	25,1	NaOH (кр)	-426,6	64,2	59,7
CaCO ₃ (кр)	-1206,0	92,9	81,9	Ni (кр)	0	30,2	26,1
CaO (кр)	-635,1	39,7	43,8	NiO (кр)	-239,7	38,0	44,2
Cl ₂ (г)	0	223,0	38,8	O ₂ (г)	0	205,0	29,4
CuCl ₂ (кр)	-205,9	113,0	80,1	PbO	-217,9	67,4	46,0
CuO (кр)	-165,3	42,6	44,9	PbS (кр)	-94,3	91,2	35,0
Fe (кр)	0	27,2	25,2	S (ромб)	0	31,9	22,6

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	Δc_p , Дж/(моль·К)	Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	Δc_p , Дж/(моль·К)
FeO (кр)	-263,7	58,8	48,1	S ₂ (г)	129,1	227,7	32,5
Fe ₂ O ₃ (кр)	-812,3	90,0	103,7	SO ₂ (г)	-296,9	248,1	39,9
Fe ₃ O ₄ (кр)	-1117,5	151,5	143,4	Sb (кр)	0	46,2	25,1
FeS (кр)	-101,0	60,1	51,2	Sb ₂ S ₃	-158,3	182,2	118,0
H ₂ (г)	0	130,6	28,8	I ₂ (г)	0	116,7	54,4
HCl (г)	-92,3	186,7	29,2	V (кр)	0	29,0	25,3
H ₂ O (г)	-241,8	188,7	33,6	V ₂ O ₅ (кр)	-1550,1	131,3	130,2

3. Стандартные, окислительно-восстановительные потенциалы
(по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода при 25 °С)

Окисленная форма	Число получаемых e^-	Восстановленная форма	φ° , В
Mg ²⁺	2	Mg	-2,370
Zn ²⁺	2	Zn	-0,763
Fe ²⁺	2	Fe	-0,440
Cd ²⁺	2	Cd	-0,403
Ni ²⁺	2	Ni	-0,250
CrO ₄ ²⁻ + 2H ₂ O	3	Cr ³⁺ + 4OH ⁻	-0,130
Fe ³⁺	3	Fe	-0,036
S + 2H ⁺	2	H ₂ S	+0,141
Cu ²⁺	2	Cu	+0,337
O ₂ + 2H ₂ O	4	4OH ⁻	+0,401
I ₂	2	2I ⁻	+0,536
Fe ³⁺	1	Fe ²⁺	+0,771
Ag ⁺	1	Ag	+0,799
Br ₂	2	2Br ⁻	+1,065
MnO ₂ + 4H ⁺	2	Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+1,230
ClO ₃ ⁻ + 6H ⁺	6	Cl ⁻ + 3H ₂ O	+1,450
Au ³⁺	3	Au	+1,500
H ₂ O ₂ + 2H ⁺	2	2H ₂ O	+1,776