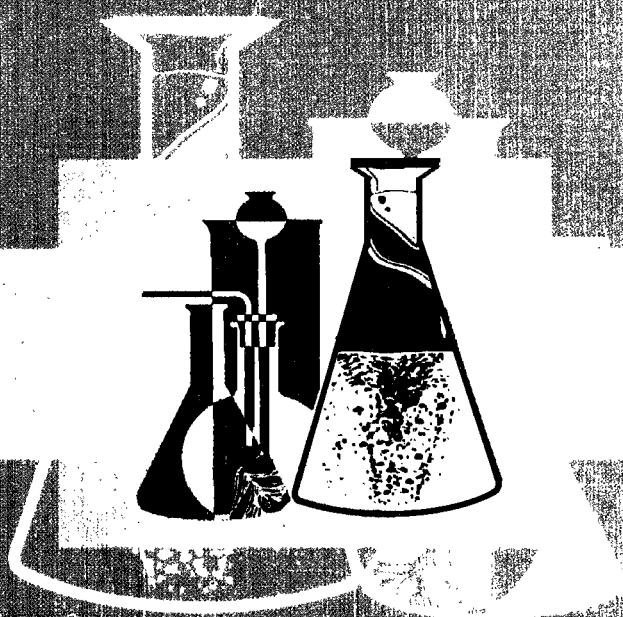


74107
3-159

15

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ



привет АХ-07 - не всем а также ЛГТУ. 5лет протирали штаны, для чего? для корочки? Какие огромные перспективы рассказывались - херня перспектив нет и не будет никогда.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

Под редакцией
профессора Н.В.Коровина

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ, ИСПРАВЛЕННОЕ

Допущено Министерством образования
Российской Федерации
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по техническим
направлениям и специальностям



Москва
«Высшая школа» 2006

УДК 54
ББК 24.1
3-15

Авторы:

**Адамсон Б.И., Гончарук О.Н., Камышова В.К., Коровин Н.В.,
Кулешов Н.В., Ланская И.И., Лапшина Т.В., Удрис Е.Я.,
Уланова Л.Л., Яштулов Н.А.**

Рецензенты:

кафедра химии МГТУ им. Н.Э. Баумана;
проф. А.Ф. Воробьев (зав. каф. общей и неорганической химии
РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Задачи и упражнения по общей химии: Учеб. пособие/
3-15 **Б.И. Адамсон, О.Н. Гончарук, В.Н. Камышова и др.; Под ред.**
Н.В. Коровина.— 3-е изд., испр.— М.: Высш. шк., 2006.— 255 с.: ил.

ISBN 5-06-004140-9

Сборник задач и упражнений по общей химии предназначен для студентов вузов технических направлений и специальностей. Пособие включает в себя задачи и упражнения по разделам: строение атома и периодическая система Д.И. Менделеева, химическая связь и комплексные соединения, взаимодействия молекул, химическая термодинамика, химическая кинетика, растворы, электрохимические процессы, коррозия и защита металлов, химия неметаллов и химия воды, химия металлов, химия и экология.

Разделы имеют краткие сведения, примеры решения задач, задачи для самостоятельного решения, включая задачи повышенной сложности. Пособие также включает справочный материал.

Для студентов вузов, обучающихся по техническим направлениям и специальностям.

УДК 54
ББК 24.1

ISBN 5-06-004140-9

© ФГУП «Издательство «Высшая школа», 2006

Оригинал-макет данного издания является собственностью издательства «Высшая школа» и его репродуцирование (воспроизведение любым способом без согласия издательства) запрещается.

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Предисловие</i>	5
Введение. Химический эквивалент	6
Примеры решения задач	8
Задачи для самостоятельного решения	10
Задачи повышенной сложности	13
Многовариантные задачи	14
1. Строение атома и периодическая система элементов Д.И. Менделеева	16
Примеры решения задач	17
Задачи для самостоятельного решения	21
Задачи повышенной сложности	23
Многовариантные задачи	24
2. Химическая связь	26
Примеры решения задач	31
Задачи для самостоятельного решения	37
Задачи повышенной сложности	39
Многовариантные задачи	40
3. Взаимодействия между молекулами. Комплексные соединения	42
Примеры решения задач	50
Задачи для самостоятельного решения	53
Задачи повышенной сложности	55
Многовариантные задачи	55
4. Энергетика и направление химических процессов. Химическое равновесие	57
Примеры решения задач	63
Задачи для самостоятельного решения	77
Задачи повышенной сложности	87
Многовариантные задачи	89
5. Равновесие в гетерогенных системах	92
Примеры решения задач	94
Задачи для самостоятельного решения	98
Задачи повышенной сложности	103

Многовариантные задачи	104
6. Химическая кинетика	106
Примеры решения задач	112
Задачи для самостоятельного решения	117
Задачи повышенной сложности	120
Многовариантные задачи	122
7. Растворы	125
Примеры решения задач	129
Задачи для самостоятельного решения	141
Задачи повышенной сложности	148
Многовариантные задачи	150
8. Электрохимические процессы	152
Примеры решения задач	156
Задачи для самостоятельного решения	164
Задачи повышенной сложности	169
Многовариантные задачи	171
9. Коррозия и защита металлов	174
Примеры решения задач	177
Задачи для самостоятельного решения	186
Задачи повышенной сложности	189
Многовариантные задачи	190
10. Химия металлов	191
Примеры решения задач	191
Задачи для самостоятельного решения	195
Задачи повышенной сложности	198
11. Химия неметаллов. Химия воды	200
Примеры решения задач	201
Задачи для самостоятельного решения	212
Задачи повышенной сложности	216
Многовариантные задачи	217
12. Химия и экология	219
Примеры решения задач и ответов на вопросы	220
Задачи для самостоятельного решения	225
Задачи повышенной сложности	228
Приложения	230
Ответы на задачи	250
<i>Литература</i>	<i>255</i>

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемые «Задачи и упражнения по общей химии» являются составной частью учебно-методического комплекса по общей химии для студентов технических направлений и специальностей вузов, который включает в себя также учебник (Н.В. Коровин. Общая химия.— М.: Высшая школа, 1998, 2002, 2003, 2004, 2005), «Лабораторные работы по химии», 3-е издание (Под ред. Н.В. Коровина.— М.: Высшая школа, 2001). Данное учебное пособие охватывает основные разделы программы курса химии для технических направлений и специальностей вузов (строение вещества, энергетика химических процессов и равновесие, химическая кинетика, растворы, электрохимические процессы, коррозия и защита металлов, а также химию неметаллов и металлов, химию и экологию).

Каждая глава содержит краткое теоретическое введение, примеры решения задач, задачи для самостоятельного решения, включая задачи повышенной сложности и многовариантные задачи, которые могут быть контрольными задачами, выполняемыми студентами по своему выбору или по заданию преподавателя. Изучив теорию соответствующего раздела курса по учебнику, студент закрепляет материал самостоятельным решением задач. В пособии имеется справочный материал. Для проверки правильности решения задач в конце пособия приведены ответы на задачи.

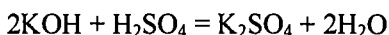
Введение. Химический эквивалент и гл. 6 написаны доц. Л.Л. Улановой, гл. 1 — доц. Н.А. Яштуловым, гл. 2 и 3 — доц. В.К. Камышовой, гл. 4 — доц. Т.В. Лапшиной и доц. Б.И. Адамсоном (разд. Химическое равновесие), гл. 5 и 11 — доц. И.И. Ланской, гл. 7 — доц. Е.Я. Удрис, гл. 8 — доц. О.Н. Гончарук, гл. 9 — проф. Н.В. Кулешовым, гл. 10 и 12 и приложения — проф. Н.В. Коровиным. Общее редактирование проведено проф. Н.В. Коровиным.

ВВЕДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЙ ЭКВИВАЛЕНТ

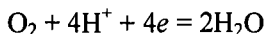
Единицей измерения количества вещества является моль. *Моль* — количество вещества, которое содержит $6,022 \cdot 10^{23}$ структурных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов и др.). Массу одного моля вещества называют *молярной массой* (M). Основной единицей измерения молярной массы является килограмм на моль (кг/моль) или грамм на моль (г/моль). Например, молярная масса метана $M(\text{CH}_4) = 16,01$ г/моль.

Эквивалент (\mathcal{E}) — это реальная или условная частица, соответствующая одному иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. Эквивалент — безразмерная величина, состав которой выражают с помощью химических формул и символов. При определении эквивалента вещества необходимо исходить из конкретной реакции, в которой участвует данное вещество.

Так, из уравнения реакции



следует, что одному иону водорода соответствует одна молекула KOH, одна молекула H_2O , $1/2$ молекулы H_2SO_4 и $1/2$ молекулы K_2SO_4 , поэтому $\mathcal{E}(\text{KOH}) = \text{KOH}$, $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{O}) = \text{H}_2\text{O}$, $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$, $\mathcal{E}(\text{K}_2\text{SO}_4) = 1/2 \text{K}_2\text{SO}_4$. Эквивалент воды в окислительно-восстановительной реакции



отличается от эквивалента, определенного выше. В данном примере одному электрону соответствует $1/2$ молекулы воды, т. е. $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{O}) = 1/2\text{H}_2\text{O}$. Одному электрону эквивалентна $1/4$ молекулы кислорода, следовательно, $\mathcal{E}(\text{O}_2) = 1/4\text{O}_2$.

Моль эквивалентов — количество вещества, содержащего $6,02 \cdot 10^{23}$ эквивалентов. Массу одного моля эквивалентов называют *молярной*

массой эквивалентов вещества (M_3). Единица измерения — г/моль. Например, молярные массы эквивалентов веществ в рассмотренных примерах равны:

$$\begin{aligned}M_3(\text{KOH}) &= M(\text{KOH}) = 56 \text{ г/моль}; \\M_3(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 1/2M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98/2 = 49 \text{ г/моль}; \\M_3(\text{K}_2\text{SO}_4) &= 1/2M(\text{K}_2\text{SO}_4) = 174/2 = 87 \text{ г/моль}; \\M_3(\text{O}_2) &= 32/4 = 8 \text{ г/моль и т. д.}\end{aligned}$$

Число, обозначающее, какая доля от реальной частицы эквивалентна одному иону водорода или одному электрону, называют *фактором эквивалентности* (f_3). Так, в рассмотренных примерах $f_3(\text{KOH}) = 1$; $f_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$; $f_3(\text{K}_2\text{SO}_4) = 1/2$; $f_3(\text{O}_2) = 1/4$.

Для окислительно-восстановительных реакций используют понятие «эквивалентное число» (Z), которое равно числу электронов, присоединенных одной молекулой окислителя или отданных одной молекуле восстановителя.

Для расчета молярной массы эквивалентов вещества используют следующие формулы:

а) для простого вещества

$$M_3 = M_a/B,$$

где M_a — молярная масса атома данного вещества; B — валентность атома;

б) для сложного вещества

$$M_3 = M/(Bn),$$

где M — молярная масса данного вещества; B — валентность функциональной группы; n — число функциональных групп в молекуле.

Для кислот функциональной группой является ион водорода, для оснований — ион гидроксида, для солей — ион металла.

Например, $M_3(\text{Al}) = M_a/B = 27/3 = 9$ г/моль;

$$\begin{aligned}M_3(\text{H}_2\text{SO}_4) &= M/(Bn) = 98/2 = 49 \text{ г/моль}; \\M_3(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) &= M/(Bn) = 342/(3 \cdot 2) = 57 \text{ г/моль}.\end{aligned}$$

Для вычисления объема моля эквивалентов (V_3) газов необходимо знать число молей эквивалентов в одном моле газа. Так, $M_3(\text{H}_2) = 1$ г/моль, что в два раза меньше массы моля, следовательно, объем моля эквивалентов водорода в два раза меньше объема моля, т. е. $V_3(\text{H}_2) = 22,4 : 2 = 11,2$ л.

Аналогично, $M_3(\text{O}_2) = 1/4M(\text{O}_2) = 32 : 4 = 8$ г/моль, отсюда объем одного моля эквивалентов кислорода в четыре раза меньше его молярного объема, т. е. $V_3(\text{O}_2) = 22,4 : 4 = 5,6$ л.

Суть закона эквивалентов заключается в том, что вещества взаимодействуют друг с другом в эквивалентных соотношениях. Математическая запись закона имеет вид:

$$m_1/m_2 = M_{31}/M_{32} = \dots,$$

т.е. массы веществ m , реагирующих друг с другом или получающихся в результате реакции, пропорциональны молярным массам их эквивалентов (закон эквивалентов). Из выражения

$$m_1/M_{31} = m_2/M_{32} = \dots$$

следует, что количества молей эквивалентов веществ в реакции равны между собой.

Для реагирующих веществ, находящихся в растворе, закон эквивалентов удобно представить в виде:

$$c_{\text{э.кв.1}} V_1 = c_{\text{э.кв.2}} V_2,$$

где $c_{\text{э.кв.1}}$ и $c_{\text{э.кв.2}}$ — молярные концентрации эквивалентов растворов, моль экв./л; V_1 и V_2 — объемы реагирующих растворов, л.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. Металл образует два хлорида, содержащих соответственно 73,86 и 84,96 % (масс.) металла. Вычислите молярные массы эквивалентов металла в каждом соединении.

Решение. Вычислим содержание хлора в первом хлориде, приняв массу хлорида за 100 %:

$$100 - 73,86 = 26,14 \%,$$

т.е. на 73,86 частей массы металла приходится 26,14 частей массы хлора или на 73,86 г металла приходится 26,14 г хлора.

Зная, что молярная масса эквивалента иона хлора равна 35,5 г/моль, определим молярную массу эквивалента металла в первом хлориде по закону эквивалентов:

$$\begin{aligned} m(M_1)/M_3(M_1) &= m(\text{Cl}^-)/M_3(\text{Cl}^-); \\ M_3(M_1) &= 73,86 \cdot 35,5/26,14 = 100,3 \text{ г/моль.} \end{aligned}$$

Аналогично, на 84,96 г металла приходится 15,04 г хлора во втором хлориде. Отсюда находим молярную массу эквивалента металла во втором хлориде:

$$\begin{aligned} m(M_2)/M_3(M_2) &= m(\text{Cl}^-)/M_3(\text{Cl}^-); \\ M_3(M_2) &= 84,96 \cdot 35,5/15,04 = 200,5 \text{ г/моль.} \end{aligned}$$

2. При сгорании металла образуется 9,43 г его оксида. Молярная масса эквивалента оксида металла равна 17 г/моль. Какая масса металла вступила в реакцию?

Решение. Учитывая, что M_3 (оксида металла) = M_3 (кислорода) + M_3 (металла), можно найти молярную массу эквивалента металла:

$$M_3 \text{ (металла)} = M_3(\text{оксида металла}) - M_3(\text{кислорода}) = 17 - 8 = 9 \text{ г/моль.}$$

По закону эквивалентов найдем количество металла, вступившего в реакцию: $m(\text{оксида металла})/M_3(\text{оксида металла}) = m(\text{металла})/M_3(\text{металла})$; $m(\text{металла}) = 9,43 \cdot 9/17 = 4,99 \text{ г.}$

3. Идентифицируйте металл, если 0,24 г его вытеснили из кислоты 221 мл водорода (н.у.) с образованием иона со степенью окисления + 2.

Решение. В законе эквивалентов заменим массу водорода и его молярную массу эквивалента соответствующими объемами. Напомним, что объем 1 моль эквивалентов водорода равен 11 200 мл (н.у.). Тогда

$$m \text{ (металла)}/M_3 \text{ (металла)} = V_0(\text{H}_2)/V_3(\text{H}_2);$$
$$M_3 \text{ (металла)} = 0,24 \cdot 11\,200/221 = 12,16 \text{ г/моль.}$$

Так как искомый металл проявляет степень окисления + 2, то его молярная масса

$$M \text{ (металла)} = M_3 \text{ (металла)} \cdot 2 = 12,16 \cdot 2 = 24,3 \text{ г/моль,}$$

следовательно, искомый металл — магний.

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

Решение. Находим объем, который занимают 113 мл водорода при н. у.:

$$V_0 = V_p T_0 / (p_0 T) = 113 \cdot 97,83 \cdot 273 / (101,3 \cdot 291) = 103 \text{ мл.}$$

Зная, что молярная масса эквивалента алюминия равна 9 г/моль и объем одного моля эквивалентов водорода при н. у. равен 11,2 л, по закону эквивалентов получим:

$$m(\text{Al})/M_3(\text{Al}) = V_0(\text{H}_2)/V_3(\text{H}_2); \quad m(\text{Al}) = 9 \cdot 103/11\,200 = 0,082 \text{ г.}$$

Следовательно, в кислоте растворили 0,082 г алюминия.

5. Определите количество моль эквивалентов сульфата алюминия, образующееся при взаимодействии 78 г гидроксида алюминия с избытком серной кислоты.

Решение. Находим молярную массу эквивалентов гидроксида алюминия:

$$M_3(\text{Al}(\text{OH})_3) = (27 + (16 + 1) \cdot 3)/3 = 26 \text{ г/моль.}$$

Определим количество моль эквивалентов гидроксида алюминия:

$$n(\text{Al}(\text{OH})_3) = m(\text{Al}(\text{OH})_3)/M_3(\text{Al}(\text{OH})_3) = 78/26 = 3 \text{ моль экв.}$$

По закону эквивалентов количество моль эквивалентов гидроксида алюминия равно количеству моль эквивалентов сульфата алюминия, т.е.

$$n(\text{Al}(\text{OH})_3) = n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 3 \text{ моль экв.}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

В.1. Приведите примеры химических соединений с молярной массой, равной молярной массе эквивалента.

В.2. Сколько моль эквивалентов содержится в 100 г карбоната кальция?

В.3. Вычислите объем моль эквивалентов аммиака при н. у. по реакции



В.4. Определите массу трех молей эквивалентов гидроксида натрия.

В.5. Чему равна масса моль эквивалентов хлорида кальция?

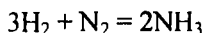
В.6. Сколько моль эквивалентов содержится в 10 г гидроксида бария?

В.7. Какой объем занимают 0,2 моль эквивалентов водорода (н. у.)?

В.8. Определите объем 2 моль эквивалентов кислорода (н. у.).

В.9. Какова реакция среды, если в растворе содержится 1 моль эквивалентов KOH и 1 моль эквивалентов H_3PO_4 ?

В.10. Какой объем водорода при н. у. вступит во взаимодействие, если по реакции



получено 2 моль эквивалентов аммиака?

В.11. При сгорании 1,5 г металла получилось 2,1 г оксида. Рассчитайте молярную массу эквивалента этого металла.

В.12. Для получения гидроксида железа (III) смешали растворы, содержащие 0,2 моль эквивалентов щелочи и 0,3 моль эквивалентов

хлорида железа (III). Сколько граммов гидроксида железа (III) получилось в результате реакции?

В.13. Сколько граммов гидроксида натрия вступило в реакцию, если в результате получилось 2 моль эквивалентов металла?

В.14. Сколько моль эквивалентов металла вступило в реакцию с кислотой, если при этом выделилось 5,6 л водорода при нормальных условиях?

В.15. Сколько моль эквивалентов сероводорода получилось при взаимодействии водорода и 8 г серы при н. у.?

В.16. Определите металл, если 8,34 г его окисляются 0,68 л кислорода (н. у.). Металл окисляется до степени окисления + 2.

В.17. При взаимодействии 7 г двухвалентного металла с серой образовалось 11 г сульфида. Какой был взят металл для получения сульфида?

В.18. Алюминий массой 1 г и цинк массой 1 г растворили в пробирках с соляной кислотой. Одинаковые ли объемы водорода выделяются в первом и во втором случае? Ответ подтвердите расчетом.

В.19. Какую массу цинка растворили в кислоте, если при 291 К и давлении 101,3 кПа выделилось 119,4 мл водорода?

В.20. При взаимодействии водорода и азота получено 6 моль эквивалентов аммиака. Какие объемы водорода и азота вступили при этом в реакцию при н. у.?

В.21. При взаимодействии кислорода и неметалла израсходовано 1,12 л кислорода (н. у.). Определите количество моль эквивалентов полученного оксида неметалла (IV).

В.22. К раствору, содержащему 1 г HNO_3 , прибавили раствор, содержащий 1 г NaOH . Какая реакция среды полученного раствора? Ответ подтвердите расчетом.

В.23. В каком количестве NaOH содержится столько же моль эквивалентов, сколько в 140 г KOH ?

В.24. Молярная масса эквивалента металла равна 56,2 г/моль. Вычислите массовую долю металла в его оксиде.

В.25. Одно и то же количество металла соединяется с 0,200 г кислорода и 3,17 г одного из галогенов. Определите молярную массу эквивалента галогена.

В.26. Какой объем кислорода вступит в реакцию с 3 моль эквивалентами азота при нормальных условиях?

В.27. Хлорид металла содержит 69% хлора. Вычислите молярную массу эквивалента металла.

В.28. Некоторое количество металла, молярная масса эквивалента которого равна 27,9 г/моль, вытесняет 0,7 л водорода (н. у.). Определите массу металла.

В.29. Металл массой 1 г соединяется с 8,89 г брома и 1,78 г серы. Определите молярную массу эквивалента металла.

В.30. Мышьяк образует два оксида, из которых один содержит 65,2% As, другой — 75,7% As. Определите молярную массу эквивалента мышьяка в обоих оксидах.

В.31. Сколько моль эквивалентов HNO_3 , участвующей в реакции обмена, содержится в 1 л раствора, если концентрация этого раствора равна 0,0315 г/мл?

В.32. При восстановлении 5,1 г оксида металла (III) образовалось 2,7 г воды. Определите молярную массу эквивалента и молярную массу металла, если молярная масса эквивалента воды равна 9 г/моль.

В.33. На нейтрализацию 0,471 г фосфористой кислоты израсходовано 0,664 г KOH. Вычислите молярную массу эквивалента кислоты.

В.34. На осаждение хлора, содержащегося в 0,666 г соли, израсходовано 1,088 г нитрата серебра. Вычислите молярную массу эквивалента соли.

В.35. Определите молярную массу эквивалента воды при реакции ее с металлическим натрием и с оксидом натрия.

В.36. Рассчитайте молярную массу эквивалента кислоты, если на нейтрализацию 9 г ее израсходовано 8 г гидроксида натрия.

В.37. Определите молярную массу эквивалента металла, если из 48,15 г его оксида можно получить 88,65 г его нитрата. В соединениях металл проявляет степень окисления +2.

В.38. При пропускании сероводорода через раствор, содержащий 2,98 г хлорида металла со степенью окисления +1, образуется 2,2 г его сульфида. Вычислите молярную массу эквивалента металла.

В.39. При нагревании 20,06 г металла получено 21,66 г оксида. Определите молярную массу эквивалента металла.

В.40. Рассчитайте молярную массу эквивалента элемента, если массовая доля серы в соединении этого элемента с серой равна 13,8%, а молярная масса эквивалента серы — 16,03 г/моль.

В.41. Рассчитайте точную относительную атомную массу металла, если известно, что 23,92 г его соединились с 10,0 г серы, а приблизительная относительная атомная масса равна 120.

В.42. При взаимодействии кислорода с азотом получено 4 моль эквивалентов оксида азота (IV). Рассчитайте объемы газов, вступивших в реакцию при н. у.

В.43. При взаимодействии 22 г металла с кислотой выделилось 8,4 л водорода при нормальных условиях. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла. Сколько потребуется литров кислорода для окисления этого же количества металла?

В.44. 0,43 г металла при реакции с кислотой вытеснили при н. у. 123,3 мл водорода. 1,555 г этого же металла вступают во взаимодействие с 1,415 г некоторого неметалла. Рассчитайте молярную массу эквивалента неметалла.

В.45. При взаимодействии магния с кислотой выделилось 100 мл водорода, собранного и измеренного над водой при 291 К и 101,3 кПа. Давление насыщенного пара воды при этой температуре равно 2,07 кПа. Рассчитайте массу магния, вступившего в реакцию.

В.46. На нейтрализацию фосфорной кислоты массой 0,943 г израсходовано гидроксида калия массой 1,077 г. Рассчитайте основность фосфорной кислоты.

В.47. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла, зная, что 28,5 г его при взаимодействии с водородом образуют 30 г водородного соединения.

В.48. Металл массой 0,5 г вытеснил из раствора кислоты 198 мл водорода, собранного и измеренного над водой при 298 К и 99,3 кПа. Давление насыщенного пара воды — 3,13 кПа. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла.

В.49. Металл массой 13,43 г и степенью окисления +2 вытеснил из кислоты 5 л водорода, собранного над водой и измеренного при температуре 291 К и 101,3 кПа. Давление насыщенного пара воды — 2,07 кПа. Определите, какой это металл.

В.50. Оксид металла содержит 28,65% кислорода, а соединение того же металла с галогеном — 48,72% галогена. Рассчитайте молярную массу эквивалента галогена.

В.51. Определите степень окисления золота в соединении состава: 64,9% золота и 35,1% хлора.

ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ

В.52. Молярная масса эквивалента некоторого элемента равна 24,99 г/моль. Вычислите массовую долю (%) кислорода в оксиде этого элемента; объем водорода, который потребуется для восстановления 4,95 г его кислородного соединения.

В.53. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла, если при получении средней соли этого металла на каждые 0,002 кг металла расходуется 0,00327 кг H_3PO_4 ; 0,006 кг этого металла вытесняют из H_3PO_4 такой объем водорода, сколько его вытесняет 0,0027 кг алюминия.

В.54. Металл массой 0,004086 кг вытесняет из кислоты 1,4 л водорода, измеренного при н. у. Металл с такой же массой вытесняет

0,01295 кг свинца из раствора его солей. Вычислите молярную массу эквивалента свинца.

В.55. Определите молярную массу эквивалента металла со степенью окисления +2, если из 48,15 г оксида его можно получить 88,65 г его нитрата.

В.56. Сколько моль эквивалентов извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ потребуется для нейтрализации 196 г фосфорной кислоты для получения одно-, двух- и трехзамещенного фосфата кальция?

В.57. По реакциям нейтрализации серной кислоты и ортофосфорной одинаковым количеством щелочи образовались соответственно сульфат и дигидроортофосфат. Каково отношение масс этих кислот, пошедших на нейтрализацию?

В.58. Смешали 800 мл 3 н. раствора KOH и 1,2 л раствора KOH с массовой долей 12% и плотностью раствора 1,1 г/мл. Сколько моль эквивалентов щелочи содержится в 500 мл полученного раствора?

В.59. Сколько моль эквивалентов CaCO_3 могут прореагировать с 179 мл раствора HCl плотностью 1,02 г/мл с массовой долей 4%?

В.60. Сколько моль эквивалентов алюминия прореагирует с 86 мл раствора соляной кислоты плотностью 1,06 г/мл с массовой долей 12%?

В.61. Раствор HNO_3 объемом 76,15 мл с массовой долей 54% и плотностью 1,34 г/мл добавили к 1 л воды. Сколько моль эквивалентов кислоты содержится в 100 г полученного раствора?

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

Рассчитайте массу (или объем) продуктов реакции, если прореагировало указанное количество моль эквивалентов одного из веществ при нормальных условиях.

Номер варианта	Реакция	Количество моль эквивалентов исходного вещества
1	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$	0,2 моль Zn
2	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2$	0,3 моль O_3
3	$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$	1 моль O_2
4	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{HCl} = \text{CuOHCl} + \text{H}_2\text{O}$	0,5 моль HCl
5	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,5 моль HCl
6	$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	4 моль KOH
7	$\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{SO}_3$	0,1 моль O_2
8	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	2 моль H_2O
9	$\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$	3 моль N_2
10	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$	0,6 моль H_2

Номер варианта	Реакция	Количество моль эквивалентов исходного вещества
11	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,4 моль H_2
12	$2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	0,1 моль H_2O_2
13	$3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$	3 моль H_2
14	$\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}_6 = 2\text{NO}_2$	1 моль N_2O_4
15	$2\text{NH}_4\text{NO}_3 = 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 2\text{N}_2$	0,2 моль NH_4NO_3
16	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,4 моль O_2
17	$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,5 моль H_2
18	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	2 моль O_2
19	$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	3 моль O_2
20	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	5 моль O_2
21	$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 = 2\text{CH}_4$	0,1 моль H_2
22	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2 = \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$	0,6 моль PbO_2
23	$\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}_2$	0,4 моль H_2O
24	$2\text{PbS} + 3\text{O}_2 = 2\text{PbO} + 2\text{SO}_2$	0,3 моль O_2
25	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$	2 моль SiO_2
26	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$	0,5 моль Cl_2
27	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2$	1 моль $\text{C}_2\text{H}_{12}\text{O}_6$
28	$2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$	3 моль O_2
29	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	2 моль SO_2
30	$\text{CS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$	6 моль O_2

1. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

При решении задач, относящихся к квантово-механической модели атома, необходимо обратить внимание на основные уравнения и выводы из постулатов квантовой механики, которые используются для описания квантово-механической модели атомов: уравнение де Бройля, постулат Планка, соотношение Гейзенберга, принцип минимума энергии, запрет Паули, правило Гунда [1, § 1.1—1.3].

Далее, совершенно обязательным является осознанная интерпретация полученного результата: сопоставление его с модельными представлениями и физическим смыслом, сравнение с известными табличными величинами, понимание относительной величины полученных численных решений — и, как следствие, составление вывода по решению задачи. Отметим, что при решении многих задач используются значения фундаментальных постоянных, приведенных в справочной литературе.

Умение пользоваться периодической системой элементов (ПСЭ) — это залог успешного ответа на вопросы, касающиеся свойств атомов элементов. Нет необходимости запоминать полные электронные конфигурации атомов всех элементов, хотя некоторые простейшие полезно было бы знать наизусть — водород (H), азот (N), кислород (O), натрий (Na), серебро (Ag) и золото (Au). Важно ориентироваться в ПСЭ. Например, нужно знать расположение *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементов, принципы заполнения электронных оболочек атомов, изменение свойств атомов элементов по группам и периодам. Обращайтесь к тексту учебника — там вы найдете необходимые разъяснения [1, § 1.4, 1.5].

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1.1. Определите длину волны объекта массой 100 кг, перемещающегося со скоростью 6 м/с. Характерны ли для этого объекта волновые свойства?

Решение. Уравнение де Бройля выражает связь длины волны частицы с его массой и скоростью:

$$\lambda = h/mv = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} / (100 \text{ кг} \cdot 6 \text{ м/с}) = 1,10 \cdot 10^{-36} \text{ м}.$$

Большая это величина или малая? Атом водорода дает излучение в интервале $\sim 10^{-7} - 10^{-6}$ м [см. 1. рис. 1.1 и 1.2]; как метровый диапазон радиоволн (1 м – 100 м), так и γ -лучи ($\sim 10^{-15}$ м) имеют длины волн несравнимо больше, чем полученный результат, не поддающийся измерению современными приборами. Следовательно, для такого тела не характерны волновые свойства, это не микрообъект, а макрообъект, обладающий большой массой и относительно малой скоростью.

1.2. Какова погрешность в определении координаты электрона Δx , движущегося в атоме со скоростью $v_x = 2,0 \cdot 10^7$ м/с, если погрешность в определении его скорости Δv_x составляет 1%? Сравните полученный результат с радиусом электрона ($r_e = 2,82 \cdot 10^{-15}$ м) и размерами атомов.

Решение. Запишем соотношение неопределенности Гейзенберга

$$\Delta x \Delta p_x \geq h/2\pi.$$

Так как $\Delta p_x = m_e \Delta v_x$, где $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг — масса электрона. Поэтому получаем: $\Delta x \geq h/(2\pi m_e \Delta v_x)$

$$\Delta x \geq 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} / (2 \cdot 3,14 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 0,01 \cdot 2 \cdot 10^7 \text{ м/с})$$
$$\Delta x \geq 5,79 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Неопределенность в координате электрона Δx больше размера самого электрона и радиусов ядер на 4, 5 порядков! При высокой точности определения скорости неопределенность в координате электрона сравнима с размерами атомов [см. 1, рис. 1.5]. Следовательно, нахождение электрона в атоме имеет вероятностный характер.

1.3. Выделяется или поглощается энергия при переходе электрона атома водорода с первого энергетического уровня ($n = 1$) на второй энергетический уровень ($n = 2$)? Как связана энергия перехода с частотой излучения?

Решение. Уровень K ($n = 1$) имеет минимальное значение энергии. Поэтому при переходе на уровень L ($n = 2$) поглощается энергия [см. 1, рис. 1.3], равная

$$\Delta E_{(1 \rightarrow 2)} = h\nu_{(1 \rightarrow 2)},$$

где ν — частота излучения.

I.4. Имеется ли d -подуровень на втором энергетическом уровне?

Решение. Нет, так как для d -подуровня $l = 2$, что возможно только для значений $n \geq 3$.

I.5. Почему число АО на L -уровне равно четырем?

Решение. Каждая АО характеризуется тремя значениями квантовых чисел: n, l, m_l . Уровень L ($n = 2$) имеет два подуровня: $l = 0$ и $l = 1$. При $l = 0$ имеется единственное значение $m_l = 0$ (одна АО), а при $l = 1$ имеется три значения $m_l = -1, 0, +1$ (всего три АО), следовательно, общее число АО на L -уровне равно четырем.

I.6. Каково максимальное число ориентаций f -орбиталей в пространстве?

Решение. Так как при $l = 3$ (f -подуровень) имеется семь значений квантового числа $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$, характеризующих ориентацию электронных облаков в пространстве, то число ориентаций f -орбиталей равно семи.

I.7. Возможно ли наличие в атоме двух электронов с одинаковыми значениями трех квантовых чисел: l, m_l, m_s ?

Решение. Да, возможно, это не противоречит принципу Паули. Например, для первого электрона $n = 1, l = 0$ (s -электрон), $m_l = 0, m_s = +1/2$ и для второго $n = 2, l = 0$ (s -электрон), $m_l = 0, m_s = +1/2$.

I.8. Покажите графически распределение электронов в атомах с конфигурацией d^4 в основном состоянии. Определите суммарное значение m_s всех четырех электронов.

Решение. В соответствии с правилом Гунда суммарный спиновый момент электронов должен быть максимален и равен: $\Sigma m_s = 4 \cdot 1/2 = 2$ при следующем распределении:



I.9. Назовите элемент с формирующим $4d^2$ -электроном. Объясните положение этого элемента в периодической системе элементов.

Решение. В соответствии с уравнением Шредингера, заполнение предвнешнего $4d$ -подуровня происходит в 5 периоде после заполнения $5s$ -подуровня. Второй d -элемент 5 периода — это цирконий (Zr). Он находится в IVB-подгруппе, так как имеет два электрона на внешнем $5s$ -подуровне и два электрона на предвнешнем $4d$ -подуровне (в том числе формирующий электрон) — всего четыре электрона. Электронная конфигурация циркония Zr — $[\text{Kr}]4d^25s^2$ (элемент № 40).

I.10. Напишите электронную конфигурацию атома олова Sn (элемент № 50).

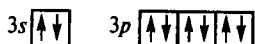
Решение. Элемент № 50 расположен в 5 периоде и IVA-подгруппе. Следовательно: а) внешние электроны расположены на пятом энергетическом уровне ($n = 5$), б) номер группы IV и индекс главной подгруппы A указывают на расположение четырех электронов (в том числе формирующего) именно на внешнем (пятом) уровне. Каждый уровень начинается двумя s -элементами, затем следуют p -элементы (при $n \geq 2$). Таким образом, электронная конфигурация атома олова Sn — $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$.

I.11. Почему элементы № 40 и № 50 расположены в одном периоде (5), одной IV группе, но разных подгруппах — A и B?

Решение. Электронная конфигурация атомов элементов № 40 циркония и № 50 олова соответственно Zr — $[\text{Kr}]4d^25s^2$ и Sn — $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$ (см. вопросы 7 и 8). Внешние электроны двух атомов расположены на пятом уровне ($n = 5$), значит, это элементы 5 периода. Сумма числа электронов на внешнем уровне (пятом) и незавершенном предвнешнем подуровне ($4d$) равна четырем, учтем, что у олова $4d$ -подуровень завершен, значит, это элементы IV группы. Но, формирующий электрон у Zr (d -электрон) расположен на предвнешнем уровне, а у Sn (p -электрон) — на внешнем. Поэтому, Zr — элемент побочной подгруппы B, а Sn — главной A.

I.12. Запишите электронную конфигурацию двухзарядного отрицательного иона серы S^{2-} . Изменяется ли и каким образом радиус отрицательного иона серы по сравнению с нейтральным атомом серы?

Решение. Двухзарядный отрицательный ион серы S^{2-} должен иметь на два электрона больше, чем нейтральный атом серы S. Электронная конфигурация атома серы S — $[\text{Ne}]3s^23p^4$, так как сера расположена в 3 периоде и VIA подгруппе (подробнее смотри ответы 9, 10, 11). Следовательно, электронная конфигурация иона серы S^{2-} — $[\text{Ne}]3s^23p^6$ соответствует электронной конфигурации аргона $[\text{Ar}]$, но с ядром атома серы. Два дополнительных электрона в ионе серы занимают $3p$ -подуровень, имеющий наименьшую энергию и два вакантных места до своего завершения:



Присоединение двух дополнительных электронов к атому серы увеличивает радиус отрицательного иона вследствие меньшей величины взаимодействия двух внешних электронов с ядром и экранированием этих внешних электронов от ядра внутренними электронами. Действительно, по табличным данным радиус атома серы $r(\text{S}) = 0,102$ нм, а иона серы $r(\text{S}^{2-}) = 0,186$ нм.

I.13. Запишите электронную конфигурацию двухзарядного положительного иона олова Sn^{2+} и четырехзарядного Sn^{4+} . Как соотносятся энергии ионизации у этих ионов и их радиусы?

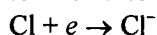
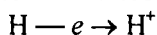
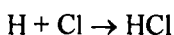
Решение. Двухзарядный ион олова Sn^{2+} и четырехзарядный ион Sn^{4+} должны иметь соответственно на два и четыре электрона меньше, чем нейтральный атом олова. Электронная конфигурация атома олова Sn — $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$, так как олово расположено в 5 периоде и IVA-подгруппе. При ионизации электроны удаляются именно с внешнего уровня, где они наиболее удалены от ядра атома. Следовательно, электронная конфигурация ионов Sn^{2+} — $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^0$ и Sn^{4+} — $[\text{Kr}]4d^{10}5s^05p^0$.

При удалении электронов от ядра в процессе ионизации необходимо затратить энергию ионизации, причем тем большую, чем больше заряд иона [см. 1, § 1.4]. Поэтому энергии ионизации соотносятся как $I_1 < I_2 < I_4$.

Удаление электронов из нейтрального атома при образовании положительных ионов уменьшает их радиусы вследствие уменьшения периферийной электронной плотности и большего притяжения оставшихся электронов к ядру из-за уменьшения межэлектронного отталкивания. Действительно, по табличным данным радиус атома олова $r(\text{Sn}) = 0,158$ нм, иона $r(\text{Sn}^{2+}) = 0,102$ нм, иона $r(\text{Sn}^{4+}) = 0,067$ нм.

I.14. Могут ли атомы неметаллов проявлять восстановительные свойства?

Решение. В реакциях с более сильным окислителем данный неметалл является восстановителем, например:



Водород — восстановитель ($\text{ЭО} = 2,1$), хлор — окислитель ($\text{ЭО} = 3,0$). Исключение составляет только фтор, который во всех реакциях проявляет только окислительные свойства и имеет самое большое значение электроотрицательности. Это связано с высоким эффективным зарядом ядра, действующим на электроны внешнего уровня, сравнительно малым радиусом атома и, как следствие, высокой энергией связи внешних электронов с ядром.

I.15. На основании электронного строения атома серы определите число электронов, принимающих участие в восстановлении и окислении этого атома.

Решение. Электронная конфигурация атома серы $1s^22s^22p^63s^23p^4$. До устойчивого октета на внешнем уровне атому недостает двух элект-

тронов. Принимая их, атом серы проявляет свойства окислителя (например, в H_2S): $\text{S} + 2e \rightarrow \text{S}^{2-}$.

Как восстановитель атом серы может отдавать электроны внешнего уровня (максимально шесть, например, в SF_6): $\text{S} - 6e \rightarrow \text{S}^{6+}$.

Для серы ЭО = 2,5; для водорода ЭО = 2,1; для фтора ЭО = 4,0.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1.1. Определите длину волны α -частицы массой $6,64 \cdot 10^{-27}$ кг, перемещающейся со скоростью $1 \cdot 10^4$ м/с. Сравните диапазон рентгеновского излучения ($10^{-1} - 10^{-3}$) нм с полученным результатом.

1.2. Какова погрешность в определении координаты протона Δx , движущегося со скоростью $2 \cdot 10^4$ м/с, если погрешность в определении его скорости составляет 2%, а масса протона равна $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг. Сравните полученный результат с размерами радиусов атомов.

1.3. Выделяется или поглощается энергия при переходе электрона атома водорода с третьего энергетического уровня ($n = 3$) на первый уровень ($n = 1$)? Сравните ответ с рис. 1.2. [1].

1.4. Укажите число атомных орбиталей на: а) s -подуровне, б) p -подуровне, в) d -подуровне, г) f -подуровне и определите максимальное число электронов на каждом из подуровней.

1.5. Каково максимальное число ориентаций d -орбиталей в пространстве? Различаются ли энергии d -орбиталей?

1.6. Возможно ли нахождение электрона в атоме водорода в возбужденном состоянии на f -подуровне? Если «да», то при каком значении n ?

1.7. Возможно ли наличие в атоме двух электронов с одинаковыми значениями трех квантовых чисел: n , m_l и m_s ? Приведите примеры.

1.8. Покажите графически распределение электронов в атомах с конфигурацией d^3 в основном состоянии. Определите суммарное значение m_s трех электронов.

1.9. Покажите графически распределение электронов в атомах на f -подуровне с конфигурацией f^7 в основном состоянии. Какое правило использовалось для ответа?

1.10. Атом какого элемента в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$? Определите общее число энергетических уровней и подуровней, занимаемых электронами в данном атоме.

1.11. Запишите электронную конфигурацию атома ванадия (V) в основном состоянии и все квантовые числа его неспаренных электронов. Сколько свободных d -орбиталей содержится на предвнешнем энергетическом уровне?

1.12. Напишите краткую электронную конфигурацию атомов кремния (Si) и свинца (Pb). Являются ли они аналогами электронной структуры?

1.13. Укажите номер подгруппы атомов элементов, у которых электронная конфигурация внешнего уровня и незавершенного предвнешнего подуровня $(n-1)d^2ns^2$.

1.14. Перечислите элементы, атомы которых завершают формирование К- и L-оболочек. К какой подгруппе и почему относятся эти элементы?

1.15. Назовите элемент, атомы которого на энергетическом уровне с $n=5$ имеют девять электронов. Перечислите аналоги электронной структуры этого элемента.

1.16. Объясните, какая из двух электронных конфигураций атома бора (B): первая — $1s^2 2s^1 2p^2$ или вторая — $1s^2 2s^2 2p^1$ соответствует основному состоянию? Покажите графически распределение электронов по атомным орбиталиям.

1.17. Каким элементом s , p , d или f является лантан (La)? Ответ объясните.

1.18. Назовите номер периода ПСЭ, в котором располагаются элементы с $4d$ -формирующими электронами. Каково общее число $4d$ -элементов?

1.19. Запишите электронную конфигурацию атомов элементов № 24 и № 34. Почему они расположены в одном периоде (каком?) и одной группе (какой?)?

1.20. Почему в VII группе ПСЭ объединены атомы элементов неметаллов — галогенов (А-подгруппа) и атомы элементов с характерными металлическими свойствами (В-подгруппа)?

1.21. У атомов элементов IIB-подгруппы (Cu, Ag, Au) наблюдается явление «провала» электрона. Запишите общую сокращенную электронную формулу атомов этих элементов без «провала» и с «провалом» электрона; чем обусловлен этот эффект?

1.22. Что понимают под процессом ионизации данного атома? Затрачивается или поглощается энергия при образовании положительных ионов? Приведите примеры.

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

1.24. Назовите элементы, положительные ионы которых имеют следующие электронные конфигурации: $1s^0$ (Э^{2+}); $1s^2 2s^0$ (Э^{2+}), $1s^2 2s^0 2p^0$ (Э^{3+}); $1s^2 2s^2 2p^0$ (Э^{2+}); $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0 4s^0$ (Э^{4+}).

1.25. Атомы какого из элементов VIA-подгруппы в большей степени проявляют восстановительные свойства по отношению к фтору?

1.26. У атомов какого из элементов — хрома (Cr) или селена (Se) в большей степени выражены металлические свойства? При взаимодействии атомов хрома и селена какой из них проявляет восстановительные свойства?

1.27. Назовите элементы, отрицательные ионы которых имеют следующие электронные конфигурации: $1s^2 2s^2 2p^6$ (\ominus^{1-}), $1s^2 2s^2 2p^6$ (\ominus^{2-}); $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (\ominus^{3-}); $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6$ (\ominus^{3-}).

1.28. Напишите электронные конфигурации ионов Ba^{2+} и La^{3+} . Почему атомы элементов бария и лантана являются сильными восстановителями?

1.29. Напишите электронные конфигурации ионов Se^{2-} и Se^{6+} . Почему для селена характерны как окислительные, так и восстановительные свойства?

1.30. Какой из атомов — хлор или йод является окислителем при образовании молекулы ICl из атомов? У какого из этих атомов сильнее выражена способность притягивать к себе электроны?

1.31. На основании электронного строения атома брома (Br) определите число электронов, которые могут принимать участие в процессе окисления и восстановления этого атома. Приведите примеры атомов элементов VA-подгруппы окислителей и восстановителей по отношению к бром.

1.32. Запишите электронную конфигурацию двухзарядного отрицательного иона селена (Se^{2-}). Изменяется ли и как радиус отрицательного иона селена по сравнению с нейтральным атомом селена?

1.33. Запишите электронную конфигурацию двухзарядного положительного иона марганца (Mn^{2+}) и четырехзарядного (Mn^{4+}). Как соотносятся энергии ионизации у этих ионов и их ионные радиусы?

1.34. Увеличиваются или уменьшаются значения энергии сродства к электрону у атомов элементов VIIA-подгруппы от фтора к астату?

1.35. Может ли и почему азот (N) быть окислителем по отношению к хлору (Cl)?

ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ

1.36. Запишите краткие электронные конфигурации атомов нестабильных элементов № 112 и № 118. Назовите номера подгрупп ПСЭ, в которых должны располагаться эти элементы.

1.37. Запишите электронную конфигурацию атома ниобия (№ 41) с учетом и без учета «провала» электрона. Изменяются ли при этом квантовые числа формирующего электрона; каковы их значения?

1.38. Запишите краткую электронную конфигурацию атома палладия (№ 46) с учетом и без учета «провала» электрона. Изменяются ли

при этом квантовые числа формирующего электрона; каковы их значения?

1.39. Какова тенденция изменения радиусов атомов и энергии ионизации у *d*-элементов 6 периода? Объясните причину.

1.40. На основании электронного строения атома титана (Ti), определите максимальное число электронов, которые могут принимать участие в процессе окисления этого атома. Приведите два примера атомов элементов наиболее сильных окислителей по отношению к титану.

1.41. На основании электронного строения атома ксенона (Xe), определите максимальное число электронов, которые могут принимать участие в процессе окисления этого атома. Приведите два примера атомов элементов наиболее сильных окислителей по отношению к ксенону.

1.42. Увеличиваются или уменьшаются значения вторых энергий ионизации у атомов элементов IIА-подгруппы от Be к Ra? При ответе можно использовать ПСЭ, значения первых энергий ионизации и электроотрицательностей.

1.43. Какой из элементов VA-подгруппы является наиболее сильным восстановителем по отношению к водороду (H)? Каково максимальное число электронов, способных смещаться к каждому атому водорода от атома этого восстановителя?

1.44. Магний или алюминий является более сильным восстановителем? Соответствует ли это большему значению первой энергии ионизации магния (7,64 эВ) по сравнению с алюминием (5,98 эВ)?

1.45. Объясните, почему энергия ионизации фтора (17,42 эВ) больше, чем у ксенона (12,13 эВ)? Фтор (F) или ксенон (Xe) является окислителем при их взаимодействии с образованием фторидов ксенона?

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

Ответьте на следующие вопросы (см. табл.):

1) запишите краткую электронную конфигурацию по порядковому номеру в ПСЭ;

2) укажите квантовые числа формирующего электрона для элемента с символом;

3) назовите аналоги электронной структуры элемента по формирующему электрону;

4) какова окислительно-восстановительная способность относительно водорода (H) атомов элемента (для ответа рекомендуется использовать таблицу относительной электроотрицательности элементов [см. [1], табл. 1.4] и ПСЭ).

Таблица исходных данных

Номер варианта	Вопрос			
	1	2	3	4
1	2	Pt	$5p^6$	F
2	54	Fe	$4f^7$	Ba
3	77	Xe	$2s^1$	La
4	12	Eu	$3d^6$	Te
5	23	Ku	$6p^1$	Be
6	18	Ti	$4s^2$	S
7	14	He	$5d^1$	Se
8	83	Fr	$2p^2$	Mn
9	38	Mn	$5f^{14}$	Mg
10	56	Am	$4d^3$	Cl
11	89	Re	$6s^2$	C
12	53	Zr	$2p^3$	Sr
13	86	Ba	$3d^2$	Te
14	5	Ce	$6s^1$	Cr
15	3	Gd	$6p^5$	N
16	85	Li	$3d^{10}$	I
17	46	Ca	$2p^4$	Y
18	33	U	$7s^2$	Hf
19	31	Mo	$5f^7$	Rb
20	20	Po	$4d^9$	Tl
21	50	Na	$2p^6$	W
22	17	Nb	$3s^1$	B
23	21	Ge	$3d^8$	K
24	36	Ra	$5d^4$	O
25	27	Rb	$6p^1$	Lu
26	48	At	$4d^7$	Ca
27	4	Rh	$3s^2$	Br
28	10	Be	$4f^{14}$	Al
29	88	Te	$2p^2$	As
30	82	Cs	$5d^6$	Si

2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

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

В зависимости от характера распределения электронной плотности между взаимодействующими атомами различают три основных типа химической связи: ковалентную, ионную и металлическую. Кроме того, между молекулами возникают водородная химическая связь и вандерваальсовы взаимодействия.

Энергия и длина связи. Количество энергии, выделяющееся при образовании химической связи, называется *энергией химической связи* $E_{св}$ кДж/моль. Чем больше энергия химической связи, тем устойчивее молекулы.

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

Ионная химическая связь. Ионная химическая связь представляет собой электростатическое взаимодействие отрицательно и положительно заряженных ионов в химическом соединении. Такая связь возникает лишь в случае большой разности ЭО атомов, например между катионами s -металлов I и II групп периодической системы и анионами неметаллов VI и VII групп (LiF, CsCl, K_2O и др.).

Так как электрическое поле иона имеет сферический характер, то для ионной химической связи не характерна направленность. Ей также не свойственна насыщаемость. Чисто ионной связи не существует. Можно лишь говорить о доле ионности связи.

Ковалентная связь. Химическая связь, образованная за счет обобществления пары электронов двумя атомами, называется *ковалентной*. Особенности ковалентной химической связи являются ее

направленность и насыщаемость. Атомные орбитали пространственно ориентированы, поэтому перекрывание электронных облаков происходит по определенным направлениям, что и обуславливает направленность ковалентной связи. Количественно направленность выражается в виде валентных углов между направлениями химической связи в молекулах и твердых телах.

Насыщаемость ковалентной связи заключается в том, что запрещается использование одной и той же орбитали дважды для образования ковалентной связи (принцип Паули).

Полярность ковалентной связи. Если обобществленные электроны равномерно распределены между ядрами взаимодействующих атомов — образованная связь называется ковалентной неполярной связью. Если же один из атомов за счет большего значения электроотрицательности (ЭО) сильнее притягивает электроны, то электронная пара смещается в сторону этого атома и возникает полярная ковалентная связь. Мерой полярности связи служит электрический момент диполя $\mu_{св}$, равный произведению эффективного заряда δ на длину диполя l_d связи: $\mu_{св} = \delta l_d$ (Кл · м).

Электрический момент диполя растет с увеличением разности ЭО атомов, образующих связь.

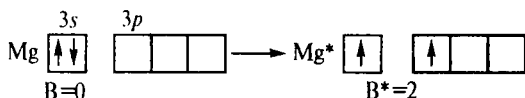
Метод валентных связей. Точное описание распределения электронов возможно лишь для небольшого числа молекул. Обычно используют приближенные методы расчета двух- и многоатомных систем с ковалентной связью: метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО).

Метод ВС базируется на следующих основных положениях: а) химическая связь между двумя атомами возникает как результат перекрывания АО с образованием электронных пар (обобщение двух электронов); б) атомы, вступающие в химическую связь, обмениваются между собой электронами, которые образуют связывающие пары. Энергия обмена электронами между атомами (энергия притяжения атомов) вносит основной вклад в энергию химической связи. Дополнительный вклад в энергию связи дают кулоновские силы взаимодействия частиц; в) в соответствии с принципом Паули химическая связь образуется лишь при взаимодействии электронов с антипараллельными спинами; г) характеристики химической связи (энергия, длина, полярность и др.) определяются типом перекрывания АО.

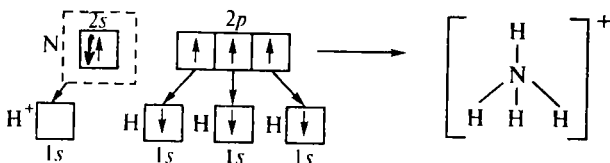
Ковалентная связь направлена в сторону максимального перекрывания АО реагирующих атомов.

Валентность. Способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов с образованием химических связей называется *валентностью*. Количественной мерой валентности счи-

тают число неспаренных электронов у атома в основном или возбужденном состоянии. *Возбужденное состояние* атома — это р а с п а р и в а н и е пары (или пар) электронов и переход одного электрона (или нескольких электронов, равных числу разъединенных пар) на свободную орбиталь того же энергетического уровня. Например, электронная конфигурация и валентность магния в основном и возбужденном состояниях следующие



Некоторые атомы повышают свою валентность за счет связей, образованных по донорно-акцепторному механизму. Например, атом азота в ионе аммония NH_4^+ четырехвалентен, так как три ковалентные связи с тремя атомами водорода образуются по обменному механизму, а четвертая связь — по донорно-акцепторному механизму. Атом азота — донор, так как имеет неподеленную электронную пару, а ион водорода H^+ , имеющий свободную орбиталь, — акцептор



Таким образом, суммарная валентность элемента равна числу неспаренных электронов (обменный механизм) плюс число связей, образованных по донорно-акцепторному механизму.

Типы связи. Связь, образованная перекрыванием АО по линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, называется σ -связью. Связь, образованная перекрыванием АО по обе стороны линии, соединяющей ядра атомов (боковые перекрывания), называется π -связью. Связь, образованная перекрыванием d -орбиталей всеми четырьмя лепестками, называется δ -связью. π -Связи в молекулах или ионах, у которых возможно несколько способов локализации связей между атомами, называются *делокализованными связями*. В связи с меньшим перекрыванием АО прочность π - и δ -связей ниже, чем σ -связей.

Гибридизация атомных орбиталей. Если у атома, вступающего в химическую связь, участвуют разные АО (s -, p -, d - или f), то в процессе образования химической связи происходит гибридизация (смещение) этих орбиталей, т. е. разные АО перестраиваются в новые оди-

наковые орбитали, усредненные по форме. Гибридизация происходит у орбиталей, имеющих близкие значения энергии. В гибридной АО электронная плотность смещается в одну сторону от ядра, поэтому при взаимодействии ее с АО другого атома происходит максимальное перекрывание. В результате химические связи, образованные гибридными орбиталями, прочнее, а полученная молекула более устойчива.

Если в химическую связь вступает атом, у которого на внешней оболочке имеются s - и p -электроны, то у данного атома в процессе образования связи происходит sp -гибридизация АО. Если у атома, вступающего в химическую связь, на внешней оболочке имеются один s - и два p -электрона, то происходит sp^2 -гибридизация орбиталей этого атома. У атома, имеющего на внешней оболочке один s - и три p -электрона, при химическом взаимодействии происходит sp^3 -гибридизация этих АО. Возможны также более сложные виды гибридизации с участием d - и f -орбиталей атомов (см. [1, § 2.3]).

Пространственная конфигурация молекул. Молекула, образованная двумя атомами, всегда линейна, независимо от того есть или нет гибридизация АО. Если в химической связи участвуют два неспаренных p -электрона, то при перекрывании их АО орбиталями двух других атомов образуются угловые молекулы, валентный угол в которых близок к 90° . Молекулы типа PH_3 , AsCl_3 , образованные атомами, на внешней оболочке которых три неспаренных p -электрона, имеют пирамидальную структуру.

Гибридизация АО определяет пространственную конфигурацию молекул. Так, при sp -гибридации образуются линейные молекулы, при sp^2 -гибридации образуются плоские треугольные молекулы с валентными углами 120° . В случае sp^3 -гибридации имеют место тетраэдрические структуры с валентными углами 109° (см. [1, § 2.3]).

Полярность молекул. Полярность молекул характеризуется значением *электрического момента диполя* μ , который равен *векторной сумме электрических моментов диполей связей, имеющих в молекуле*. В двухатомных молекулах, если связь неполярная, то и молекула неполярна. В многоатомных молекулах зависимость электрического момента диполя молекулы от электрических моментов диполей связей определяется их геометрической суммой. Если $\sum \mu_{\text{св}} = 0$, то молекула в целом неполярна, если же $\sum \mu \neq 0$, то молекула полярна.

Метод молекулярных орбиталей. Основные положения метода МО: а) образование химических связей является результатом перехода электронов с АО на новые, называемые МО, и обладающие энергией, определяемой всеми атомами молекулы; б) каждой МО соответствует определенная энергия, приближенно характеризуемая энергией удаления электрона с данной МО, энергией ионизации молекулы; в) электроны в молекуле не локализованы в междерных простран-

вах, они могут перемещаться в электрическом поле нескольких ее ядер; г) состояние каждого электрона описывается одноэлектронной молекулярной волновой функцией, характеризующейся определенным набором квантовых чисел. Эта функция представляет собой область наиболее вероятного пребывания электрона определенной энергии в поле действия всех ядер МО; д) распределение электронов по новым энергетическим уровням или МО производится в соответствии с принципом наименьшей энергии, правилами Паули и Гунда; е) если переход электронов на МО энергетически выгоден, т. е. приводит к понижению энергии молекулы по сравнению с суммарной полной энергией взаимодействующих атомов, то химическая связь возникает. Если же переход электронов на МО связан с затратой энергии, то молекула не образуется; ж) распределение электронов по МО называется электронной конфигурацией.

Молекулярные орбитали по аналогии с s -, p - и d -АО обозначаются соответственно буквами греческого алфавита σ , π и δ . Молекулярные орбитали σ образуются, например, при перекрывании s -, p_x -АО, а π -МО появляются при перекрывании p_y -, p_z -АО. Разрыхляющие МО обозначают σ^* , π^* . Образование молекулярных орбиталей можно представлять в виде энергетической диаграммы, которая разделена на три части (рис. 2.1).

В средней части диаграммы изображены МО, а по краям расположены АО взаимодействующих атомов в соответствии с их энергиями. Связывающие МО всегда находятся ниже исходных АО, а разрыхляющие МО — выше, поскольку им соответствует более высокая энергия. Взаимодействовать с образованием МО будут только те АО, которые удовлетворяют следующим требованиям: а) энергии комбинируемых АО должны быть близки; б) АО должны как можно полнее перекрываться; в) АО должны иметь одинаковую симметрию относительно междерной оси.

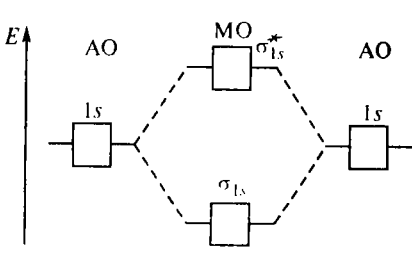


Рис. 2.1. Диаграмма энергетических уровней АО атомов и МО двухатомных молекул первого периода

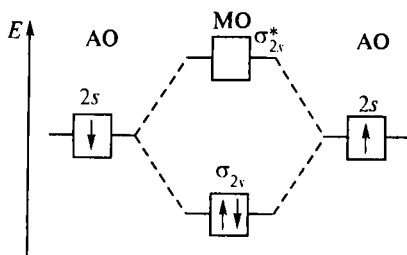


Рис. 2.2. Энергетическая диаграмма АО атомов лития и МО молекул лития

По возрастанию энергии МО двухатомных молекул первого периода и начала второго периода (до N_2) можно расположить в следующий ряд:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \sigma 2p_x < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x.$$

Молекулярные орбитали двухатомных молекул конца второго периода по возрастанию энергии располагаются в несколько иной ряд:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_x < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x.$$

Порядок связи (n) равен половине разности числа электронов на связывающих ($N_{св}$) и разрыхляющих (N_p) МО: $(N_{св} - N_p)/2$.

Если $N_{св} = N_p$, то $n = 0$ и молекула не образуется. С увеличением порядка связи в одноподобных молекулах растет энергия связи.

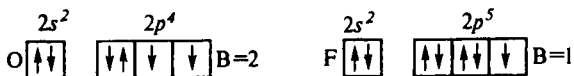
Образование химической связи можно записать через электронные конфигурации атомов и молекул. Например, образование химической связи в двухатомной молекуле лития Li_2 может быть представлено через электронные конфигурации атомов и молекулы лития: $2Li[1s^2 2s^1] \rightarrow Li_2[(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2]$.

Из энергетической диаграммы молекулы Li_2 следует, что порядок связи равен $(2 - 0)/2 = 1$ (рис. 2.2). Молекула лития является диамагнетиком, так как не имеет на МО неспаренных электронов.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

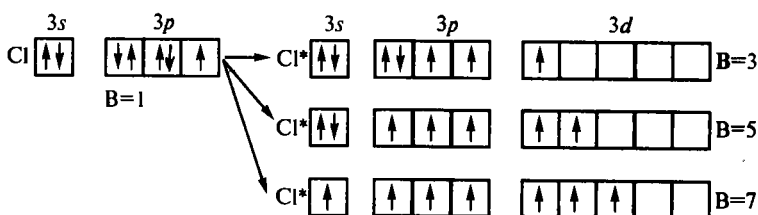
II.1. Определите максимальную валентность кислорода и фтора.

Решение. Кислород и фтор во всех соединениях проявляют постоянную валентность, равную двум для кислорода и единице для фтора. Валентные электроны этих элементов находятся на втором энергетическом уровне, где нет свободных орбиталей:



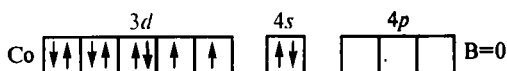
II.2. Определите валентность хлора.

Решение. Хлор проявляет переменную валентность 1, 3, 5, 7, так как на 3-м энергетическом уровне имеются свободные d -орбитали, куда могут распариваться спаренные $3s$ - и $3p$ -электроны



П.3. Определите возможные валентности атома кобальта.

Решение. Отсутствие неспаренных электронов у атома кобальта на внешнем 4-м энергетическом уровне, определяет его валентность в основном состоянии, равную нулю, несмотря на то, что на предвнешнем 3d-подуровне имеются неспаренные электроны. Последние не могут образовывать электронные пары с электронами других атомов, так как закрыты электронами внешней оболочки:



В возбужденном состоянии происходит расспаривание 4s-пары электронов и валентность может быть 2, 3, 4

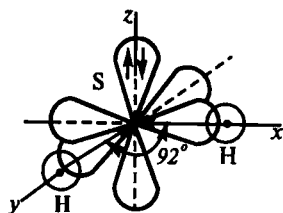
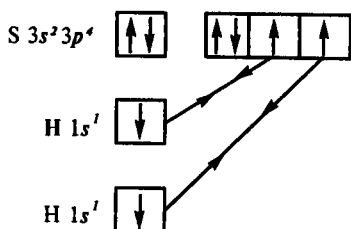


П.4. Распределите молекулы S_2 , MgO , HF , CO в порядке возрастания полярности связи.

Решение. Мерой полярности связи является разница в значениях электроотрицательности ($\Delta\chi$) атомов, образующих связь: $\Delta\chi_{S-S} = 0,0$; $\Delta\chi_{Mg-O} = 3,5 - 1,2 = 2,3$, $\Delta\chi_{H-F} = 4,0 - 2,1 = 1,9$, $\Delta\chi_{C-O} = 3,5 - 2,5 = 1,0$. Следовательно, молекулы будут распределяться в порядке возрастания полярности связи следующим образом: S_2 , CO , HF , MgO .

П.5. Определите пространственную структуру молекулы H_2S . Почему валентный угол чуть больше 90° ?

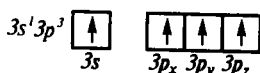
Решение. Ковалентные связи в молекуле H_2S образуются перекрыванием двух p-орбиталей атома серы с двумя s-орбиталями двух атомов водорода. Вследствие пространственной ориентации p-орбиталей атома серы, молекула H_2S имеет угловую структуру. Из-за незначительного размера атома серы (по сравнению с аналогами—селе-



ном и теллуrom) области повышенной электронной плотности сильнее отталкиваются и угол увеличивается.

П.6. Определите вид гибридизации электронных облаков и пространственную структуру молекулы SiCl_4 .

Решение. В возбужденном состоянии структура внешнего энергетического уровня атома кремния следующая:

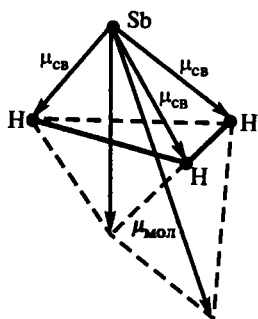
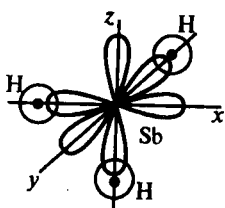


В образовании химических связей в атоме кремния участвуют электроны третьего внешнего энергетического уровня: один электрон в s - и три электрона в p -состоянии. При образовании молекулы SiCl_4 возникают четыре гибридных электронных облака (sp^3 -гибридизация), расположенных в пространстве тетраэдрически (см. [1, § 2.3]).

П.7. Одинаковая ли полярность молекул SbH_3 и BH_3 ?

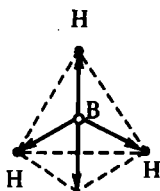
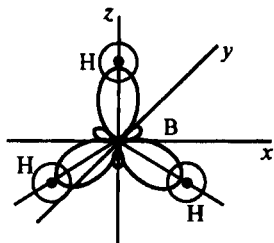
Решение. Для оценки полярности молекулы используют величину электрического момента диполя молекулы μ_m , равную векторной (геометрической) сумме электрических моментов диполей всех связей μ_{cb} (и неподеленных электронных пар). У неполярных молекул эта сумма равна нулю ($\mu_m = 0$), у полярных — больше нуля ($\mu_m > 0$).

Связи в молекуле SbH_3 образуются перекрыванием трех p -орбиталей атома сурьмы ($5s^2 5p^3$) с тремя s -орбиталями трех атомов водорода ($1s^1$). Поскольку $3p$ -облака ориентированы в трех взаимно перпендикулярных направлениях (по осям x , y , z), то связи в образовавшейся молекуле SbH_3 направлены от вершины тригональной пирамиды, в которой находится атом сурьмы, к ее основанию, в вершинах которого находятся атомы водорода. Следовательно, молекула SbH_3 имеет пирамидальную структуру.



Сумма векторов моментов диполей всех связей в молекуле SbH_3 не равна нулю, и следовательно, молекула в целом полярна.

Ковалентные полярные связи в молекуле BH_3 образуются перекрыванием трех гибридных орбиталей атома бора ($2s^1 2p^2$) с s -орбиталями трех атомов водорода. Гибридные связи направлены под углом 120° . Ядра всех взаимодействующих атомов лежат в одной плоскости



Молекула имеет структуру плоского треугольника. Векторная сумма электрических моментов диполей связей в молекуле равна нулю, следовательно, молекула BH_3 неполярна.

П.8. Вычислите дипольный момент молекулы HI , если длина диполя равна $0,09 \cdot 10^{-10}$ м.

Решение. Дипольный момент молекулы равен произведению длины диполя l на величину элементарного электрического заряда $g = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл

$$\mu = gl = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 0,09 \cdot 10^{-10} = 1,44 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м} = 0,43 D$$

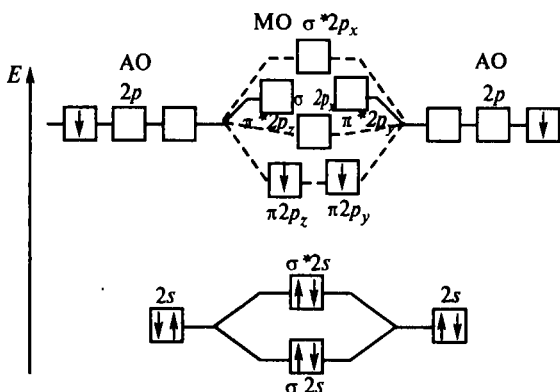
$$(1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}).$$

П.9. Какая из молекул B_2 или C_2 характеризуется более высокой энергией диссоциации на атомы? Сопоставьте магнитные свойства этих молекул.

Решение. Молекула B_2 образуется в результате взаимодействия двух атомов бора

$$B(\dots 2s^2 2p^1) + B(\dots 2s^2 2p^1) = B_2[(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_y)^1(\pi 2p_z)^1].$$

Энергетическая диаграмма образования молекулы B_2 следующая:

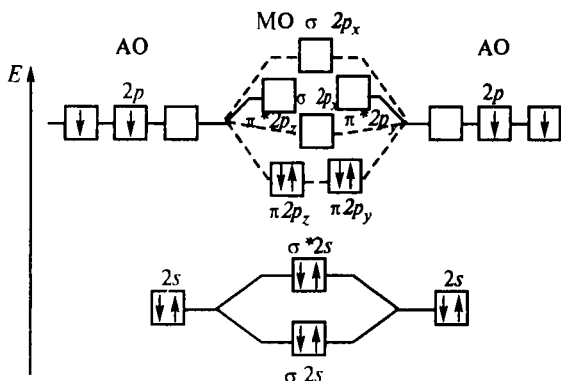


На связывающих орбиталях размещены четыре электрона, на разрыхляющих — два, следовательно, порядок связи в молекуле B_2 равен $(4 - 2)/2 = 1$.

Молекула C_2 образуется в результате взаимодействия двух атомов углерода

$$C(\dots 2s^2 2p^2) + C(\dots 2s^2 2p^2) = C_2[(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2].$$

Энергетическая диаграмма образования молекулы C_2 следующая:



На связывающих орбиталях размещены шесть электронов, на разрыхляющих — два, следовательно, порядок связи в молекуле C_2 равен $(6 - 2)/2 = 2$.

Таким образом, молекула C_2 , характеризующаяся более высоким порядком связи между атомами, должна быть более прочной.

Этот вывод соответствует экспериментально установленным значениям энергии диссоциации на атомы молекул B_2 (276 кДж/моль) и C_2 (605 кДж/моль).

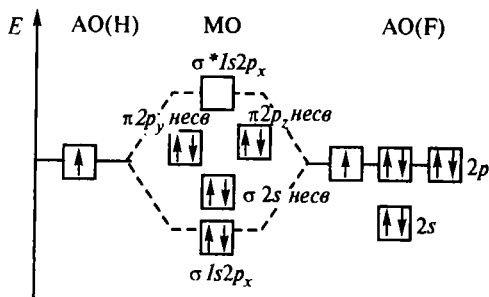
В молекуле B_2 два электрона расположены, согласно правилу Гунда, на двух $\pi 2p$ -орбиталях. Наличие двух неспаренных электронов сообщает этой молекуле парамагнитные свойства. В молекуле C_2 все электроны спарены, следовательно, эта молекула диамагнитна.

П.10. Определите порядок и полярность связи в молекуле HF, если энергия ионизации водорода составляет 13,6 эВ, а фтора — 17,42 эВ.

Решение. Поскольку энергия ионизации фтора больше энергии ионизации водорода, то $2p$ -орбитали фтора отвечают меньшему уровню энергии, чем $1s$ -орбитали водорода. Вследствие значительного различия в энергиях $1s$ -орбитали водорода и $2s$ -орбитали фтора не комбинируются. Из-за различной симметрии относительно оси связи орбитали $2p_y - 2p_z$ — атома фтора также не комбинируются с $1s$ -орбиталью водорода.

Таким образом, $2s$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали фтора переносят без изменения в молекулу HF и считают их несвязывающими молекулярными орбиталями. Связывающие и разрыхляющие МО образуются из $1s$ -орбитали водорода и $2p_x$ -орбитали фтора.

Энергетическая диаграмма атомных и молекулярных орбиталей следующая:



Число электронов на связывающих орбиталях равно 2, на разрыхляющих — 0, следовательно, порядок связи равен 1. Электроны на несвязывающих орбиталях практически не вносят вклада в образование связи и не учитываются при оценке ПС.

Связывающие орбитали по энергии ближе к орбиталям более электроотрицательного атома, разрыхляющие — ближе к орбиталям менее электроотрицательного атома. Различие в энергии исходных атомных орбиталей определяет полярность связи.

Линейная молекула HF имеет большой дипольный момент. Это объясняется тем, что энергия двух электронов на связывающей $\sigma_{св}$

$1s2p_x$ — МО ближе по энергии к соответствующей АО фтора, чем к АО водорода, а также наличием заселенных электронами несвязывающих МО в поле ядра атома F. В результате наблюдается концентрация электронного заряда в поле ядра атома F. Результат, получаемый по теории метода МО, согласуется со смещением электронной плотности к атому фтора в соответствии с их разностью электроотрицательностей (χ фтора $\chi = 4,0$; χ водорода $\chi = 2,1$).

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

2.1. Напишите электронные конфигурации основных и возбужденных состояний атомов фтора, астата, аргона.

2.2. Определите все валентные состояния атомов марганца и вольфрама.

2.3. Объясните, почему максимальная валентность фосфора может быть равной пяти, а у азота такое валентное состояние отсутствует?

2.4. Что является причиной образования любой химической связи? Каким энергетическим эффектом сопровождается этот процесс?

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

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

2.7. При каких условиях образуются π - и δ -связи?

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

2.9. Какой тип связей формируется в галогенидах щелочных металлов?

2.10. Почему молекула Cl_2 неполярна, а ICl полярна?

2.11. Как влияет увеличение кратности связи на ее энергию и длину?

2.12. Объясните донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи на примере иона фосфония PH_4^+ .

2.13. Почему использование гибридных орбиталей предпочтительнее, чем обычных (негибридизированных) орбиталей при образовании химических связей?

2.14. Определите взаимосвязь между такими параметрами, как направленность связи и гибридизация орбиталей, направленность связи и валентный угол, энергия связи и полярность, энергия связи и гибридизация.

2.15. Каково взаимное расположение электронных облаков при sp^2 -гибридизации? Приведите примеры соединений с таким типом

гибридизации. Какова пространственная структура молекул этих веществ?

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

2.17. Молекула хлорида бора BCl_3 имеет плоскую структуру, а хлорида азота NCl_3 — пирамидальную. Чем объясняется такое различие?

2.18. Молекула TiF_4 имеет тетраэдрическую структуру. Предскажите тип гибридизации валентных орбиталей титана.

2.19. Молекула NF_3 представляет собой тригональную пирамиду с атомом азота в вершине, угол $\text{F} - \text{N} - \text{F}$ равен 103° . Каково состояние гибридизации орбиталей атома азота?

2.20. В молекулах CH_4 , NH_3 и H_2O валентные орбитали атомов C, N и O находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, однако углы между связями не равны: в CH_4 $109,3^\circ$, в NH_3 $107,3^\circ$ и в H_2O 105° . Как это объяснить?

2.21. Углы между связями в гидридах элементов V группы изменяются в такой последовательности: в NH_3 $107,3^\circ$; в PH_3 $93,3^\circ$; в AsH_3 $91,8^\circ$; в SbH_3 $91,3^\circ$. Как объяснить резкое различие значений углов у молекул NH_3 и PH_3 ? Чем объясняется уменьшение углов при переходе вниз по подгруппе элементов?

2.22. Дипольный момент молекулы HCN равен $2,9D$. Вычислите длину диполя.

2.23. Дипольные моменты молекул NH_3 и H_2O равны соответственно $1,45$ и $1,84D$. Вычислите длину диполя и определите, в какой молекуле связь более полярна.

2.24. Как классифицируются молекулярные орбитали по их энергии и симметрии?

2.25. Чем определяется относительное энергетическое положение σ_z - и π_{xy} -связывающих МО? На основании каких экспериментальных данных решается вопрос о том, находятся ли два электрона на σ_z^{cb} -МО или один на π_{xy}^{cb} -МО, а другой на π_{xy}^{cb} -МО?

2.26. Как изменяется разность энергий $2s$ - и $2p$ -подуровней в атомах элементов 2-го периода? Сказывается ли это на относительном энергетическом положении σ_z^{cb} - и π_{xy}^{cb} -МО?

2.27. Почему магнитные свойства простой молекулы могут указывать на относительное энергетическое положение σ_z^{cb} - и π_{xy}^{cb} -МО?

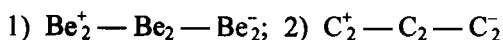
2.28. Сравните порядок связей и магнитные свойства молекулы B_2 и молекулярного иона B_2^+ .

2.29. Как влияет переход $\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+$ на порядок и энергию связи образующегося молекулярного иона сравнительно с нейтральной молекулой?

2.30. Как изменяется порядок и энергия связей в ряду молекулярных ионов $N_2^+ — O_2^+ — F_2^+$?

2.31. Как изменяются длина связи, энергия диссоциации и магнитные свойства в ряду $O_2^- — O_2 — O_2^+$?

2.32. В рядах следующих молекул и ионов выберите частицу, у которой наибольшая энергия связи:



2.33. Как теория МО объясняет диамагнетизм молекул N_2 и F_2 ?

2.34. Какими магнитными свойствами обладают молекулы B_2 и O_2 ?

2.35. Составьте энергетическую диаграмму МО частиц NO^+ , NO и NO^- и сравните их порядок и энергию связей.

2.36. Нарисуйте энергетическую диаграмму молекулы CO . Какая электронная формула отражает строение этой молекулы?

2.37. Может ли быть гетероядерная связь неполярной?

ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ

2.38. Почему при наличии одной связи между атомами она может быть только σ -связью?

2.39. Почему двухатомная молекула водорода устойчивее, чем отдельно взятый атом водорода, а гелий, наоборот, устойчив в одноатомном состоянии?

2.40. Применимо ли понятие валентности к ионной связи? Почему?

2.41. Как объясняется высокое значение $E_{св}(Cl — Cl) = 243$ кДж/моль по сравнению с $E_{св}(F — F) = 159$ кДж/моль, несмотря на то, что размер атома хлора больше, чем размер атома фтора?

2.42. Укажите общие признаки, присущие молекулам и ионам CH_4 , NH_3 , H_2O , NH_4^+ , H_3O^+ .

2.43. Молекулы NH_3 и NF_3 имеют одинаковую геометрическую конфигурацию. Какую? Однако их дипольные моменты различаются: $5,01 \cdot 10^{-30}$ Кл · м для NH_3 и $0,67 \cdot 10^{-30}$ Кл · м для NF_3 . Приведите возможные объяснения этого факта.

2.44. Определите пространственное расположение атомов в молекулах CS_2 и CO_2 , если их дипольные моменты равны нулю.

2.45. Как метод МО объясняет значительное сходство в свойствах молекул N_2 и CO ?

2.46. Почему молекула CS более полярна, чем CO несмотря на то, что разность электроотрицательностей элементов в первой из них меньше, чем во второй?

2.47. Существует ли молекула ClO?

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

Задача 1:

- покажите распределение валентных электронов по орбиталям для каждого атома в рассматриваемых молекулах;
- определите механизм образования связи и ее вид;
- определите полярность связи;
- укажите, имеет ли место гибридизация, ее тип;
- покажите геометрическую структуру молекул;
- определите полярность молекул.

Задача 2:

- напишите электронные формулы атомов, образующих данную молекулу;
- выпишите из таблицы энергии атомных орбиталей, участвующих в образовании молекулярных орбиталей MO;
- нарисуйте энергетическую схему АО и MO для данных молекул;
- определите порядок связи, возможно ли существование данной молекулы?
- объясните, диамагнитна или парамагнитна данная молекула;
- наблюдается ли смещение электронной плотности к одному из ядер, полярна ли молекула?

Таблица исходных данных

Номер варианта	Задача 1	Задача 2	Номер варианта	Задача 1	Задача 2
1	H ₂ S; TeF ₆	Cl ₂ ; LiBr	11	Br ₂ ; SnH ₄	F ₂ ; LiCl
2	AlBr ₃ ; H ₂ Te	Li ₂ ; SiC	12	PF ₃ ; BeH ₂	I ₂ ; PN
3	GeH ₄ ; AsH ₃	C ₂ ⁺ ; HF	13	MgF ₂ ; SF ₆	Se ₂ ; IBr
4	GaI ₃ ; HCl	Cs ₂ ⁺ ; ICl	14	H ₂ Te; CF ₄	Te ₂ ⁺ ; IH
5	BeBr ₂ ; SbBr ₃	Se ₂ ⁺ ; NO	15	BI ₃ ; H ₂ O	Xe ₂ ⁺ ; CN ⁻
6	SeF ₆ ; FeF ₂	I ₂ ⁺ ; NS ⁺	16	HBr; SiF ₄	Sn ₂ ; TiF
7	SClF ₃ ; LiH	P ₂ ⁺ ; CN	17	HF; AsF ₃	Na ₂ ; IF
8	SiCl ₂ ; GaBr ₃	Br ₂ ⁻ ; CS	18	GeCl ₂ ; AlF ₃	Tl ₂ ; NS
9	PbCl ₄ ; PbCl ₂	S ₂ ⁻ ; CN ⁺	19	SbCl ₅ ; SnH ₂	Cs ₂ ; LiF
10	SiCl ₄ ; FeCl ₂	C ₂ ⁻ ; NO ⁻	20	BBr ₃ ; PbCl ₂	Ga ₂ ; HHe

Номер варианта	Задача 1	Задача 2	Номер варианта	Задача 1	Задача 2
21	SnCl ₄ ; NiCl ₂	Rb ₂ ⁺ ; OF	27	SbI ₃ ; GaI ₃	PO ₂ ; CO ⁺
22	CCl ₄ ; H ₂ O	Si ₂ ⁺ ; CO	28	PH ₃ ; CH ₄	Al ₂ ⁺ ; CS ⁺
23	PCl ₃ ; NBr ₃	Cl ₂ ⁺ ; Hcl	29	NH ₃ ; GaI ₃	Kr ₂ ⁺ ; LiH
24	AsBr ₃ ; SBr ₆	Na ₂ ⁺ ; BrF	30	OF ₂ ; BCl ₃	F ₂ ⁻ ; SeO
25	SO ₂ ; CoCl ₂	P ₂ ⁺ ; LiI	31	PCl ₃ ; NCl ₃	O ₂ ⁻ ; BO
26	CO ₂ ; GeI ₄	P ₂ ; ClO	32	GaBr ₃ ; PCl ₃ O	N ₂ ⁻ ; NO ⁺

Энергия (эВ) АО базисного набора атомов

Атом	-E _{2s}	-E _{2p}	Атом	-E _{3s}	-E _{3p}
Li	5,4	—	Na	5,0	—
Be	9,3	6,5	Al	10,8	5,8
B	14,0	8,3	Si	14,8	8,2
C	19,4	11,3	P	18,8	10,5
N	25,9	14,5	S	22,4	10,3
O	32,5	13,6	Cl	28,4	13,0
F	40,0	17,4	H	13,6 (1s)	—

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Вандерваальсовы силы. Слабые взаимодействия между нейтральными молекулами, проявляющиеся на расстояниях, превосходящих размеры частиц, называются *силами Ван-дер-Ваальса*. В зависимости от природы системы выделяют три составляющие вандерваальсовых сил: ориентационную, индукционную и дисперсионную.

Ориентационная составляющая или диполь-дипольное взаимодействие. При сближении полярных молекул они ориентируются таким образом, чтобы положительная сторона одного диполя была ориентирована к отрицательной стороне другого. Возникающее между диполями взаимодействие называется *диполь-дипольным* или *ориентационным*. Энергия диполь-дипольного взаимодействия пропорциональна электрическому моменту диполя в четвертой степени и обратно пропорциональна расстоянию между центрами диполей в шестой степени и абсолютной температуре в первой степени. Ориентационное взаимодействие вносит значительный вклад в вандерваальсовы силы лишь в случае молекул с большим электрическим моментом диполя.

Индукционная составляющая. Диполи могут воздействовать на неполярные молекулы, превращая их в индуцированные (наведенные) диполи. Между постоянными и наведенными диполями возникает притяжение, энергия которого пропорциональна электрическому моменту диполя во второй степени и обратно пропорциональна расстоянию между центрами молекул в шестой степени. Энергия индукционного взаимодействия возрастает с увеличением *поляризуемости* молекул, т. е. способности молекулы к образованию диполя под воздействием электрического поля. Величину поляризуемости выражают в единицах объема. Поляризуемость в однопольных молекулах растет с увеличением размера молекул. Энергия индукци-

онного взаимодействия значительно меньше энергии диполь-дипольного взаимодействия.

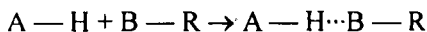
Д и с п е р с и о н н а я с о с т а в л я ю щ а я . В любой молекуле или атоме благородного газа возникают флуктуации электрической плотности, в результате чего появляются мгновенные диполи, которые в свою очередь индуцируют мгновенные диполи у соседних молекул. Движение мгновенных диполей становится согласованным, их появление и распад происходит синхронно. В результате взаимодействия мгновенных диполей энергия системы понижается. Энергия дисперсионного взаимодействия пропорциональна поляризуемости молекул и обратно пропорциональна расстоянию между центрами частиц. Для неполярных молекул дисперсионное взаимодействие является единственной составляющей вандерваальсовых сил. С увеличением размера молекул, например, в ряду $\text{Ag} - \text{Xe}$ или $\text{HCl} - \text{HI}$, растет их поляризуемость и, следовательно, энергия дисперсионного притяжения.

Э н е р г и я в а н д е р в а а л ь с о в а в з а и м о д е й с т в и я . Энергия всех видов вандерваальсова взаимодействия обратно пропорциональна расстоянию между центрами молекул в шестой степени. Минимальная энергия системы обеспечивается при расстояниях между центрами молекул 0,4—0,5 нм, т. е. существенно больше длины химической связи.

С увеличением суммарной энергии межмолекулярного взаимодействия возрастает температура кипения жидкостей, а также теплота их испарения.

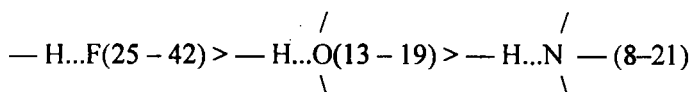
Суммарная энергия вандерваальсового взаимодействия молекул на 1—2 порядка ниже энергии химических связей.

В о д о р о д н а я с в я з ь . Химическая связь, образованная положительно поляризованным атомом водорода молекулы $\text{A} - \text{H}$ (или полярной группы $\text{A} - \text{H}$) и электроотрицательным атомом B другой или той же молекулы, называется *водородной связью*. Если водородная связь образуется между разными молекулами, она называется *межмолекулярной*, если связь образуется между двумя группами одной и той же молекулы, то она называется *внутримолекулярной*. Водородная связь между молекулами $\text{A} - \text{H}$ и $\text{B} - \text{R}$ обозначается тремя точками:



Энергия водородной связи возрастает с увеличением электроотрицательности и уменьшением размеров атомов B . Поэтому наиболее прочные водородные связи возникают, когда в качестве атомов B вы-

ступают F, O или N. Например, энергия водородной связи (кДж/моль) возрастает в ряду:



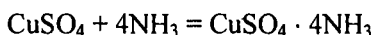
Энергия водородной связи имеет промежуточное значение между энергиями ковалентной связи и вандерваальсовых сил.

Образование межмолекулярных водородных связей приводит к существенному изменению свойств веществ: повышению вязкости, диэлектрической постоянной, температуры кипения и плавления, теплот плавления и парообразования.

Молекулы с внутримолекулярными водородными связями не могут вступать в межмолекулярные водородные связи. Поэтому вещества с такими связями не образуют ассоциатов, более летучи, имеют меньшее значение вязкости, более низкие температуры кипения и плавления, по сравнению с их изомерами, способными образовывать межмолекулярную связь.

Донорно-акцепторное взаимодействие. Если одна из двух молекул имеет атом со свободными орбиталями, а другая — атом с парой неподеленных электронов, то между ними происходит *донорно-акцепторное* взаимодействие, которое приводит к образованию ковалентной связи. Например, образование связи между молекулой аммиака NH_3 и молекулой трифторида бора BF_3 происходит за счет неподеленной пары электронов у атома азота в молекуле аммиака и вакантной орбитали у атома бора в молекуле трифторида бора: $\text{NH}_3 + \text{BF}_3 = \text{NH}_3\text{BF}_3$ [см. 1, с. 72].

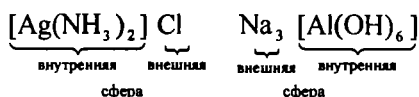
Аналогичным образом образуется соединение KPF_6 при взаимодействии KF и PF_5 , которое можно записать в виде $\text{K}[\text{PF}_6]$, или более сложное соединение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, образующееся по реакции



Подобные соединения получили название комплексных соединений.

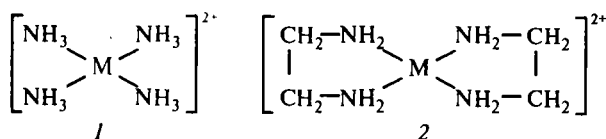
Структура комплексных соединений. Вещества, в которых элементы проявляют «дополнительные» валентности, рассматриваются как соединения высшего порядка и называются *комплексными*: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$.

Структура комплексного соединения состоит из внутренней (координационной) и внешней сфер



Внутренняя сфера — группировка, состоящая из центральной частицы — *комплексообразователя* (иона или атома) и окружающих его *лигандов* (аддендов). Количество лигандов, располагающихся вокруг комплексообразователя, называется *координационным числом*. В приведенных примерах: Ag^+ , Al^{3+} — комплексообразователи; NH_3 , OH^- — лиганды; 2, 6 — координационные числа.

Внутренняя сфера, называемая также комплексом, может быть положительно или отрицательно заряженной, а также нейтральной, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^0$. Лиганды, предоставляя неподеленные пары электронов, могут координироваться комплексообразователем за счет образования σ -, σ, π - или только π -связей. Число связей, формируемых одним τ или σ, π -лигандом с центральным атомом, определяет *дентатность лиганда*. Встречаются моно-, би-, полидентатные лиганды, например:



В комплексе 1 каждый лиганд NH_3 — монодентатный, а в комплексе 2 каждый лиганд $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ — бидентатный.

Комплексообразователями служат атомы или ионы, имеющие вакантные орбитали. Способность к комплексообразованию возрастает с увеличением заряда иона и уменьшением его размера.

Внешняя сфера комплексного соединения удерживается около внутренней сферы за счет электростатического ион-ионного взаимодействия. Для объяснения характера химической связи во внутренней сфере в настоящее время используют несколько квантово-механических подходов: метод ВС, теория поля лигандов и метод МО.

Метод валентных связей. Если на d -подуровне центрального атома нет или присутствует десять электронов, то такой подуровень имеет сферическую электрическую симметрию. Лиганды на поверхности сферы независимо от своего положения находятся под действием одинаковых электростатических сил. В этих случаях d -электроны не будут оказывать влияния на положение, занимаемое лигандом.

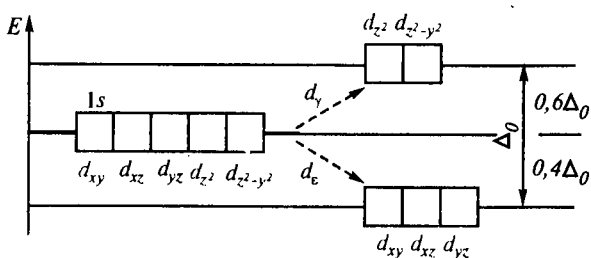
Согласно методу ВС, между комплексообразователем и лигандами возникают ковалентные связи по донорно-акцепторному механиз-

му. Комплексообразователь предоставляет на связь валентные орбитали, а лиганды — неподделенные пары электронов.

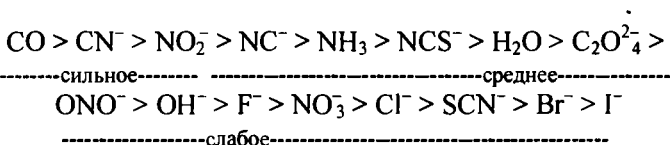
Теория поля лигандов. Теория поля лигандов предполагает, что между комплексообразователем и лигандами происходит сложное электростатическое взаимодействие. Если на $(n-1)d$ -подуровне комплексообразователя имеется от 1 до 9 электронов, то разные d -орбитали, вследствие их определенной направленности в пространстве, испытывают разное воздействие со стороны лигандов.

В отсутствии внешнего электростатического поля все пять d -орбиталей пятикратно вырождены, т. е. имеют одинаковую энергию. При тесном соприкосновении с лигандами электростатическое или кристаллическое поле последних возбуждает d -электроны комплексообразователя, повышая их уровни энергии, т. е. происходит снятие вырождения. Вид снятия вырождения зависит от координационного числа комплексообразователя.

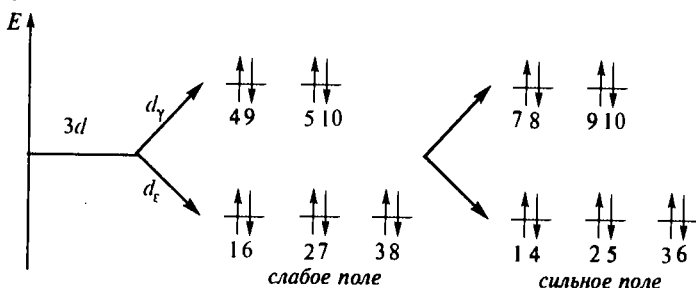
Комплексы с координационным числом 6 имеют *октаэдрическую* конфигурацию в пространстве. Шесть лигандов, расположенных попарно на осях x , y и z , наиболее сильно возбуждают электроны центрального атома, находящиеся на d -орбиталях, направленных вдоль тех же осей. Таких орбиталей две: d_z^2 и $d_{z^2-y^2}$ — высокоспиновый дублет. Их обозначают d_g -орбитали. Электроны остальных трех d -орбиталей: d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} , обозначаемые как d_e -орбитали и направленные между осями, испытывают значительно меньше влияния со стороны лигандов — низкоспиновый триплет. Энергетическая диаграмма расщепления орбиталей имеет следующий вид:



Разница в энергии двух образовавшихся подуровней $E(d_g) - E(d_e)$ называется *энергией расщепления* (Δ), выражается в единицах Дебая (D) и является мерой силы поля лигандов. Для $3d$ -элементов экспериментально установлен спектрохимический ряд, в котором лиганды расположены в порядке уменьшения силы поля лигандов:



Очередность распределения $3d$ -электронов на d_{γ} - и d_{ϵ} -подуровнях комплексообразователя в зависимости от силы поля лиганда показана на рисунке:

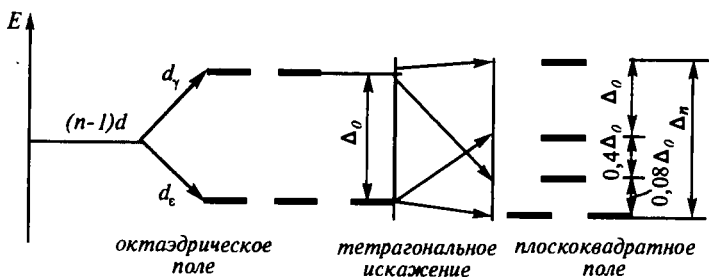


Для комплексообразователей, относящихся к $4d$ - и $5d$ -элементам, можно считать, что все лиганды создают сильное поле.

В зависимости от силы поля лиганда и числа $(n-1)d$ -электронов центрального атома для октаэдрических комплексов возможны следующие типы гибридизаций орбиталей: d^2sp^3 , sp^3d^2 или dsp^3d .

Комплексы с координационным числом 4 имеют либо плоскочетырёхугольное, либо тетраэдрическое строение.

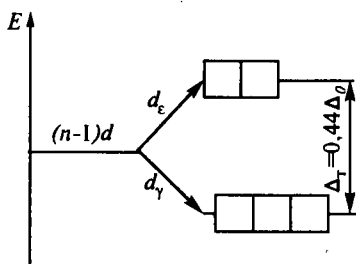
Большое тетрагональное искажение октаэдра, например, вытянутость по оси z , приводит почти к полному исчезновению влияния поля двух осевых лигандов и неучастию в гибридизации атомных np - и nd -орбиталей, т. е. реализуется dsp^2 -гибридизация. Октаэдрический комплекс фактически превращается в *плоскочетырёхугольный*. При этом снимается вырождение и d_{ϵ} -подуровня. Ниже приведена энергетическая диаграмма расщепления d_{ϵ} - и d_{γ} -подуровней при возрастании тетрагонального искажения октаэдрического поля и образовании плоскочетырёхугольного поля



Например, атом Ni^{2+} в сильном поле лигандов часто образует не октаэдрические, а плоскоквадратные комплексы типа $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

Для центральных атомов $4d$ - и $5d$ -элементов все комплексы с к. ч. 4 будут плоскоквадратными, так как энергия расщепления для них так велика, что все лиганды можно считать создающими сильное поле.

Комплексы с координационным числом, равным 4, достаточно часто имеют другое высокосимметричное поле лигандов — *тетраэдрическое*. Расщепление $(n-1)d$ -подуровня центрального атома в этом поле осуществляется в обратном порядке по отношению к октаэдрическому:



В зависимости от числа $3d$ -электронов осуществляются различные типы тетраэдрической гибридизации, например d^2sp , d^3s , sp^3 .

Окраска комплекса. Вследствие сравнительно небольшой разности энергии (Δ) между неэквивалентными d_t - и d_e -орбиталями возможен переход электрона с более низкого на более высокий уровень энергии за счет поглощения видимого света. Этот переход является причиной определенной окраски комплекса, т. е. окраска зависит от того, какой длины волны поглощаются фотоны этим комплексом. Например, комплекс, содержащий один электрон, может поглощать те фотоны, энергия которых трансформируется в переход электрона с d_e - на d_t -орбиталь в октаэдрическом комплексе или с d_t - на d_e -орбиталь в тетраэдрическом комплексе. При этом энергия кванта света должна быть точно равна энергии расщепления Δ , т. е. $h\nu = \Delta$. Зная длину волны света ($\lambda = c/\nu$), соответствующую окраске комплекса, можно рассчитать для того или иного лиганда энергию расщепления $\Delta = ch/\lambda$.

При замене в комплексе одних лигандов на другие, расположенные в спектрохимическом ряду левее (т. е. обладающие большей силой поля), значение энергии расщепления Δ возрастает, и комплекс начинает поглощать лучи света с меньшей длиной волны. Это сказывается на изменении его окраски. Например, $[Co(ONO)(NH_3)_5]^{2+}$ — красного цвета, а $[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$ — желтого. У комплексов меди (II)

при переходе от $[\text{CuCl}_4]^{2+}$ к $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и к $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ цвет изменяется от зеленого через голубой на сине-фиолетовый.

Для большинства двухзарядных комплексообразователей энергия расщепления Δ отвечает частоте (ν) в пределах от 8000 до 14 000 см^{-1} , что соответствует энергии от 95 до 140 кДж/моль.

Видимый спектр имеет следующие длины волн (нм):

фиолетовый	400—420	желтый	575—585
голубой	424—490	оранжевый	585—647
зеленый	490—575	красный	647—710

При поглощении веществом определенной части спектра само вещество является окрашенным в «дополнительный» цвет:

Поглощение	фиолетовый	синий	голубой	сине-зеленый	зеленый
Окраска вещества	зелено-желтый	желтый	оранжевый	красный	пурпурный

Магнитные свойства. Вещества, содержащие неспаренные электроны, притягиваются магнитом, и их называют *парамагнитными*. Вещества, которые не притягиваются магнитом, т. е. имеющие только спаренные электроны, называются *диамагнитными*.

Парамагнетизм обусловлен спиновыми и орбитальными угловыми моментами неспаренных электронов. Экспериментальные результаты показывают, что орбитальным вкладом в магнитный момент можно пренебречь, и тогда выражение для *магнитного момента* упрощается: $M = n(n + 2)$, где n — число неспаренных электронов. Измерив магнитный момент комплекса и определив число неспаренных электронов, выясняют степень окисления комплексообразователя, тип гибридизации его орбиталей и, как следствие, пространственное строение комплекса. Например, в комплексе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ион Fe^{2+} (d^6) находится в окружении сильнодействующих лигандов CN^- и поэтому d^6 -электроны оказываются все спарены ($n = 0$, $M = 0$). Следовательно, магнитные свойства отсутствуют — комплекс диамагнитен, а возникшее состояние называется *низкоспиновым*. В комплексе $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ молекулы воды создают слабое кристаллическое поле и все шесть d -электронов не спарены. В результате возникает *высокоспиновое* состояние с магнитным моментом примерно в 5 раз выше.

Реакционная способность. Реакционная способность комплексных соединений определяется скоростью обмена лигандов на другие ионы или молекулы в растворе. Условиями, благоприятствующими обмену лигандов, являются участие в гибридизации внешних d -орби-

талей и наличие у комплексообразователя свободных «внутренних» d -орбиталей.

В случае «внешней» гибридизации связь лигандов с центральным атомом слабее, и один из лигандов сравнительно легко может отделиться, предоставив свое место другой, находящейся в растворе, частице. Например, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ имеет внешнюю sp^3d^2 -гибридизацию и гораздо более реакционноспособен, чем $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, в котором гибридизация «внутренняя» — d^2sp^3 . При наличии свободных «внутренних» d -орбиталей появляется возможность присоединения к комплексу дополнительного лиганда, после чего старый лиганд отщепляется. Таким образом, происходит замена одного лиганда на другой. Например, реакционная способность комплекса $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ выше, чем у $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ из-за наличия свободной «внутренней» d -орбитали.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

III.1. Объясните закономерность увеличения температуры кипения в ряду бинарных соединений: NH_3 , HF , H_2O .

Решение. В данном ряду между молекулами помимо вандерваальсовых сил действуют водородные связи, образованные между протоном H^+ и электроотрицательным элементом (N, F, O). Меньшую температуру кипения в аммиаке по сравнению с водой можно объяснить образованием менее прочных водородных связей, во-первых, азот менее электроотрицателен, чем кислород, а во-вторых, NH_3 имеет только одну неподеленную пару электронов, способную оттягивать протон от соседней молекулы. Напомним, что кислород имеет две неподеленные пары электронов. Вместе с тем HF тоже не столь прочно связан водородными связями, как H_2O , несмотря на большую электроотрицательность фтора по сравнению с кислородом и наличие у фтора трех неподеленных пар электронов. Дело в том, что молекула HF содержит один атом H, который может использоваться для образования водородных связей.

III.2. Определите заряд комплексообразователя в комплексном соединении $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

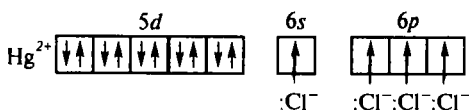
Решение. Внешняя сфера комплексного соединения $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ состоит из четырех катионов калия (K^+), следовательно, ее общий заряд составляет (4+). Отсюда следует, что заряд комплекса-аниона равен (4-), т. е. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Степень окисления комплексообразователя рассчитывается следующим образом: $-4 = x + 6(-1)$; $x = +2$, т. е. Fe^{2+} .

III.3. Определите тип гибридизации АО комплексообразователя и пространственное строение комплекса $[\text{HgCl}_4]^{2-}$.

Решение. Электронная конфигурация иона комплексообразователя Hg^{2+} : $5d^{10}6s^0$.

Если на d -подуровне центрального атома нет электронов или имеется десять электронов, то в таких случаях d -электроны не оказывают влияния на положение, занимаемое лигандами, и геометрическое строение комплексов достаточно хорошо описывается МВС.

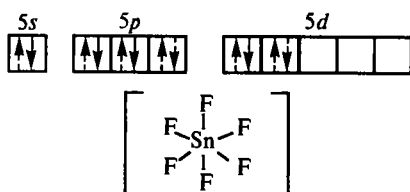
Химическая связь в данном комплексе образуется по донорно-акцепторному механизму, т. е. каждый из четырех лигандов-доноров (4Cl^-) предоставляют по одной неподеленной паре электронов, а комплексообразователь — акцептор (Hg^{2+}) — свободные АО: одну $6s$ - и три $6p$ -АО



В образовании химической связи участвуют разные АО (одна — s - и три — p -АО), следовательно, имеет место sp^3 -гибридизация АО, в результате которой ковалентные связи направлены к вершинам тетраэдра и ион $[\text{HgCl}_4]^-$ имеет тетраэдрическую структуру.

III.4. Определите тип гибридизации АО комплексообразователя в комплексном ионе $[\text{SnF}_6]^{2-}$.

Решение. Электронная формула комплексообразователя $\text{Sn}^{4+} — 5s^0 5p^0 5d^0$, т. е. на внешней оболочке имеются вакантные $5s$ -, $5p$ - и $5d$ -орбитали, которые предоставляются для образования связи с лигандами $\text{F}^-(2s^2 2p^6)$, имеющими неподеленные пары электронов. Образуется шесть ковалентных связей, сформированных по донорно-акцепторному механизму:



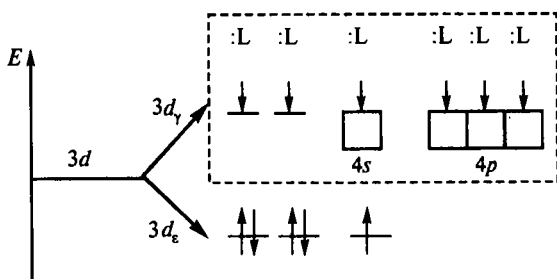
Пунктирными стрелками обозначены неподеленные пары электронов лигандов. При образовании комплекса происходит sp^3d^2 -гибридизация АО комплексообразователя Sn^{4+} , и пространственная конфигурация комплекса становится октаэдрической.

III.5. Составьте энергетическую диаграмму образования связей в комплексе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и укажите тип гибридизации орбиталей центрального атома. Обладает ли комплекс магнитными свойствами?

Решение. Электронная конфигурация комплексообразователя Fe^{3+} : $3d^5 4s^0 4p^0$. Монодентатные лиганды CN^- создают сильное поле и образуют шесть σ -связей, предоставляя неподеленные пары

электронов атома углерода на свободные атомные орбитали центрального иона Fe^{3+} . При этом кристаллическое поле шести лигандов возбуждает d -электроны комплексообразователя. Происходит снятие вырождения d -АО комплексообразователя и образуется высокоспиновый дублет d_{γ} -АО и низкоспиновый триплет d_{ϵ} -АО.

Энергетическая диаграмма комплекса:

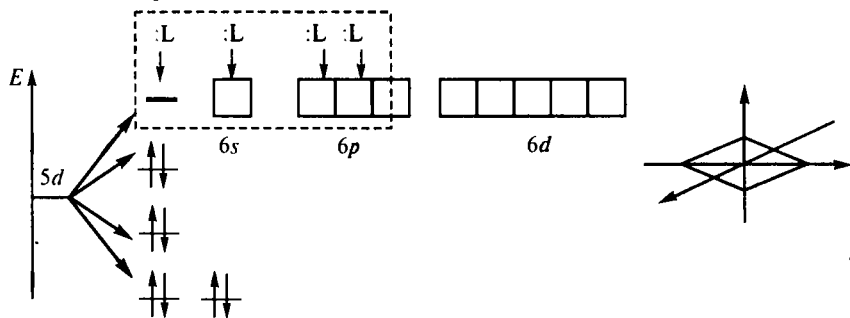


Пять $3d$ -электронов полностью распределяются на $3d_{\epsilon}$ -орбиталях, так как энергия расщепления, которая возникает при взаимодействии с данными лигандами, оказывается достаточной для максимального спаривания электронов. Свободные $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -орбитали подвергаются d^2sp^3 -гибридизации и обуславливают октаэдрическую пространственную структуру комплекса.

Комплекс находится в низкоспиновом состоянии и является парамагнетиком, так как имеется один неспаренный электрон на $3d_{\epsilon}$ -орбиталях.

III.6. Составьте энергетическую диаграмму образования связей и определите тип гибридизации в комплексе $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$.

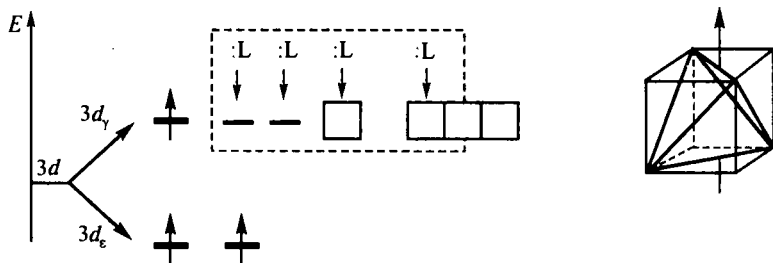
Решение. Комплексобразователь Au^{3+} имеет следующую электронную формулу $5d^8 6s^0 6p^0 6d^0$. Лиганды NH_3 — монодентатны, образуют четыре σ -связи, предоставляя неподеленные пары электронов атома азота. Так как комплексобразователь является $5d$ -элементом, то можно считать, что лиганды создают сильное поле и, следовательно, реализуется плоскоквадратное расщепление орбиталей. Энергетическая диаграмма:



Происходит dsp^2 -гибридизация АО комплексообразователя. Комплекс является низкоспиновым. Отсутствие неспаренных электронов на $5d$ -АО делает комплекс диамагнетиком.

III.7. Составьте энергетическую диаграмму образования связей в комплексе $[\text{CrF}_4]^-$ и укажите тип гибридизации.

Решение. Электронная формула комплексообразователя $\text{Cr}^{3+} - 3d^3 4s^0 4p^0 4d^0$. Лиганды — F^- , монодентатные, образуют четыре σ -связи, являются слабыми лигандами, следовательно, создают тетраэдрическое поле. Энергетическая диаграмма:



Свободные две $3d$ -, одна $4s$ - и одна $4p$ - атомные орбитали комплексообразователя участвуют в образовании связи с лигандами. Происходит d^2sp -гибридизация АО и образуется комплекс тетраэдрической конфигурации. Комплекс высокоспиновый, парамагнетик.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

- 3.1. Какая связь называется водородной?
- 3.2. Муравьиная кислота HCOOH даже в газовой фазе представляет собой димер. Почему?
- 3.3. Выберите из молекул H_2O , H_2S , HF , HCl те, для которых наиболее характерно образование водородной связи.
- 3.4. Энергия какой связи в ионе H_2F^+ больше: водородной $\text{H}\cdots\text{F}$ или ковалентной $\text{H}-\text{F}$?
- 3.5. Вода в твердом состоянии имеет тетраэдрическую структуру за счет водородных связей. Определите валентность кислорода в этой структуре.
- 3.6. Почему температура кипения HF выпадает из общей закономерности галогеноводородов?

Вещество	HF	HCl	HBr	HI
$T_{\text{кип}}$	292	189	206	238

3.7. Чем объясняется меньшая реакционная способность ортоизомера нитрофенола $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ по сравнению с параизомером?

3.8. Почему температура кипения этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (78°) выше, чем у этантиола $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ (37°)?

3.9. Какие три вида межмолекулярного взаимодействия называются вандерваальсовыми силами? Какое взаимодействие является наиболее слабым?

3.10. Какой вид межмолекулярного взаимодействия является универсальным и действует между любыми частицами?

3.11. Из предложенных веществ, H_2O , Cl_2 , He , NH_3 , CH_4 , выберите соединения, неспособные к ориентационному и индукционному взаимодействиям.

3.12. Какие виды межмолекулярного взаимодействия наблюдаются в системе полярных молекул?

3.13. Укажите ошибки, допущенные при составлении следующих формул комплексных соединений, если комплексообразователь — Co^{3+} и к. ч. 6:

а) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_3]^-$; б) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]$; в) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Na}_3$; г) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_3]$; д) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})_3]^+$.

3.14. Определите заряд комплексообразователя в комплексном соединении $\text{K}[\text{AsClF}_3]$.

3.15. Приведите примеры катионных и анионных комплексов соединений, в которых комплексообразователь — Cr^{3+} , а к. ч. 4.

3.16. Определите тип гибридизации орбиталей центрального атома и геометрическую структуру комплекса $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

3.17. Присущи ли магнитные свойства комплексу $[\text{CdCl}_6]^{4-}$.

3.18. Что такое энергия расщепления и от чего она зависит?

3.19. Какая группа d -АО участвует в образовании октаэдрических комплексов?

3.20. Как классифицируют лиганды по энергии их взаимодействия с комплексообразователем?

3.21. Покажите энергетическую диаграмму распределения электронов по орбиталям центрального атома в комплексах $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Какой из них является внешнеорбитальным?

3.22. Объясните, почему комплекс $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ в отличие от комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ является непрочным. Какой из них является низкоспиновым?

3.23. Как происходит расщепление энергетических уровней орбиталей под действием электростатического поля лигандов в комплексном соединении $\text{K}[\text{CoCl}_4]$?

3.24. Определите пространственную конфигурацию комплексов $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, если известно, что первый комплекс не обладает магнитными свойствами, а у второго они есть.

ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ

3.25. Какое число электронов на d -подуровне центрального атома обеспечивает возможность образования как высоко-, так и низкоспиновых октаэдрических комплексов?

3.26. Какие из перечисленных комплексов окрашены и какие бесцветны: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$; $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$; $[\text{V}(\text{SCN})_6]^{3-}$; $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

3.27. Чем объясняется высокая устойчивость октаэдрических низкоспиновых комплексов с конфигурацией d^6 ?

3.28. Почему строение комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ плоскоквадратное, а не тетраэдрическое?

3.29. Определите, какими магнитными свойствами должны обладать комплексы с центральными атомами d^{0-10} в тетраэдрическом поле лигандов?

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

Задача 1. Для комплексного соединения (см. табл.) определите:

- составные части этого соединения;
- заряд комплексообразователя;
- составьте энергетическую диаграмму образования связей в комплексе;
- тип гибридизации, реализующийся при образовании связей;
- пространственную конфигурацию комплекса;
- определите магнитные свойства комплекса;
- укажите низко- или высокоспиновым является комплекс.

Задача 2. Для системы, состоящей из молекул (см. табл.):

- определите полярность каждой молекулы;
- укажите возможные виды межмолекулярного взаимодействия;
- дайте краткую характеристику каждого вида.

Таблица исходных данных

Номер варианта	Задача 1	Задача 2
1	$\text{Li}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$	$\text{CH}_4 - \text{CH}_3\text{Cl}$
2	$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$	$\text{HBr} - \text{Ar}$
3	$\text{Na}_3[\text{MnCl}_6]$	MgCl_2
4	$\text{Na}_2[\text{TiF}_6]$	$\text{H}_2\text{O} - \text{He}$
5	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$	$\text{SbI}_3 - \text{Cl}_4$
6	$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$	KBr
7	$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$	Cl_2O

Номер варианта	Задача 1	Задача 2
8	$K_2[Ni(CN)_4]$ (сильное)	HCl — Cl ₂
9	$Na_2[Rb(CO)Cl_5]$	NO
10	$Li_2[OsF_6]$	K ₂ — Ne
11	$Li[FeCl_4]$	CO ₂
12	$[Pb(NH_3)_2Br_2]$	SF ₂
13	$[Ir(CO)_2I_2]$	NCl ₃
14	$[Ni(CO)_4]$ (слабое)	AsH ₃ — Ar
15	$Na_2[MnCl_4]$	CO
16	$K_2[WS_4]$	GeCl ₄ — AsCl ₃
17	$K_2[Re(NCS)_6]$	BF ₃ — H ₂ O
18	$[W(CO)_6]$	LiI
19	$[Ru(NH_3)_5Cl]SO_4$	H ₂ S — S ₂
20	$Li_2[Pb(NO_2)_4]$	CH ₄ — CH ₃ F
21	$Na_2[Zr(OH)_6]$	F ₂ O
22	$(NH_4)_2[MnBr_4]$	NaI
23	$Ca[FeCl_4]_2$	CdF ₂ — Kr
24	$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$	Ar — H ₂ O
25	$[V(NH_3)_5NO_2]Br_2$	FeCl ₂
26	$[Cr(H_2O)_6](NO_3)_3$	GaF ₃
27	$Fe[Fe(H_2O)(CN)_5]$	NaBr — NaI
28	$K_2[Co(NH_3)_5Br]$ (сильное)	H ₂ O — NF ₃
29	$Na[PtNH_3Cl_3]$	Li ₂ — LiCl
30	$Ca[NiBr_4]$	PCl ₃
31	$[Co(CO)_4]$ (слабое)	H ₂ Se — N ₂
32	$Na_2[Ni(NCS)_4]$ (сильное)	CoCl ₂

4. ЭНЕРГЕТИКА И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Энтальпия H — одна из термодинамических функций состояния системы. Изменение энтальпии ΔH равно тепловому эффекту химической реакции, протекающей в изобарно-изотермических условиях ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$), когда единственным видом работы является работа расширения газа. Если $\Delta H < 0$, процесс идет с выделением теплоты в окружающую среду (экзотермическая реакция), если $\Delta H > 0$, процесс идет с поглощением теплоты (эндотермическая реакция) [1, § 5.1 и 5.2]

Тепловой эффект химического процесса, протекающего в условиях $p, T = \text{const}$, $W = p\Delta V$, не зависит от пути его протекания, а зависит от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции (закон Гесса).

В основе расчетов тепловых эффектов реакций лежат следующие положения.

Первое следствие из закона Гесса. Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов реакции

$$\Delta H_{x.p} = \sum \nu_j \Delta_f H_j \text{ прод.реак.} - \sum \nu_j \Delta_f H_j \text{ исх.в-в.}$$

Используя первое следствие из закона Гесса, удобно вычислить стандартный тепловой эффект реакции при 298 К: $\Delta H_{298, x.p}^0$, поскольку стандартные теплоты образования различных веществ при $T = 298$ К ($\Delta_f H_{298}^0$) можно найти в таблицах термодинамических констант.

Стандартная теплота образования $\Delta_f H_{298}^0$ — тепловой эффект образования одного моля вещества из простых устойчивых при стан-

дартных состояниях веществ. Стандартные теплоты образования простых веществ равны нулю, если их агрегатные состояния и модификации устойчивы при стандартных состояниях этих веществ, при $T = 298 \text{ K}$ и давлении 100 кПа . Энтальпия образования соединения — мера его термодинамической устойчивости.

Чем прочнее молекула, тем больше энергии необходимо затратить на ее разложение. Энтальпия разложения химического соединения равна, но противоположна по знаку энтальпии его образования из тех же продуктов разложения, находящихся в том же состоянии и при тех же условиях

$$\Delta_f H = - \Delta_{\text{разл.}} H.$$

В технических расчетах используют удельную теплоту сгорания $Q_{\text{г}}$, которая равна количеству теплоты, выделяющейся при сгорании 1 кг жидкого или твердого вещества и 1 м^3 газообразного вещества до образования высших оксидов

$$Q_{\text{г}} = - \Delta H_{\text{сг}} 1000/M$$

или

$$Q_{\text{г}} = - \Delta H_{\text{сг}} 1000/22,4.$$

где M — масса 1 моль вещества; $22,4 \text{ л}$ — объем 1 моль газа.

Если расчет теплоты сгорания $\Delta H_{\text{сг}}^0$ ведется применительно к реакции с образованием жидкой воды, то удельная теплота сгорания называется высшей, а для реакции с образованием газообразной воды — низшей.

По умолчанию обычно имеют в виду высшую теплоту сгорания. Например, для этанола:

$$Q_{\text{г}} = 1366,7 \text{ кДж/моль} / (0,046 \text{ кг/моль}) = 29,7 \text{ МДж/кг}.$$

Энтропия S так же, как энтальпия H , является термодинамической функцией состояния системы

$$S = R \ln W,$$

где R — молярная газовая постоянная, $8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$; W — термодинамическая вероятность состояния системы.

Термодинамической вероятностью состояния системы называется число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние.

Величина S прямо пропорциональна $\ln W$, поэтому энтропия является мерой неупорядоченности системы. Единица измерения энтропии — $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$. Ее значение увеличивается с ростом температу-

ры и уменьшается с ее понижением. При повышении давления энтропия газа уменьшается, а при понижении — увеличивается.

На величину S влияют все факторы, связанные с природой вещества, например, полярность однопипных молекул $S_{\text{HCl}(r)} < S_{\text{HBr}(r)} < S_{\text{HI}(r)}$; молярная масса молекул $S_{\text{F}_2(r)} < S_{\text{Cl}_2(r)} < S_{\text{Br}_2(r)}$.

Энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое и из жидкого в газообразное. Усложнение молекулы сопровождается ростом энтропии.

Поскольку энтропия — функция состояния системы, ее изменение (ΔS) в процессе химической реакции можно подсчитать, используя следствие из закона Гесса

$$\Delta S_{x,p} = \sum \nu_j S_{j,\text{прод}} - \sum \nu_j S_{j,\text{исх}}$$

Стандартное изменение энтропии в химической реакции при $T = 298 \text{ K}$ ($\Delta S_{298x,p}^0$) легко вычислить, используя таблицы термодинамических величин, в которых приводятся стандартные энтропии веществ S^0 при $T = 298 \text{ K}$.

Энергия Гиббса. При химических взаимодействиях одновременно изменяются энтальпия и энтропия системы, откуда возникла идея сопоставления энтальпийного ΔH и энтропийного $T\Delta S$ факторов химической реакции.

Если тенденция к порядку и беспорядку в системе одинаковы, то $\Delta H = T\Delta S$, что является математическим условием равновесного состояния системы, из которого ее можно вывести только путем внешнего воздействия.

В процессе перехода системы из одного состояния в другое (например, при протекании химического взаимодействия), когда в системе происходят изменения $\Delta H \neq T\Delta S$.

Для изобарно-изотермических процессов энтальпийный и энтропийный факторы объединяются функцией, называемой энергией Гиббса (ΔG), которая равна [1, § 5.4]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Изменение энергии Гиббса ΔG учитывает одновременно изменение энтальпии и энтропии системы, суммируя тенденции к порядку и беспорядку при переходе системы из одного состояния в другое. Именно поэтому ΔG — критерий, определяющий направление самопроизвольного протекания химических процессов. Химическая реакция принципиально возможна, если энергия Гиббса уменьшается, т. е. $\Delta G < 0$.

Стандартную энергию Гиббса реакции рассчитывают по первому следствию из закона Гесса:

$$\Delta G_{x,p}^0 = \sum \nu_{\text{прод}} \Delta_f G_{\text{прод}}^0 - \sum \nu_{\text{исх}} \Delta_f G_{\text{исх}}^0.$$

По приведенному уравнению удобно вычислять стандартную величину изменения энергии Гиббса при 298 К, поскольку значения стандартных энергий Гиббса образования химических соединений при $T = 298 \text{ К}$ ($\Delta_f G^0$), можно найти в таблицах термодинамических величин. Стандартные значения энергий Гиббса образования простых веществ в стандартных состояниях и модификациях равны нулю.

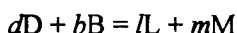
Изменение стандартной энергии Гиббса при химической реакции может быть также вычислено по уравнению:

$$\Delta G_{x,p}^0 = \Delta H_{x,p}^0 - T \Delta S_{x,p}^0.$$

Если пренебречь изменением ΔH^0 и ΔS^0 с увеличением температуры, то можно определить $T_{\text{равн}}$, т. е. температуру, при которой устанавливается равновесие химической реакции для стандартного состояния реагентов

$$T_{\text{равн}} = \Delta H_{x,p}^0 / T \Delta S_{x,p}^0.$$

Если реагенты находятся в состояниях, отличных от стандартного, то изменение энергии Гиббса рассчитывается по уравнению, получившему название *изотермы Вант-Гоффа*, которое для реакции



записывается в виде

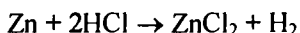
$$\Delta G_{x,p} = \Delta G_{x,p}^0 + R T \ln \frac{\bar{P}_L^l \bar{P}_M^m}{\bar{P}_D^d \bar{P}_B^b}$$

где \bar{P}_L , \bar{P}_M , \bar{P}_D , \bar{P}_B — относительные парциальные давления соответствующих веществ.

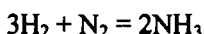
Учитывая, что $\Delta G^0 = -R T \ln K$, где $K_{\text{равн}}$ — константа равновесия, то изотерма Вант-Гоффа будет иметь вид:

$$\Delta G_{x,p} = -R T \ln K_p + R T \ln \frac{\bar{P}_L^l \bar{P}_M^m}{\bar{P}_D^d \bar{P}_B^b}.$$

Химическое равновесие. Существует большое число химических процессов, в которых в конце реакции остается сопоставимое количество исходных веществ и продуктов реакции. Если реакция



протекает до полного растворения цинка, то в процессе получения аммиака



в зависимости от температуры и общего давления в конечной смеси может быть только 20—50 % NH_3 . При некоторых условиях энтальпийный и энтропийный факторы уравнивают друг друга, т.е. $\Delta H = T\Delta S$. В этом случае соблюдается уравнение $\Delta G = 0$, которое является термодинамическим условием химического равновесия.

Химическое равновесие имеет динамический характер. Скорость реакции (число частиц, образующихся в единицу времени и в единице объема) в прямом направлении равна скорости реакции в обратном направлении. В условиях химического равновесия концентрации (или парциальное давление в случае газов) исходных веществ и продуктов реакции не изменяются во времени и называются *равновесными концентрациями* (или равновесными *парциальными давлениями*) веществ. В дальнейшем равновесные концентрации будем обозначать символом вещества в квадратных скобках. Например, равновесные концентрации водорода и аммиака будем обозначать $[\text{H}_2]$ и $[\text{NH}_3]$. Равновесное парциальное давление обозначают индексом p , например, p_{p,H_2} и p_{p,NH_3} и измеряют в кПа.

Итак, термодинамическим условием химического равновесия является равенство энергии Гиббса химической реакции нулю, т.е. $\Delta G = 0$.

Константа химического равновесия. При равновесии химической реакции [см. 1, уравнения (5.17), (5.20) и (5.21)]

$$dD + bB = lL + mM$$

$$\Delta G^0 = -R T \ln (\bar{p}_{p,L}^l \bar{p}_{p,M}^m / \bar{p}_{p,D}^d \bar{p}_{p,B}^b)$$

или

$$\Delta G^0 = -R T \ln ([L]^l [M]^m / [D]^d [B]^b),$$

где $\bar{p}_{p,L}$, $\bar{p}_{p,D}$, $\bar{p}_{p,M}$, $\bar{p}_{p,B}$ — равновесные относительные ($\bar{p} = p/100$) парциальные давления соответствующих веществ; $[L]$, $[M]$, $[D]$, $[B]$ — равновесные концентрации соответствующих веществ; l , m , d и b — показатели степени, равные стехиометрическим коэффициентам.

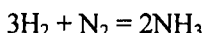
Отношения $[\bar{p}_{p,L}^l \bar{p}_{p,M}^m / (\bar{p}_{p,D}^d \bar{p}_{p,B}^b)]$ или $[[L]^l [M]^m / ([D]^d [B]^b)]$ называют константами химического равновесия соответственно K_p или K_c :

$$K_p = \bar{p}_{p,L}^l \bar{p}_{p,M}^m / (\bar{p}_{p,D}^d \bar{p}_{p,B}^b),$$

$$K_c = [L]^l [M]^m / ([D]^d [B]^b).$$

Эти уравнения — математическое выражение закона действующих масс, открытого норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге (1867). Закон действующих масс может быть сформулирован в следующем виде: *отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при $T = \text{const}$, является величиной постоянной.*

Например, для реакции синтеза аммиака



закон действующих масс имеет вид

$$K_c = [\text{NH}_3]^2 / [\text{N}_2][\text{H}_2]^3$$

$$K_p = \bar{p}_{\text{p, NH}_3}^2 / (\bar{p}_{\text{p, N}_2} \bar{p}_{\text{p, H}_2}^3).$$

Если все реагенты газообразные и их поведение подчиняется законам идеальных газов, то связь между K_p и K_c можно выразить уравнением:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta v},$$

где Δv — изменение числа молей газов в результате реакции:

$$\Delta v = (1 + m) - (d + b).$$

Например, для реакции синтеза аммиака

$$\Delta v = 2 - 1 - 3 = -2 \quad \text{и} \quad K_p = K_c(RT)^{-2}.$$

Подставив константу равновесия в уравнения (5.19), (5.23) [1], получаем:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -2,3 RT \lg K_p,$$

$$\Delta G_c^0 = -RT \ln K_c = -2,3 RT \lg K_c.$$

При 298 K $\Delta G_{298} = -5,71 \lg K_{p,298} = -2,48 \ln K_{p,298}$. Уравнение (5.27), [1] можно записать в виде:

$$K_p = \exp(-\Delta G_p^0/RT).$$

Рассчитав ΔG_T^0 химической реакции, можно определить константу химического равновесия при температуре T .

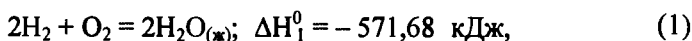
Итак, константа химического равновесия может быть рассчитана, если известно стандартное значение энергии Гиббса. Используя закон действующих масс, можно рассчитать равновесные концентрации или

парциальные давления реагирующих веществ. Наоборот, по известным равновесным концентрациям реагирующих веществ можно определить константу равновесия и соответственно стандартную энергию Гиббса химической реакции.

Состояние равновесия характеризуется неизменностью состава реакционной смеси во времени. При этом без внешнего воздействия соотношение парциальных давлений (концентраций) продуктов реакции и исходных веществ измениться не может. Это соотношение для различных реакций и условий протекания процесса может меняться в очень широких пределах — от практически полного отсутствия исходных веществ в системе, когда реакцию можно считать практически необратимой, до практически полного отсутствия продуктов реакции. Положение равновесия определяется составом равновесной смеси, т.е. соотношением продуктов реакции и исходных веществ. Рассчитать это соотношение можно, зная величину константы равновесия. Константа равновесия зависит от температуры реакции ([1], § 5.5) и определяется положением равновесия — соотношением продуктов реакции и исходных веществ. Сместить положение равновесия (изменить соотношение продуктов и исходных веществ) можно изменением температуры, концентраций участников реакции, иногда общим давлением. Смещение равновесия подчиняется принципу Ле Шателье ([1], § 5.5).

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

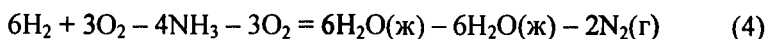
IV.1. Вычислите тепловой эффект образования NH_3 из простых веществ при стандартном состоянии по тепловым эффектам реакций:



Решение. Запишем уравнение реакции, тепловой эффект которой необходимо определить:



$\Delta_f H_{\text{NH}_3}^0 = ?$ В уравнения (1) и (2) входят H_2O (ж) и O_2 , которые не входят в уравнение (3), поэтому, чтобы исключить их из уравнений (1) и (2), умножим уравнение (1) на 3 и вычтем из него уравнение (2):

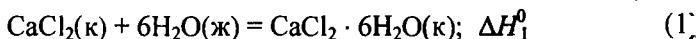


После преобразования уравнения (4) и деления его на 4 получаем искомое уравнение (3). Аналогичные действия проделаем с тепловыми эффектами $(\Delta H_1^0 \cdot 3 - \Delta H_2^0) : 4 = \Delta H_3^0$. В результате получаем:

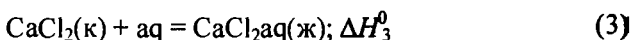
$[-571,68 \cdot 3 - (-1530,28)] : 4 = -46,19$ к Дж; т. е. $\Delta_f H_{\text{NH}_3}^0$ равно $-46,19$ кДж/моль.

IV.2. Вычислите теплоту гидратации CaCl_2 , если известно, что при растворении 1 моль безводного CaCl_2 выделяется 72,7 кДж, а при растворении 1 моль кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ поглощается 18,0 кДж теплоты.

Решение. Процесс растворения в воде хлорида кальция можно разбить на две стадии:

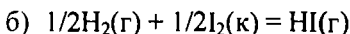
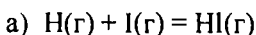


Первая стадия — процесс гидратации, т.е. получение кристаллогидрата, тепловой эффект которой надо рассчитать; вторая стадия — растворение кристаллогидрата в воде. Суммарный тепловой эффект $\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0$ равен теплоте растворения безводной соли ΔH_3^0



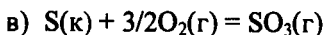
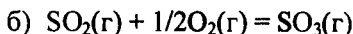
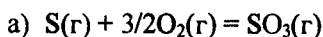
Разность теплот растворения безводной соли (ΔH_3^0) и растворения кристаллогидрата (ΔH_2^0) представляет собой теплоту гидратации (ΔH_1^0). Подставив соответствующие значения тепловых эффектов, получаем $\Delta H_{\text{гидр}}^0 = -72,7 - (+18,0) = -90,7$ кДж, т.е. при гидратации 1 моль CaCl_2 выделяется 90,7 кДж теплоты.

IV.3. Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H_{\text{HI}(\text{г})}^0 = +25,4$ кДж/моль. Укажите, энтальпии какой из приведенных реакций она численно соответствует:



Решение. По определению, стандартной теплотой образования $\Delta_f H_{\text{HI}(\text{г})}^0$ называется тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества $\text{HI}(\text{г})$ из простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 100 кПа. В случае (б) тепловой эффект реакции соответствует стандартной теплоте образования $\text{HI}(\text{г})$, так как исходные вещества $\text{H}_2(\text{г})$ и $\text{I}_2(\text{к})$ являются устойчивыми модификациями, в отличие от уравнения (а), где исходные вещества $\text{H}(\text{г})$ и $\text{I}(\text{г})$, находящиеся в атомарном состоянии, не являются устойчивыми модификациями и не находятся в стандартном состоянии.

IV.4. В какой из перечисленных ниже реакций тепловой эффект ΔH_{298}^0 будет стандартной теплотой образования $\text{SO}_3(\text{г})$:



Решение. В реакции (а) одно из исходных веществ $\text{S}(\text{г})$ находится в неустойчивой фазе, поэтому тепловой эффект реакции (а) не может быть $\Delta_f H^0 \text{SO}_3(\text{г})$. В реакции (б) — одно из исходных веществ, а именно $\text{SO}_2(\text{г})$, не является простым веществом; и только в реакции (в) тепловой эффект соответствует стандартной теплоте образования $\Delta_f H^0 \text{SO}_3(\text{г})$.

IV.5. Какое из перечисленных соединений $\text{HF}(\text{г})$, $\text{HCl}(\text{г})$ и $\text{HBr}(\text{г})$, находящихся в стандартном состоянии, является наиболее устойчивым, т.е. будет разлагаться при более высоких температурах.

Решение. Тепловые эффекты реакций, протекающих в прямом и обратном направлениях, равны по величине и противоположны по знаку. Это означает, что если известны стандартные теплоты образования данных соединений (см. приложение), то энтальпии разложения этих соединений будут равны, но противоположны по знаку энтальпии образования. Чем прочнее молекула, тем больше энергии необходимо затратить на ее разложение. Итак:

$$\Delta_f H_{\text{HF}(\text{г})}^0 = -270,7 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta_f H_{\text{HCl}(\text{г})}^0 = -92,30 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta_f H_{\text{HBr}(\text{г})}^0 = -35,98 \text{ кДж/моль.}$$

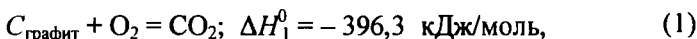
Из трех соединений наиболее устойчивым является $\text{HF}(\text{г})$, так как на разложение 1 моль этого соединения потребуется 270,7 кДж теплоты, т.е.

$$\Delta_f H_{\text{HF}(\text{г})}^0 = -\Delta H_{\text{разлHF}(\text{г})}^0.$$

IV.6. По известным значениям тепловых эффектов реакций сгорания алмаза и графита рассчитайте тепловой эффект превращения одного моля углерода в форме алмаза в графит ($\Delta H_{\text{превр}}^0 = ?$).

Решение. В соответствии с законом Гесса тепловой эффект реакции зависит от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути реакции, т.е. от числа и характера промежуточных стадий.

Определим энтальпии реакций сгорания графита и алмаза:



$$C_{\text{алмаз}} + O_2 = CO_2; \Delta H_2^0 = -398,197 \text{ кДж/моль}, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2^0 &= \Delta_f H_{CO_2}^0 + (\Delta_f H_{C(\text{алмаз})}^0 + \Delta_f H_{O_2}^0) = \\ &= -396,3 - 1,897 - 0 = -398,197 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Чтобы из уравнений (1) и (2) получить уравнение (3) с неизвестным тепловым эффектом $C_{\text{алмаз}} = C_{\text{графит}}$, достаточно из второго уравнения вычесть первое

$$C_{\text{алмаз}} + O_2 = CO_2, \Delta H_2^0;$$

$$C_{\text{графит}} + O_2 = CO_2, \Delta H_1^0;$$

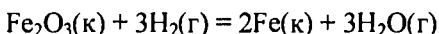
$$C_{\text{алмаз}} = C_{\text{графит}}, \Delta H_3^0 = ?,$$

и соответственно

$$\Delta H_3^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0 = -398,197 - (-396,3) = -1,897 \text{ кДж/моль}.$$

Необходимо помнить, что если $\Delta H^0 < 0$, то реакция идет с выделением теплоты, т.е. является экзотермической.

IV.7. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции



по известным величинам стандартных теплот образования исходных веществ и продуктов реакции. Величины $\Delta_f H_{298}^0$ приведены в приложении.

Решение. Согласно следствию из закона Гесса, стандартная энтальпия химической реакции равна сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Тепловой эффект данной реакции рассчитывается по уравнению

$$\Delta H_{x.p}^0 = 2\Delta_f H_{Fe(к)}^0 + 3\Delta_f H_{H_2O(г)}^0 - (\Delta_f H_{Fe_2O_3(к)}^0 + 3\Delta_f H_{H_2(г)}^0)$$

Поскольку в справочниках $\Delta_f H_{298}^0$ приводится в расчете на 1 моль, то при расчете теплового эффекта химической реакции соответствующее значение $\Delta_f H_{298}^0$ умножается на число моль вещества, участвующего в реакции. Подставляя стандартные теплоты образования из приложения, получаем:

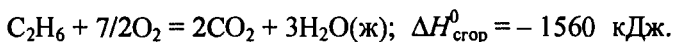
$$\Delta H_{x.p,298}^0 = 3(-241,84) - (-821,3) = 95,78 \text{ кДж},$$

где $\Delta_f H_{H_2}^0$ и $\Delta_f H_{Fe(к)}^0$ равны нулю.

Данная реакция идет с поглощением теплоты ($\Delta H_{x.p}^0 > 0$), т.е. является эндотермической.

IV.8. Стандартный тепловой эффект реакции сгорания этана равен — 1560 кДж. Рассчитайте стандартную теплоту образования этана, если известно, что $\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -285,84$ кДж/моль и $\Delta_f H_{\text{CO}_2}^0 = -396,3$ кДж/моль.

Решение. Запишем уравнение реакции сгорания этана, тепловой эффект которой известен



В соответствии со следствием из закона Гесса

$$\Delta H_{\text{сгор}}^0 = (2 \cdot \Delta_f H_{\text{CO}_2}^0 + 3 \cdot \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0) - (\Delta_f H_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 + 7/2 \cdot \Delta_f H_{\text{O}_2}^0),$$

откуда находим

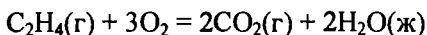
$$\Delta_f H_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 = -\Delta H_{\text{сгор}}^0 + 2\Delta_f H_{\text{CO}_2}^0 + 3\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0.$$

Подставив $\Delta H_{\text{сгор}}^0$ и справочные данные, получим:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 &= +1560 + 2(-396,3) + 3(-285,84) = 1560 - 792,6 - 857,52 = \\ &= -90,12 \text{ кДж/моль, т.е. } \Delta_f H_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 = -90,12 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

IV.9. Сколько теплоты выделится при сжигании 20 литров этилена, взятого при нормальных условиях, если известны стандартные теплоты образования веществ.

Решение. Запишем уравнение процесса:



$$\Delta H_{\text{х.р}}^0 = 2\Delta_f H_{\text{CO}_2}^0 + 2\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 - \Delta_f H_{\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})}^0 - 3\Delta_f H_{\text{O}_2}^0$$

Подставив справочные данные из приложения, получим:

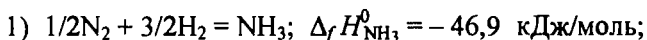
$$\Delta H_{\text{х.р}}^0 = 2(-396,3) + 2(-285,84) - 52,28 = -1130,72 \text{ кДж.}$$

Следовательно, при сжигании 1 моль C_2H_4 выделяется 1130,72 кДж. Однако, по условию задачи сжигается 20 л этилена, что составляет $v_{\text{моль}} = 20 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,89$ моль C_2H_4 , где 22,4 л/моль — мольный объем любого газа при нормальных условиях.

Таким образом, при сгорании 0,89 моль C_2H_4 выделится $0,89(-1130,72) = -1009,57$ кДж теплоты.

IV.10. Стандартная теплота образования NH_3 равна — 46,9 кДж/моль. Рассчитайте среднее значение энергии связи N — H в молекуле NH_3 . Энергии диссоциации молекул N_2 и H_2 соответственно равны 945,6 и 436 кДж/моль.

Решение. По условию:



$$2) \quad 1/2N_2 = N; \quad \Delta H_{\text{дисс.}N_2}^0 = 472,8 \text{ кДж/моль};$$

$$3) \quad 1/2H_2 = H; \quad \Delta H_{\text{дисс.}H_2}^0 = 218 \text{ кДж/моль}.$$

Рассчитаем ΔH^0 реакции образования $N + 3H = NH_3$ кДж/моль

$$\Delta H_{\text{дисс.}NH_3}^0 + \Delta_f H_{NH_3}^0 - \Delta H_{\text{дисс.}H_2}^0 - \Delta H_{\text{дисс.}N_2}^0 = \\ = -46,9 - 3 \cdot 218 - 472,8 = -1173,1 \text{ кДж/моль},$$

т. е. теплота образования NH_3 из атомов составляет $-1173,1$ кДж/моль. Среднее значение энергии связи $N-H$ составит $-1173,1/3 = -391$ кДж/моль. Отсюда энергия связи: $E_{\text{св}N-H} = -\Delta H_{N-H}^0 = 391$ кДж/моль.

IV.11. Вычислите удельную теплоту сгорания газа, содержащего 60 % H_2 и 40 % CH_4 , если известны $\Delta H_{\text{сгор.}H_2}^0 = -286$ кДж/моль и $\Delta H_{\text{сгор.}CH_4}^0 = -890$ кДж/моль.

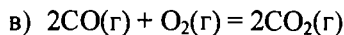
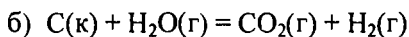
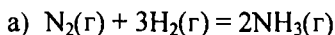
Решение. Как известно, удельная теплота сгорания газа Q_T равна количеству теплоты, выделяющейся при сгорании 1 м^3 газообразного вещества до образования высших оксидов.

1 м^3 газа содержит 600 л H_2 и 400 л CH_4 , что составляет 600/22,4 моль H_2 и 400/22,4 моль CH_4 .

В соответствии с уравнением $Q_T = -\Delta H_{\text{сгор}}(1000/22,4)$, рассчитаем удельную теплоту сгорания газа:

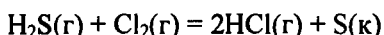
$$Q_T = 286(600/22,4) + 890(400/22,4) = 7660,7 + 15892,8 = \\ = 23\,550 \text{ кДж/м}^3.$$

IV.12. Предскажите знак изменения энтропии в следующих реакциях:



Решение. Известно, что энтропия газов всегда значительно больше энтропии твердых тел и жидкостей, поэтому в химических реакциях, идущих с участием газообразных веществ, энтропия реакции всегда положительна ($\Delta S^0 > 0$), если в результате процесса возрастает число молей газообразных веществ и отрицательная ($\Delta S^0 < 0$), если число молей газообразных веществ уменьшается. Нетрудно увидеть, что в реакции (а) число молей газообразных веществ уменьшается от 4 до 2, поэтому $\Delta S_{(а)}^0 < 0$; в реакции (б) число молей газообразных веществ возрастает $\Delta S_{(б)}^0 > 0$; в реакции (в) $\Delta S_{(в)}^0 < 0$.

IV.13. Определите энтропию ΔS^0 реакции



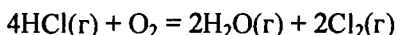
Решение. Поскольку энтропия — функция состояния системы, то ее изменение $\Delta S_{\text{x,p}}^0$ в процессе химической реакции можно подсчитать, пользуясь следствием из закона Гесса:

$$\Delta S_{\text{x,p}}^0 = 2S_{\text{HCl}}^0 + S_{\text{S}(\text{к})}^0 - (S_{\text{H}_2\text{S}}^0 + S_{\text{Cl}_2}^0).$$

Подставив соответствующие значения энтропии для каждого из веществ, взятые из приложения, получаем:

$$\Delta S_{\text{x,p}}^0 = 2 \cdot 186,7 + 31,88 - 205,6 - 223 = -23,32 \text{ Дж/К}.$$

IV.14. Рассчитайте энтропийный и энтальпийный факторы протекания процесса при стандартных состояниях и 298К:



Какой из рассчитанных факторов способствует самопроизвольному протеканию реакции в прямом направлении?

Решение. Используя данные приложения, рассчитаем

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{x,p}}^0 &= 2\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{г})}^0 + 2\Delta_f H_{\text{Cl}_2}^0 - 4\Delta_f H_{\text{HCl}}^0 - \Delta_f H_{\text{O}_2}^0 = \\ &= 2(-241,84) + 0 - 4(-92,3) - 0 = -114,48 \text{ кДж}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{x,p}}^0 &= 2S_{\text{H}_2\text{O}}^0 + 2S_{\text{Cl}_2}^0 - 4S_{\text{HCl}}^0 - S_{\text{O}_2}^0 = \\ &= 2 \cdot 223 + 2 \cdot 188,8 - 4 \cdot 186,7 - 205 = -256,4 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Энтальпийным фактором процесса является энтальпия реакции. Самопроизвольному протеканию процесса способствует уменьшение энтальпии системы ($\Delta H_{\text{x,p}}^0 < 0$) (кДж). Энтропийный фактор равен произведению абсолютной температуры на энтропию реакции, т. е. $T\Delta S_{\text{x,p}}^0$ (кДж). Самопроизвольному течению процесса способствует рост энтропии системы ($\Delta S_{\text{x,p}}^0 > 0$).

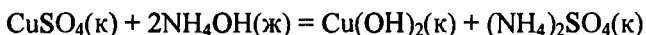
В нашем случае энтропийный фактор

$$\begin{aligned} T\Delta S_{\text{x,p}}^0 &= -256,4 \text{ Дж/К при } 298 \text{ К равен } -76407,2 \text{ Дж} \\ &\text{или } -76,407 \text{ кДж} \end{aligned}$$

не способствует самопроизвольному протеканию процесса.

Энтальпийный фактор $\Delta H_{\text{x,p}}^0 = -114,48 \text{ кДж}$, $\Delta H_{\text{x,p}}^0 < 0$ способствует самопроизвольному протеканию процесса в прямом направлении.

IV.15. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса химической реакции при 298К и установите возможность ее самопроизвольного протекания в прямом направлении



Величины стандартных энергий Гиббса образования веществ даны в приложении.

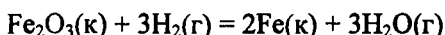
Решение. Энергия Гиббса ΔG — термодинамическая функция состояния системы. Изменение энергии Гиббса химической реакции может быть рассчитано на основании следствия из закона Гесса:

$$\Delta G_{x,p}^0 = \Delta_f G_{\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{к})}^0 + \Delta_f G_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{к})}^0 - \Delta_f G_{\text{CuSO}_4(\text{к})}^0 - 2\Delta_f G_{\text{NH}_4\text{OH}(\text{р})}^0 = \\ = -359,4 - 900,3 - (-661,9) - 2(-254,2) = -89,4 \text{ кДж} < 0.$$

Любая химическая реакция протекает самопроизвольно в том направлении, которое отвечает при заданных условиях (давлении и температуре) уменьшению величины G , т. е. самопроизвольное течение реакции возможно только при $\Delta C_{x,p}^0 < 0$.

В данном случае $\Delta G_{x,p}^0 < 0$, т. е. возможно самопроизвольное протекание процесса в прямом направлении.

IV.16. Установите, возможно ли при температурах 298 и 1000 К восстановление оксида Fe (III) до свободного металла по уравнению



при стандартных состояниях. Зависимостью $\Delta H_{x,p}^0$ и $\Delta S_{x,p}^0$ от температуры пренебречь.

Решение. В приложении найдем значения $\Delta_f H^0$, S_{298}^0 для исходных веществ и продуктов реакции.

Вещество	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль К)
Fe_2O_3 (к)	-821,3	89,8
H_2 (г)	0	130,6
Fe (к)	0	27,15
H_2O (г)	-241,7	188,8

Рассчитаем стандартные энтальпию и энтропию реакции:

$$\Delta H_{x,p}^0 = 3(-241,7) + 821,3 = 96,2 \text{ кДж},$$

$$\Delta S_{x,p}^0 = (2 \cdot 27,15 + 3 \cdot 188,8) - (89,8 + 3 \cdot 130,6) = \\ = (54,3 + 566,4) - (89,8 + 391,8) = 139,1 \text{ Дж/К}.$$

Энергия Гиббса химической реакции равна $\Delta G_{x,p}^0 = \Delta H_{x,p}^0 - T\Delta S_{x,p}^0$.
Рассчитаем $\Delta G_{x,p}^0$ при 298К:

$$\Delta G_{x,p}^0 = 96,2 \cdot 10^3 - 298 \cdot 139,1 = 96,2 \cdot 10^3 - 41451 = +54748 \text{ Дж} = \\ = 54,75 \text{ кДж}.$$

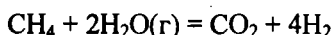
Для данного процесса при $T = 298 \text{ К}$ $\Delta G_{x,p}^0 > 0$, т. е. невозможно восстановление $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к})$ водородом для получения свободного металла.

Рассчитаем энергию Гиббса реакции при 1000 К :

$$\Delta G_{1000}^0 = 96,2 \cdot 10^3 - 1000 \cdot 139,1 = 96,2 \cdot 10^3 - 139,1 \cdot 10^3 = -42,9 \cdot 10^3 \text{ Дж} = -42,9 \text{ кДж.}$$

Для данного процесса при $T = 1000 \text{ К}$ $\Delta G_{x,p}^0 < 0$, т. е. возможно восстановление $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к})$ водородом для получения свободного металла.

IV.17. Определите стандартную энергию Гиббса реакции



при 298 К . Возможно ли самопроизвольное течение реакции в прямом направлении? Определите температуру начала самопроизвольного процесса при стандартных условиях. Зависимостью $\Delta H_{x,p}^0$ и $\Delta S_{x,p}^0$ от температуры можно пренебречь.

Решение. Используя справочные данные приложения, определим энтальпию и энтропию реакции, воспользовавшись следствием из закона Гесса:

$$\Delta H_{x,p}^0 = \Delta_f H_{\text{CO}_2}^0 + 4\Delta_f H_{\text{H}_2}^0 - \Delta_f H_{\text{CH}_4}^0 - 2\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^0;$$

$$\Delta H_{x,p}^0 = -396,3 + 4 \cdot 0 - (-74,85) - 2(-241,84) = 162,23 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_{x,p}^0 > 0,$$

процесс эндотермический, т. е. энтальпийный фактор не способствует самопроизвольному течению реакции.

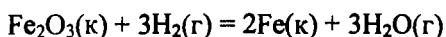
$$\Delta S_{x,p}^0 = S_{\text{CO}_2}^0 + 4S_{\text{H}_2}^0 - S_{\text{CH}_4}^0 - 2S_{\text{H}_2\text{O}(\text{г})}^0$$

$$\Delta S_{x,p}^0 = 213,6 + 4 \cdot 130,6 - 186,19 - 2 \cdot 188,8 = 172,21 \text{ Дж/К}; \Delta S_{x,p}^0 > 0;$$

$$\Delta G_{x,p}^0 = 162,23 \cdot 10^3 - 298 \cdot 172,21 = +110,9 \text{ кДж.}$$

Как видно, при 298 К и стандартном состоянии реагентов реакция самопроизвольно в прямом направлении не идет. Но так как $\Delta S_{x,p}^0 > 0$, то при увеличении температуры возрастает энтропийный фактор процесса $T\Delta S$. Для определения температуры, выше которой произойдет смена знака энергии Гиббса, воспользуемся уравнением: $T_p = \Delta H_{x,p}^0 / \Delta S_{x,p}^0$, откуда $T = 162,23 \cdot 10^3 \text{ Дж} / 172,21 \text{ Дж/К} = 942 \text{ К}$, следовательно, при $T > 942 \text{ К}$ и стандартном состоянии реагентов реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении.

IV.18. Установите, возможно ли восстановление оксида $\text{Fe}(\text{III})$ до свободного металла по уравнению:



при температуре 298 К и при начальных парциальных давлениях веществ $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1,5$; $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9$.

Решение. Воспользуемся величиной $\Delta G_{\text{x,p}}^0 = 54,75$ кДж, рассчитанной в задаче IV.16 при стандартном состоянии.

Известно, что изменение энергии Гиббса $\Delta G_{\text{x,p}}$ при любых начальных парциальных давлениях веществ связано с $\Delta G_{\text{x,p}}^0$ уравнением, получившим название *изотермы Вант-Гоффа*, которое для данной реакции запишется следующим образом:

$$\Delta G_{\text{x,p}} = \Delta G_{\text{x,p}}^0 + RT \ln \frac{\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}^{-3}}{\bar{p}_{\text{H}_2}^{-3}},$$

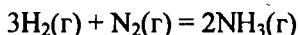
отсюда

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{x,p}} &= + 54,75 \cdot 10^3 + 8,31 \cdot 298 \ln(0,9^3/1,5) = 54750 - 3792 = \\ &= 50958 \text{ Дж} = 50,958 \text{ кДж}, \end{aligned}$$

так как $\Delta G > 0$, то процесс невозможен.

IV.19. В сосуд объемом 0,1 м³ введено 10 г водорода и 84 г азота. К моменту достижения равновесия в системе образовалось 34 г аммиака. Определите константу равновесия реакции K_c .

Решение. Реакция взаимодействия водорода и азота



Рассчитаем концентрации реагентов в начальный момент времени. 10 г водорода составляет 5 моль, в 84 г азота — 3 моль. Соответственно концентрации этих веществ:

$$C_{\text{H}_2} = \frac{5}{100} = 0,05 \text{ моль/л}, \quad C_{\text{N}_2} = \frac{3}{100} = 0,03 \text{ моль/л}.$$

Начальная концентрация продуктов реакции $c_{\text{NH}_3} = 0$. К моменту равновесия концентрация аммиака составила

$$[\text{NH}_3] = \frac{34}{17 \cdot 100} = 0,02 \text{ моль/л}.$$

В соответствии со стехиометрией реакции для образования 0,02 моль аммиака должны прореагировать 0,03 моль водорода и 0,01 моль азота. Следовательно, равновесные концентрации этих газов $[\text{H}_2] = 0,05 - 0,03 = 0,02$ моль/л, $[\text{N}_2] = 0,03 - 0,01 = 0,02$ моль/л. Таким образом, константа равновесия реакции

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]} = \frac{0,02^2}{0,02^3 \cdot 0,02} = 2500.$$

IV.20. В состоянии равновесия в системе $A + B = 2D$ установились следующие концентрации $[A] = 0,4$ моль/л, $[B] = 0,2$ моль/л, $[D] = 0,4$ моль/л. Определите новые равновесные концентрации, если в систему дополнительно введено $0,3$ моль/л вещества В.

Решение. Определим константу равновесия

$$K_c = \frac{[D]^2}{[A][B]} = \frac{0,4^2}{0,4 \cdot 0,2} = 2.$$

С увеличением концентрации вещества В равновесие будет нарушено, и в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие сместится в сторону прямой реакции. После добавления вещества В возникло новое состояние системы с концентрациями $c_A = 0,4$ моль/л, $c_B = 0,2 + 0,3 = 0,5$ моль/л, $c_D = 0,4$ моль/л. Движение системы к новому состоянию равновесия должно сопровождаться увеличением концентрации D и снижением концентраций A и B. Если концентрация вещества A снизится на x моль/л, то концентрация вещества B должна уменьшиться на такую же величину, и концентрация продуктов D возрастет на $2x$ моль/л, что следует из стехиометрии реакции. Тогда равновесные концентрации $[A] = 0,4 - x$, $[B] = 0,5 - x$, $[D] = 0,4 + 2x$

$$K_c = \frac{(0,4 + 2x)^2}{(0,4 - x)(0,5 - x)} = 2,$$

откуда $x = 0,07$.

Равновесные концентрации $[A] = 0,4 - x = 0,4 - 0,07 = 0,03$ моль/л, $[B] = 0,5 - 0,07 = 0,43$ моль/л, $[D] = 0,4 + 2 \cdot 0,07 = 0,54$ моль/л.

IV.21. Определите константу равновесия реакции



Решение. При расчете стандартного изменения энергии Гиббса ΔG^0_{400} пренебрежем зависимостью ΔH^0 и ΔS^0 от температуры:

$$\Delta H^0 = 2\Delta H^0_{298, \text{NO}_2} - \Delta H^0_{298, \text{N}_2\text{O}_4} = 2 \cdot 33,5 - 9,66 = 57,34 \text{ кДж,}$$

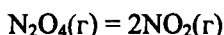
$$\Delta S^0 = 2S^0_{298, \text{NO}_2} - S^0_{298, \text{N}_2\text{O}_4} = 2 \cdot 240,45 - 304,3 = 176,6 \text{ Дж/К,}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 + T\Delta S^0 = 57340 - 400 \cdot 176,6 = -13300 \text{ Дж.}$$

Для определения константы равновесия K_p воспользуемся уравнением (5.29) [1]:

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G_{400}^0}{RT}} = e^{\frac{-13300}{8,31 \cdot 400}} = 54,7.$$

IV.22. Определите направление реакции для системы



При $T = 400$ К, если в начальном состоянии $\bar{p}_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,5$, $\bar{p}_{\text{NO}_2} = 0,8$.

Решение. В данном примере начальные условия отличаются от стандартных, следовательно, необходимо определить знак ΔG_{400} для заданных условий. Для этого воспользуемся уравнением (5.21) [1]:

$$\Delta G_{400} = \Delta G_{400}^0 + R T \ln(\bar{p}_{\text{NO}_2}^2 / \bar{p}_{\text{N}_2\text{O}_4}).$$

Соотношение давлений

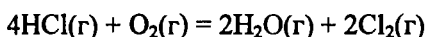
$$\bar{p}_{\text{NO}_2}^2 / \bar{p}_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,8^2 / 0,5 = 1,28$$

существенно меньше $K_p = 54,7$ (см. предыдущий пример), поэтому реакция будет протекать в прямом направлении. Кроме этого

$$\Delta G_{400} = -13300 + 8,31 \cdot 400 \ln 1,28 = -12479 \text{ Дж.}$$

Изменение энергии Гиббса отрицательно, следовательно, самопроизвольный процесс из заданного начального состояния возможен только в прямом направлении, т. е. в сторону образования NO_2 .

IV.23. Уравнение реакции окисления хлорида водорода



Вычислите константу равновесия этой реакции при $T = 500$ К. Предложите способы увеличения концентрации Cl_2 в равновесной смеси.

Решение. Для расчета константы равновесия K_p определим значение

$$\Delta G_{500}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0$$

(пренебрегая зависимостью ΔH^0 и ΔS^0 от температуры)

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= (2\Delta H_{298}^0_{\text{H}_2\text{O}} + 2\Delta H_{298}^0_{\text{Cl}_2}) - (4\Delta H_{298}^0_{\text{HCl}} + \Delta H_{298}^0_{\text{O}_2}) = \\ &= 2 \cdot (-241,84) + 2 \cdot 0 - 4 \cdot (-92,3) - 0 = -144,48 \text{ кДж,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= (2S_{298}^0_{\text{H}_2\text{O}} + 2S_{298}^0_{\text{Cl}_2}) - (4S_{298}^0_{\text{HCl}} + S_{298}^0_{\text{O}_2}) = \\ &= 2 \cdot 188,8 + 2 \cdot 223 - 4 \cdot 186,7 - 205 = -128,2 \text{ Дж/К,} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{500}^0 = -114480 - 500(-128,2) = -50380 \text{ Дж.}$$

Константа равновесия

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G_{400}^0}{RT}} = e^{\frac{-50380}{8,31400}} = 1,844 \cdot 10^5 .$$

Рассмотрим способы изменения состава равновесной смеси (или смещения положения равновесия). Константа равновесия, определяющая состав равновесной смеси

$$K_p = \bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}^2 \bar{p}_{\text{PCl}_2}^2 / (\bar{p}_{\text{HCl}}^4 \bar{p}_{\text{PO}_2})$$

зависит от температуры. Очевидно, что давление хлора и его концентрация в состоянии равновесия будет возрастать с увеличением константы равновесия. Поскольку прямая реакция протекает с выделением теплоты ($\Delta H_{298}^0 = -114,48$ кДж < 0), то увеличения содержания хлора в смеси можно достичь понижением температуры процесса. Тот же вывод следует и из принципа Ле Шателье — повышение температуры (подвод теплоты) сместит равновесие в сторону эндотермического процесса, т. е. в сторону обратной реакции. Константа равновесия не зависит от давления, однако изменением общего давления можно добиться изменения состава данной равновесной системы. При увеличении общего давления в n раз парциальное давление каждого газообразного компонента также увеличится в n раз

$$n\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}^2 n\bar{p}_{\text{PCl}_2}^2 / (n\bar{p}_{\text{HCl}}^4 n\bar{p}_{\text{PO}_2}) = [\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}^2 \bar{p}_{\text{PCl}_2}^2 / (\bar{p}_{\text{HCl}}^4 \bar{p}_{\text{PO}_2})](n^4/n^4) = K_p/n.$$

Константа равновесия от давления не зависит, поэтому в системе ускорятся процессы, возвращающие соотношение продуктов и исходных веществ к величине K_p . В данном случае ускорится прямой процесс, и равновесие сместится вправо. Увеличения содержания хлора в равновесной смеси можно добиться добавлением в равновесную систему дополнительного количества HCl или O₂, а также снижением давления (концентрации) H₂O или Cl₂. Противоположное воздействие — снижение давления HCl или O₂ и повышение давления H₂O или Cl₂ приведет к смещению равновесия влево.

IV.24. Определите, как изменится общее давление при переходе системы $A = 2B$ из начального состояния с концентрациями $c_A = 0,4$ моль/л и $c_B = 0,5$ моль/л в равновесное с константой равновесия $K_c = 8$. Оба реагента находятся в газообразном состоянии.

Решение. Если к моменту достижения равновесия количество вещества A снизится на x молей, то количество B должно возрасти на $2x$. Соответственно, равновесные концентрации будут равны

$$[A] = 0,4 - x, [B] = 0,5 + 2x.$$

Решая уравнение

$$K_c = [A]^2/[B] = (0,5 + 2x)^2/(0,4 - x) = 8,$$

находим корни $x_1 = 0,27$; $x_2 = -2,77$.

Очевидно, что x_2 не имеет физического смысла, поэтому равновесные концентрации $[A] = 0,4 - 0,27 = 0,13$ моль/л; $[B] = 0,5 + 2 \cdot 0,27 = 1,04$ моль/л.

Считая, что наша система подчиняется закону Клапейрона — Менделеева $p = cRT$, заключаем, что при постоянной температуре давление прямо пропорционально концентрации газовых компонентов.

Если в начальном состоянии в системе суммарная концентрация молекул газа составляла $c_H = c_A + c_B = 0,4 + 0,5 = 0,9$ моль/л, а в равновесном состоянии увеличилась до $[A] + [B] = 0,13 + 1,04 = 1,17$ моль/л, то соответственно увеличилось и общее давление

$$\bar{p}_p/p_H = ([A] + [B])RT/c_HRT = ([A] + [B])/c_H = 1,17/0,9 = 1,3,$$

т.е. общее давление увеличилось в 1,3 раза.

IV.25. Для реакции $AB(g) = A(g) + B(g)$, протекающей в замкнутом объеме, определите значение ΔG^0 , если при 1000 К равновесное общее давление в реакторе составило $p = 300$ Па, а парциальные давления всех веществ равны.

Решение. Общее давление в сосуде складывается из парциальных давлений всех реагентов, равных между собой

$$p_{AB} = p_A = p_B = 100 \text{ Па.}$$

Относительные равновесные давления

$$\bar{p}_{p,AB} = \bar{p}_{p,A} = \bar{p}_{p,B} = 0,1/100 = 10^{-3}.$$

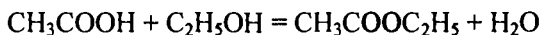
Константа равновесия

$$K_p = (p_{p,A}p_{p,B})/p_{p,AB} = 10^{-3}.$$

Подставляя это значение в (5.28)[1], получаем

$$\Delta G^0_{1000} = -2,3 \cdot 8,31 \cdot 1000 \cdot \lg 10^{-3} = 57\,339 \text{ Дж.}$$

IV.26. При смещении 2 моль уксусной кислоты и 2 моль этилового спирта в результате реакции



к моменту наступления равновесия осталось по 0,5 моль CH_3COOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, а также некоторое количество эфира и воды. Определите состав равновесной смеси, если смешивают по 3 моль CH_3COOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при той же температуре.

Решение. Очевидно, что количество молей эфира и воды в первом случае будет равно по 1,5 моль, т. е. равновесная система состоит из

0,5 моль CH_3COOH , 0,5 моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 1,5 моль $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и 1,5 моль H_2O . Если объем реактора не изменяется, то константа равновесия

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \\ = (1,5 \cdot 1,5)/(0,5 \cdot 0,5) = 9.$$

При смешении 3 моль CH_3COOH и 3 моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ к моменту равновесия останется $(3 - x)$ моль CH_3COOH , $(3 - x)$ моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и образуется x молей $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и x молей H_2O . При той же температуре K_c останется неизменной

$$K_c = x^2/(3 - x)^2 = 9.$$

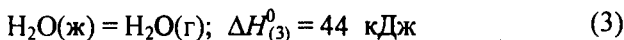
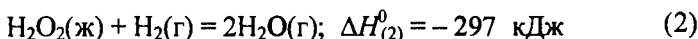
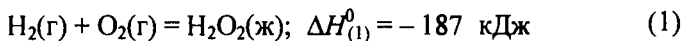
Решая это уравнение, получаем $x_1 = 2,25$; $x_2 = 4,5$. Второй корень уравнения не имеет физического смысла, поэтому $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 3 - 2,25 = 0,75$ моль/л; $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 3 - 2,25 = 0,75$ моль/л; $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{H}_2\text{O}] = 2,25$ моль.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

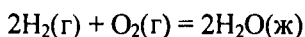
4.1. Известно, что стандартные теплоты образования $\Delta_f H_{\text{MnO}(k)}^0 = -384,93$ кДж/моль; $\Delta_f H_{\text{Mn}_2\text{O}_3(k)}^0 = -959,81$ кДж/моль; $\Delta_f H_{\text{MnO}_3(k)}^0 = -519,65$ кДж/моль. Какой из трех оксидов марганца является наиболее устойчивым? Запишите уравнения реакций, тепловые эффекты которых в стандартном состоянии соответствуют стандартной теплоте образования соответствующего оксида.

4.2. В справочнике приведены два значения стандартной теплоты образования I_2 , $\Delta_f H_{\text{I}_2}^0 = 0$; 62,24 кДж/моль. Какая из модификаций иода является наиболее устойчивой, $\text{I}_{2(k)}$ или $\text{I}_{2(g)}$? Укажите, какому агрегатному состоянию I_2 соответствует каждое значение $\Delta_f H_{298}^0$. Какая из модификаций I_2 находится в стандартном состоянии? Рассчитайте тепловой эффект реакции сублимации иода. Экзо- или эндотермической реакцией будет реакция сублимации?

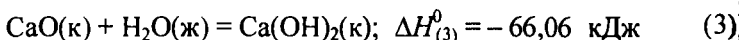
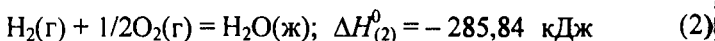
4.3. Исходя из термохимических уравнений



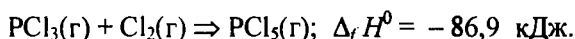
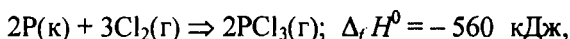
рассчитайте значение стандартной энтальпии реакции образования $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$:



4.4. Рассчитайте стандартную энтальпию образования $\Delta_f H_{298}^0$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, исходя из термохимических уравнений

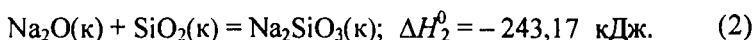
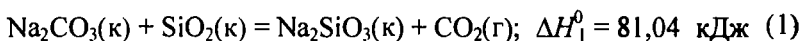


4.5. Рассчитайте стандартную энтальпию образования газообразного пентахлорида фосфора $\Delta_f H_{\text{PCl}_5(\text{г})}^0$, исходя из следующих уравнений



Какой термохимический закон вы использовали?

4.6. Рассчитайте количество теплоты, которое потребуется для разложения 1 кг карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{к}) = \text{Na}_2\text{O}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$, исходя из следующих термохимических реакций:

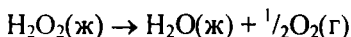


4.7. Теплоты растворения и гидратации CuSO_4 составляют соответственно — 66,1 кДж/моль и — 77,8 кДж/моль. Рассчитайте теплоту растворения кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

4.8. Теплоты растворения SrCl_2 и $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ составляют соответственно — 47,7 кДж/моль и 31 кДж/моль. Рассчитайте теплоту гидратации SrCl_2 .

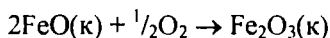
4.9. Рассчитайте энтальпию перехода ромбической серы в моноклинную по энтальпиям сгорания ромбической (– 296,53 кДж/моль) и моноклинной (– 296,86 кДж/моль) серы.

4.10. Рассчитайте $\Delta_f H^0$ энтальпию образования H_2O_2 (ж), если теплота разложения



составляет — 98,03 кДж/моль.

4.11. Чему равна энтальпия реакции окисления



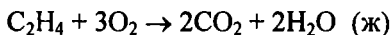
$\Delta H_{\text{х.р}}^0$ (кДж на 1 моль Fe_2O_3), если теплота сгорания Fe до FeO равна 266,5 кДж/моль, а теплота сгорания железа до Fe_2O_3 — 822 кДж/моль.

4.12. При разложении хлората калия



образовался кислород объемом 4,48 л (н.у.). Какое количество теплоты выделилось при этом?

4.13. При полном сгорании этилена



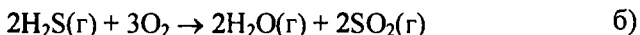
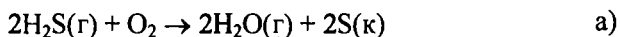
выделилось 6226 кДж. Рассчитайте объем вступившего в реакцию кислорода (н.у.).

4.14. Сколько теплоты выделится при сгорании бензола массой 20 г?

4.15. При сгорании фосфора массой 9,3 г выделяется 229,5 кДж теплоты. Рассчитайте стандартную теплоту образования оксида фосфора (V).

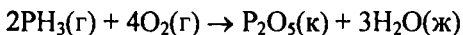
4.16. Определите стандартную энтальпию реакции восстановления оксида хрома (III) алюминием.

4.17. В ходе какой из приведенных реакций горения H_2S выделяется больше теплоты



при условии, что все вещества находятся в стандартном состоянии?

4.18. Определите стандартную энтальпию образования фосфина $\text{PH}_3(\text{г})$ исходя из уравнения:



если $\Delta H_{\text{х.р}298}^0 = -2360$ кДж, $\Delta_f H_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{к})}^0 = -1546,6$ кДж/моль.

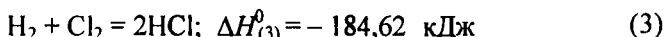
4.19. Определите стандартную теплоту образования оксида меди (II), зная, что при восстановлении 40 г CuO углем выделяется CO и поглощается 27,4 кДж.

4.20. При взаимодействии железа массой 21 г с серой выделилось 36,54 кДж. Рассчитайте стандартную теплоту образования сульфида железа (II).

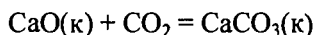
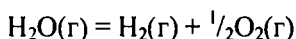
4.21. Рассчитайте стандартную теплоту сгорания этилена по известным стандартным теплотам образования C_2H_4 , CO_2 и H_2O (ж).

4.22. Исходя из стандартных теплот сгорания метана ($\Delta H_{\text{сгор.}\text{CH}_4}^0 = -890,3$ кДж/моль) и водорода ($\Delta H_{\text{сгор.}\text{H}_2}^0 = -286$ кДж/моль), рассчитайте удельную теплоту сгорания $Q_{\text{т}}$ газовой смеси, содержащей 60 % H_2 и 40 % CH_4 .

4.23. Рассчитайте энергию связи H — Cl, т. е. тепловой эффект реакции образования HCl из атомов H и Cl, исходя из следующих термохимических уравнений:

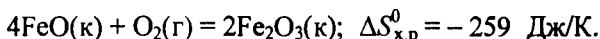


4.24. Рассчитайте энтропию реакций



В какой из реакций знак изменения энтропии способствует самопроизвольному протеканию процесса.

4.25. Рассчитайте стандартную энтропию оксида железа (III), если известна энтропия реакции

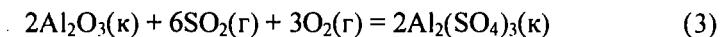
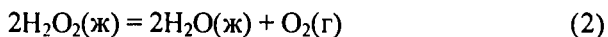
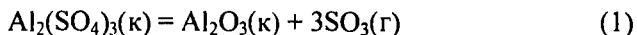


4.26. Изменение энтропии в реакции

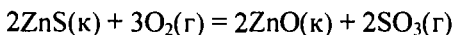


равно 891 Дж/К; изменение энтальпии в этой реакции равно + 510 кДж. Рассчитайте стандартные энтальпию $\Delta_f H^0 \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и энтропию $S^0 \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Какой из факторов — энтальпийный или энтропийный — способствует самопроизвольному протеканию процесса?

4.27. Рассчитайте стандартные энтропии следующих химических реакций:



4.28. Стандартная энтропия реакции

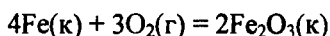


равна $\Delta S_{\text{х.р}}^0 = -147 \text{ Дж/К}$. Рассчитайте стандартную энтропию ZnS , $S_{298, \text{ZnS}}^0$. Сравните полученное значение со справочными данными.

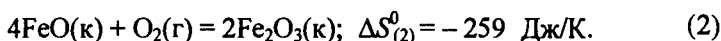
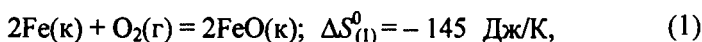
4.29. Рассчитайте энтальпийный и энтропийный факторы процесса, при условии, что все вещества находятся в стандартном состоянии $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + \text{S}(\text{к})$. Какой из рассчитанных факторов будет спо-

способствовать самопроизвольному течению реакции в прямом направлении.

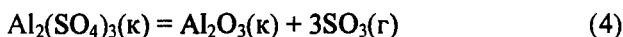
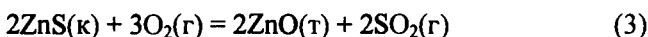
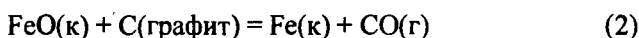
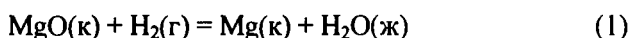
4.30. Рассчитайте стандартную энтропию реакции образования оксида железа (III) из простых веществ по реакции



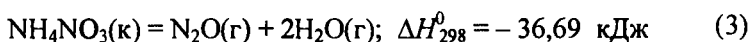
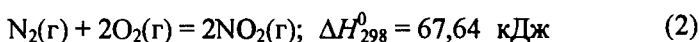
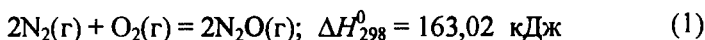
используя следующие данные:



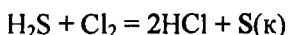
4.31. Не производя вычислений, укажите для каких из перечисленных реакций изменение энтропии способствует самопроизвольному протеканию реакций



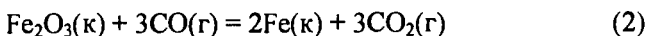
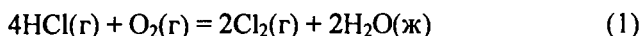
4.32. Не производя вычислений, укажите знак изменения энтропии и оцените возможность самопроизвольного протекания следующих реакций из стандартного состояния



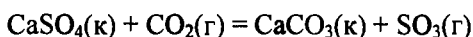
4.33. Определите область температуры, в которой возможен самопроизвольный процесс при стандартном состоянии всех веществ



4.34. Определите, какие из перечисленных ниже реакций могут протекать при стандартных состояниях всех веществ и 298 К

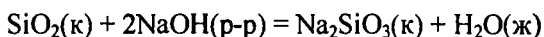


4.35. Определите возможность самопроизвольного протекания реакции при стандартных состояниях всех веществ и 298 К



4.36. Рассчитайте ΔG_{298}^0 системы $\text{Me}_2\text{O}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 2\text{MeOH}(\text{к})$ для металлов Li, Na и K. На основании этого сделайте вывод об изменении основных свойств оксидов этих металлов.

4.37. Исходя из реакции



ответьте, можно ли выпаривать щелочь в стеклянном сосуде, если

$$\Delta G_{\text{NaOH}}^0 = -419,5 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}^0 = -1427,8 \text{ кДж/моль}.$$

4.38. Можно ли использовать при стандартных состояниях всех веществ нижеприведенную реакцию для получения аммиака



4.39. В какую сторону будет протекать процесс $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$ при 500 К и стандартных состояниях всех веществ.

4.40. Определите температуру, при которой возможен процесс разложения карбоната кальция $\text{CaCO}_3(\text{к}) \rightarrow \text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$ при стандартных состояниях всех веществ.

4.41. Определите направление протекания реакции $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ при 298 К и: а) при стандартных состояниях всех веществ; б) при начальных парциальных давлениях $\bar{p}_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,8$; $\bar{p}_{\text{NO}_2} = 0,2$; в) при начальных парциальных давлениях $\bar{p}_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,2$; $\bar{p}_{\text{NO}_2} = 0,8$.

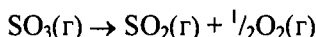
4.42. Возможен ли процесс разложения хлорида аммония при 298 К



а) при стандартном состоянии всех веществ;

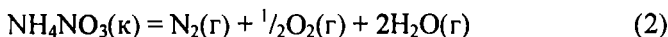
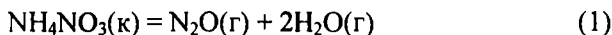
б) при начальных парциальных давлениях $\bar{p}_{\text{NH}_3} = \bar{p}_{\text{HCl}} = 0,01$.

4.43. Возможно ли самопроизвольное протекание процесса



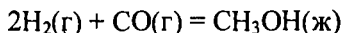
при 298 К, если $p(\text{SO}_3) = 10^6$ Па; $p(\text{SO}_2) = p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^4$ Па?

4.44. Какой из двух процессов разложения нитрата аммония более вероятен и как он зависит от условий:



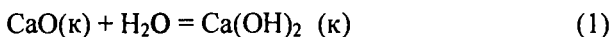
4.45. При какой температуре энергия Гиббса перехода $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ равна нулю?

4.46. Определите возможность протекания процесса



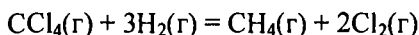
при $T = 298 \text{ К}$ и исходных парциальных давлениях $\bar{p}_{\text{H}_2} = \bar{p}_{\text{CO}} = 10,0$.

4.47. Какой из двух оксидов CaO или P_2O_5 при стандартных состояниях лучше поглощает водяные пары в соответствии с реакциями:

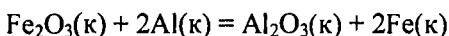


если, $\Delta_f H_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{к})}^0 = -1546,6 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f H_{\text{H}_3\text{PO}_4(\text{к})}^0 = -1270,72 \text{ кДж/моль}$;
 $S_{298, \text{P}_2\text{O}_5(\text{к})}^0 = 135,85 \text{ [Дж/(моль} \cdot \text{К)]}$; $S_{298, \text{H}_3\text{PO}_4(\text{к})}^0 = 110,35 \text{ [Дж/(моль} \cdot \text{К)]}$.

4.48. Определите возможность самопроизвольного протекания процесса при стандартных состояниях всех веществ ($T = 298; 500 \text{ К}$)

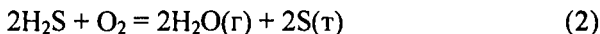
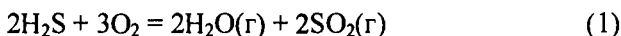


4.49. Рассчитайте ΔG_{298}^0 процесса алюмотермии при 298 К и 500 К

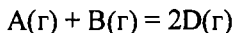


Как влияет температура на протекание реакции в прямом направлении?

4.50. Определите, какая из приведенных реакций термодинамически предпочтительнее при стандартных состояниях всех веществ:



4.51. При смешении 1 моль А с моль В в некотором объеме к моменту наступления равновесия в обратимой реакции



образовалось 0,8 моль D. Определите константу равновесия K_c .

4.52. В начале реакции $3\text{H}_2(\text{г}) + \text{N}_2(\text{г}) = 2\text{NH}_3(\text{г})$ концентрации всех веществ были следующими: $c_{\text{H}_2} = 2 \text{ моль/л}$, $c_{\text{N}_2} = 1,0 \text{ моль/л}$, $c_{\text{NH}_3} = 0,4 \text{ моль/л}$. Рассчитайте константу равновесия K_c , если в равновесной смеси содержание NH_3 составило 1,6 моль/л.

4.53. В реакции, протекающей по уравнению $2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2$, исходное давление $p_{\text{HCl}} = 1,3 \cdot 10^5 \text{ Па}$. К моменту достижения равновесия парциальное давление водорода достигло $0,17 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Определите константу равновесия K_p .

4.54. В сосуде объемом 10 л находится 12,8 г иодоводорода. После нагревания до некоторой температуры по реакции $2\text{HI}(\text{г}) = \text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г})$ образовалось 5,12 г иода. Рассчитайте константу равновесия K_c .

4.55. Вычислите равновесные концентрации исходных веществ в системе $\text{CO}(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г})$, если начальные концентрации CO и O_2 составляли по 0,32 моль/л, а равновесная концентрация $[\text{CO}_2] = 0,12$ моль/л. Начальная концентрация $\text{CO}_2 = 0$.

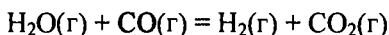
4.56. Разложение пентахлорида фосфора происходит по реакции



Рассчитайте константы равновесия K_p и K_c , если реакция протекает при постоянной температуре 400 К, а начальное давление PCl_5 уменьшилось от 50 кПа до 40 кПа.

4.57. При некоторой температуре в гомогенной системе $\text{AB} = \text{A} + \text{B}$ установилось равновесие с $K_c = 0,03$. Определите равновесные концентрации, если в начале реакции в реакторе объемом 10 л находилось 5 моль AB .

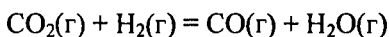
4.58. В реакторе объемом 50 л помещено 72 г H_2O и 84 г CO . После нагревания до некоторой температуры в системе возникло равновесие



а количество CO_2 составило 44 г. Рассчитайте константу равновесия.

4.59. При некоторой температуре в реакторе объемом 20 л установилось равновесие $2\text{HBr} = \text{H}_2(\text{г}) + \text{Br}_2(\text{г})$ с $K_p = 1,13$. Определите количество разложившегося HBr , если в начале реакции в реактор было помещено 162 г HBr .

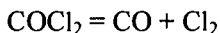
4.60. При некоторой температуре константа равновесия реакции $K_c = 0,84$



Определите равновесные концентрации всех веществ, если в начале реакции смешали CO_2 и H_2 с концентрациями 1 и 1,5 моль/л соответственно.

4.61. При постоянной температуре в гомогенной системе $\text{A} + \text{B} = 2\text{D}$ установилось равновесие с равновесными концентрациями $[\text{A}] = 0,8$ моль/л, $[\text{B}] = 0,6$ моль/л и $[\text{D}] = 1,2$ моль/л. Определите новые равновесные концентрации, если в систему дополнительно введено 0,6 моль/л вещества B .

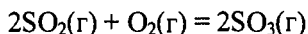
4.62. В обратимой гомогенной реакции



равновесие установилось при следующих парциальных давлениях:
 $\bar{p}_{\text{COCl}} = 0,2$, $\bar{p}_{\text{CO}} = 0,5$, $\bar{p}_{\text{Cl}_2} = 0,6$.

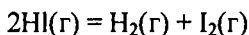
Рассчитайте новые парциальные давления всех компонентов, если при той же температуре общее давление уменьшили в два раза.

4.63. Рассчитайте константу равновесия K_p для реакции



при $T_1 = 1000 \text{ К}$ и $T_2 = 1100 \text{ К}$.

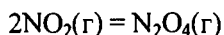
4.64. Определите равновесные давления всех газов в равновесной системе



при $T = 1000 \text{ К}$, если в начальный момент система состояла из иодоводорода при давлении 1,5.

4.65. Рассчитайте температуру, при которой стандартное состояние гомогенной системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 3\text{NH}_3$ будет равновесным.

4.66. При некоторой температуре равновесные давления в системе

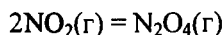


составляли $\bar{p}_{\text{NO}_2} = 0,5$, $\bar{p}_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1,3$. Вычислите равновесные давления при этой же температуре в том же объеме, если начальная смесь была взята в стехиометрическом соотношении: $\bar{p}_{\text{NO}_2} = 2$, $\bar{p}_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1$.

4.67. Константа равновесия реакции $\text{A}(\text{г}) + \text{B}(\text{г}) = 2\text{D}(\text{г})$ $K_p = 0,9$.

Начальное состояние $\bar{p}_\text{A} = 2$, $\bar{p}_\text{B} = 2$, $\bar{p}_\text{D} = 1,5$. Определите равновесные давления.

4.68. Рассчитайте равновесные давления в системе



при $T = 298 \text{ К}$. Начальные условия стандартные.

4.69. Определите стандартное изменение энергии Гиббса реакции



если при 885 К разложилось 70 % фосгена, взятого при начальном давлении 100 кПа.

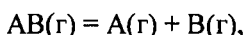
4.70. Рассчитайте температуру, при которой давление CO_2 станет равным 100 кПа при протекании в замкнутом объеме реакции



если начальное состояние системы $p_{\text{CO}_2} = 300 \text{ кПа}$.

4.71. Для протекающего в замкнутом реакторе процесса разложения аммиака $2\text{NH}_3(\text{г}) = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ определите температуру, при которой давление NH_3 будет равным 10^5 Па. Начальное состояние системы $p_{\text{NH}_3} = 5 \cdot 10^5$ Па.

4.72. Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса в реакции

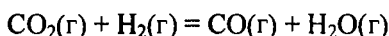


протекающей при 660 К, если начальное количество АВ в замкнутом объеме 10 л составляло 1,7 моль, а к моменту равновесия в системе образовалось по 0,6 моль А и В.

4.73. Как изменится общее давление в закрытом сосуде, где протекает реакция $2\text{A}(\text{г}) = \text{B}(\text{г})$, при переходе от начального состояния ($p_{\text{A}} = 30$ кПа, $p_{\text{B}} = 30$ кПа) к равновесному $K_p = 0,5$.

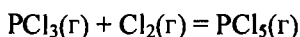
4.74. Баллон объемом 6,8 л, содержащий 5 г фосгена, нагрет до некоторой температуры. Концентрация при этом установилась равной $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Рассчитайте константу равновесия K_c реакции $\text{COCl}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$ и количество разложившегося фосгена.

4.75. Рассчитайте равновесное давление водяного пара в системе

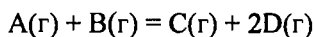


при 1000 к. Начальное состояние: $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^5$ Па.

4.76. Рассчитайте K_p и K_c при $T = 500$ К реакции

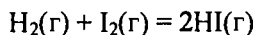


4.77. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса в реакции



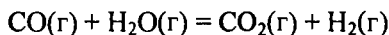
протекающей при 400 К, если в начале реакции отношение давлений А и В было равно по 0,9, а к моменту равновесия снизилось до 0,3.

4.78. Газообразные водород и иод смешали в закрытом сосуде при давлении $p_{\text{H}_2} = 0,45 \cdot 10^5$ Па и $p_{\text{I}_2} = 0,26 \cdot 10^5$ Па. В результате реакции



установилось равновесие при парциальном давлении HI, равном $0,32 \cdot 10^5$ Па. Рассчитайте константу равновесия.

4.79. Определите состав равновесной смеси

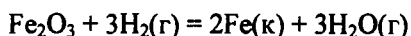


при 800 К, если до этой температуры нагреты CO и H₂O, взятые в соотношении 3 : 7.

4.80. При нагревании SO₂ и Cl₂ с одинаковыми концентрациями 1 моль/л, до 375 К образовалась равновесная смесь, содержащая 0,721 моль/л SO₂Cl₂. Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса при этой температуре.

ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ

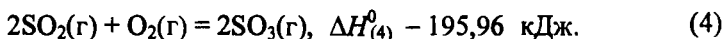
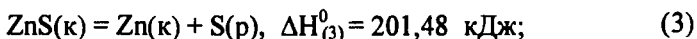
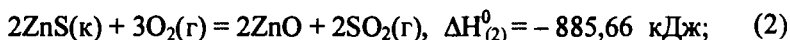
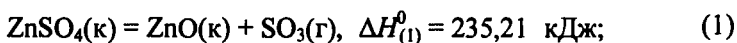
4.81. Восстановление оксида железа (III) водородом до свободного металла по уравнению



сопровождается поглощением 96,2 кДж теплоты. Сколько поглотится теплоты при взаимодействии 160 г Fe₂O₃ с 33,6 л (н.у.) H₂?

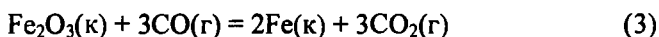
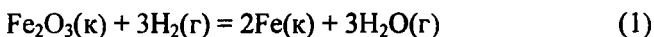
4.82. По известной величине стандартной энтальпии реакции разложения карбоната кальция, рассчитайте массу взятого карбоната и объем выделившегося углекислого газа (н. у.), если при разложении поглощается 534 кДж теплоты.

4.83. Рассчитайте стандартную энтальпию образования кристаллического сульфата цинка на основании следующих данных:

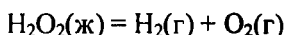
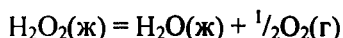


4.84. Рассчитайте стандартную энтальпию образования твердого оксида железа (II), если известно, что при взаимодействии 3,6 г оксида железа(II) с оксидом углерода(II) выделяется 0,71 кДж, а при сгорании 2,8 г оксида углерода выделяется 28,29 кДж.

4.85. Протекание какой из приведенных реакций восстановления оксида железа(III) наиболее вероятно при 298 К



4.86. Докажите, по какой реакции более вероятно разложение пероксида водорода при 298 К и 400 К:

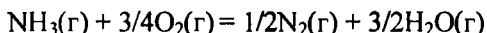


Какой из двух факторов — энтальпийный или энтропийный — способствует разложению пероксида водорода при заданных температурах и стандартных состояниях всех веществ?

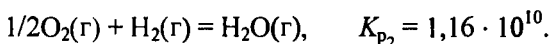
4.87. В атмосфере какого газа — оксида углерода(II) или оксида углерода (IV) — наиболее вероятно окисление кальция при стандартных состояниях всех веществ:



4.88. Определите константу равновесия K_p реакции окисления аммиака при некоторой температуре



если известны константы равновесия реакций образования аммиака и воды для той же температуры



4.89. Определите равновесные концентрации всех веществ в сложной реакции, протекающей в газовой фазе



Константа равновесия $K_{c_1} = 1,5 \cdot 10^{-3}$, $K_{c_2} = 10$. Исходная смесь: вещества А и В с одинаковой концентрацией 1 моль/л.

4.90. До какой температуры надо нагреть систему $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$, чтобы равновесное давление N_2O_4 в системе стало в пять раз меньше равновесного начального? Начальная температура 300 К. Исходное давление обоих реагентов стандартное.

4.91. Рассчитайте константу равновесия реакции $\text{A}(\text{г}) = \text{B}(\text{г})$ при 600 К, если при 500 К константа равновесия K_p равна 500, а тепловой эффект реакции в этом диапазоне температур постоянен и равен $\Delta H = -100$ кДж.

4.92. Для реакции $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ зависимость теплового эффекта от температуры выражается уравнением

$$\Delta H_T^0 = -47,586 \cdot 10^3 + 13,01 \cdot T - 1,255 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 7,9 \cdot 10^5/T.$$

Вычислите константу равновесия при 500 К, если при 298 К $K_p = 1,061 \cdot 10^5$.

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

Задача 1. Запишите в тетрадь уравнение реакции вашего варианта (см. табл. 1):

1) рассчитайте стандартную энтальпию и стандартную энтропию химической реакции;

2) покажите, какой из факторов процесса, энтальпийный или энтропийный, способствует самопроизвольному протеканию процесса в прямом направлении;

3) определите, в каком направлении при 298 К (прямом или обратном) будет протекать реакция, если все ее участники находятся в стандартном состоянии;

4) рассчитайте температуру, при которой равновероятны оба направления реакции. При каких температурах, выше или ниже рассчитанной, более вероятно протекание указанной реакции в прямом направлении;

5) определите, изменится ли направление протекания процесса, если парциальное давление одного из исходных газообразных веществ $\bar{p}_{\text{исх}} = 5$ (исходное газообразное вещество определите по своему усмотрению), а остальных газообразных веществ парциальные давления $\bar{p}_r = 1$?

Таблица 1

Номер варианта	Уравнение реакции
1	$\text{CO}_2(\text{r}) + \text{C}(\text{к}) = 2\text{CO}(\text{r})$
2	$\text{N}_2(\text{r}) + 3\text{H}_2(\text{r}) = 2\text{NH}_3(\text{r})$
3	$\text{CO}(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r}) = \text{C}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$
4	$\text{SO}_2(\text{r}) + \text{Cl}_2(\text{r}) = \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{r})$
5	$\text{CH}_4(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) = \text{CO}_2(\text{r}) + 3\text{H}_2(\text{r})$
6	$2\text{NO}(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2\text{NO}_2(\text{r})$
7	$\text{PCl}_5(\text{r}) = \text{PCl}_3(\text{r}) + \text{Cl}_2(\text{r})$
8	$2\text{NO}_2(\text{r}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{r})$
9	$\text{FeO}(\text{к}) + \text{CO}(\text{r}) = \text{Fe}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{r})$
10	$2\text{H}_2\text{S}(\text{r}) + \text{SO}_2(\text{r}) = 3\text{S}(\text{к}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$
11	$\text{C}(\text{к}) + 2\text{H}_2(\text{r}) = \text{CH}_4(\text{r})$
12	$\text{CH}_4(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = \text{CO}_2(\text{r}) + 4\text{H}_2(\text{r})$
13	$\text{CO}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) = \text{CO}_2(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r})$

Номер варианта	Уравнение реакции
14	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\kappa) + 3\text{H}_2(\text{r}) = 2\text{Fe}(\kappa) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{r})$
15	$\text{CO}_2(\text{r}) + 4\text{H}_2(\text{r}) = \text{CH}_4(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$
16	$\text{CH}_4(\text{r}) + 2\text{O}_2(\text{r}) = \text{CO}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$
17	$2\text{Al}_2\text{O}_3(\kappa) + 6\text{SO}_2(\text{r}) + 3\text{O}_2(\text{r}) = 2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\kappa)$
18	$2\text{CuO}(\kappa) + 4\text{NO}_2(\text{r}) + \text{O}_2 = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\kappa)$
19	$4\text{NO}_2(\kappa) + \text{O}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 4\text{HNO}_3(\text{ж})$
20	$2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2\text{SO}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$
21	$2\text{H}_2\text{S}(\text{r}) + 3\text{O}_2(\text{r}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2\text{SO}_2(\text{r})$
22	$4\text{HCl}(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2\text{Cl}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
23	$2\text{NH}_3(\text{r}) + \text{SO}_3(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\kappa)$
24	$2\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\kappa) = 2\text{MgO}(\kappa) + 4\text{NO}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$
25	$\text{CH}_4(\text{r}) + 4\text{Cl}_2(\text{r}) = \text{CCl}_4(\text{r}) + 4\text{HCl}(\text{r})$
26	$\text{Cl}_2(\text{r}) + 2\text{HI}(\text{r}) = \text{I}_2(\text{r}) + 2\text{HCl}(\text{r})$
27	$\text{I}_2(\text{r}) + \text{H}_2\text{S}(\text{r}) = 2\text{HI}(\text{r}) + \text{S}(\kappa)$
28	$\text{H}_2(\text{r}) + \text{I}_2(\text{r}) = 2\text{HI}(\text{r})$
29	$\text{CaO}(\kappa) + \text{CO}_2(\text{r}) = \text{CaCO}_3(\kappa)$
30	$\text{H}_2(\text{r}) + \text{Cl}_2(\text{r}) = 2\text{HCl}(\text{r})$

Задача 2. Запишите в тетрадь уравнение реакции вашего варианта (см. табл. 2):

1) для обратимой газофазной реакции рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса для: а) $T_1 = 298 \text{ K}$; б) T_2 и значения констант равновесия K_p и K_c для обеих температур;

2) определите направление протекания реакции при этих температурах: а) из стандартного состояния; б) при следующих начальных условиях: давление каждого из исходных веществ равно p_1 , давление каждого из продуктов реакции равно p_2 ;

3) рассчитайте равновесные давления и концентрации всех компонентов равновесной системы при температуре T_2 ;

4) предложите способы увеличения концентрации продуктов в равновесной смеси.

При ответах на вопросы можно допустить: а) $\Delta H_{\text{x.p}}^0$ и $\Delta S_{\text{x.p}}^0$ не зависят от температуры; б) ко всем газообразным компонентам системы применимы законы идеальных газов.

Таблица 2

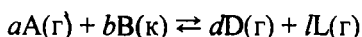
Номер варианта	Обратимая реакция	$T_2, \text{ K}$	$p_1, \text{ кПа}$	$p_2, \text{ кПа}$
1	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	600	70	50
2	$2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$	450	40	60

Номер варианта	Обратимая реакция	T_2 , К	p_1 , кПа	p_2 , кПа
3	$2\text{NO}_2 = \text{NO} + \text{O}_2$	1000	80	50
4	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$	400	60	80
5	$\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$	600	40	90
6	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$	900	50	80
7	$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$	800	60	70
8	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{S}_2\text{O}$	700	90	20
9	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}$	400	70	50
10	$\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$	400	30	40
11	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1200	80	90
12	$2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$	800	30	80
13	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	500	120	20
14	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	400	80	30
15	$2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2$	1000	40	70
16	$2\text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br}_2$	400	30	70
17	$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$	400	90	30
18	$\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$	800	40	90
19	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_4$	600	130	80
20	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_8$	800	40	140
21	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2 = \text{C}_4\text{H}_{10}$	1000	80	20
22	$\text{CHCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{CCl}_4 + \text{HCl}$	900	40	60
23	$\text{CH}_3\text{OH} = 2\text{H}_2 + \text{CO}$	700	70	30
24	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$	500	120	40
25	$2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$	350	40	140
26	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$	500	80	50
27	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	1000	40	60
28	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$	400	70	30
29	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	500	40	70
30	$\text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	500	80	50

5. РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Гетерогенные реакции протекают на границе раздела фаз, например, твердой и газообразной, твердой и жидкой.

Для гетерогенной системы, в которой наряду с газообразными и растворенными веществами в реакции участвуют также и твердые вещества, на скорость реакции влияет величина концентрации только газов и растворенных веществ. Реакционным пространством для гетерогенной реакции служит граница раздела фаз. Если гетерогенная химическая реакция обратима, и скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, то наступает гетерогенное химическое равновесие



Как и для любого равновесия, условием гетерогенного химического равновесия является равенство нулю энергии Гиббса реакции, т.е. $\Delta G = 0$. Значение энергии Гиббса реакции рассчитывается по известным термодинамическим функциям реагирующих веществ

$$\Delta G = d\Delta G_{f,D} + l\Delta G_{f,L} - a\Delta G_{f,A} - b\Delta G_{f,B}$$

Константа гетерогенного химического равновесия K_c или K_p равна отношению произведения равновесных концентраций или парциальных давлений продуктов реакции к произведению равновесных концентраций или парциальных давлений исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам реагентов. При этом в уравнения констант гетерогенного химического равновесия не входят никакие члены, относящиеся к твердым веществам, участвующим в прямой и обратной реакциях. Так, для приведенной химической гетерогенной реакции

$$K_c = \frac{[D]^d [L]^l}{[A]^a} \quad \text{и} \quad K_p = \frac{\bar{P}_D^d \bar{P}_L^l}{\bar{P}_A^a}.$$

Так как прямая и обратная реакции протекают на одной и той же реакционной поверхности раздела фаз, то площадь поверхности раздела фаз не входит в уравнение константы химического равновесия.

Константа гетерогенного химического равновесия K_p может быть рассчитана по уравнению

$$K_p = \exp[-\Delta G^0/(RT)], \quad R = 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Константа гетерогенного химического равновесия K_c рассчитывается, исходя из уравнения Менделеева — Клапейрона ($p = cRT$):

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta\nu}},$$

где $\Delta\nu$ — разность числа молей газообразных продуктов и исходных реагентов химической реакции. Учитывая, что концентрация компонентов выражается в моль/л, а давление в относительных безразмерных величинах, численно равных давлению в атмосферах, в данное уравнение необходимо подставить значение газовой постоянной $R = 0,082 \text{ К}^{-1}$.

Гетерогенное химическое равновесие подчиняется принципу Ле Шателье. При повышении температуры гетерогенное равновесие смещается в сторону эндотермической реакции. При повышении давления или концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции, при повышении концентрации или давления продуктов реакции равновесие смещается в сторону обратной реакции. При повышении общего давления равновесие смещается в направлении уменьшения числа молекул газообразных веществ.

Одним из примеров гетерогенной реакции может служить процесс адсорбции — изменение концентрации вещества на границе раздела фаз. Количественной мерой адсорбции (Γ) является разность концентраций вещества в поверхностном слое и в общем объеме. Единицы измерения адсорбции — [моль/м²], [моль/г].

Адсорбция протекает самопроизвольно, энергия Гиббса процесса адсорбции $\Delta G_{\text{адс}} < 0$. Адсорбция — процесс экзотермический, тепловой эффект адсорбции $\Delta H_{\text{адс}} < 0$.

Зависимость адсорбции (Γ) на однородной поверхности от равновесной концентрации адсорбата (c) при постоянной температуре выражается изотермой Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K_a c}{1 + K_a c},$$

где Γ_{∞} — адсорбция при максимальном монослойном заполнении поверхности адсорбента; c — равновесная концентрация адсорбата; K_a — константа равновесия процесса адсорбции.

Отношение $\Gamma/\Gamma_{\infty} = \theta$ называется степенью заполнения поверхности адсорбента:

$$\theta = \frac{K_a c}{1 + K_a c}.$$

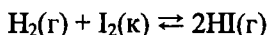
К наиболее общим законам гетерогенного химического равновесия относится правило фаз. Согласно правилу фаз, числа степеней свободы S , фаз Φ , независимых компонентов K и внешних условий n , влияющих на равновесие, взаимосвязаны соотношением

$$S + \Phi = K + n.$$

Более подробно о равновесных гетерогенных процессах см. учебник [1, гл. 6].

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

V.1. Запишите выражение для константы химического равновесия гетерогенной химической реакции



В каком направлении сместится равновесие данной химической реакции при увеличении общего давления в пять раз?

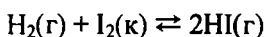
Решение. Константу гетерогенного химического равновесия можно записать через отношение равновесных концентраций или равновесных относительных парциальных давлений газообразных реагентов:

$$K_p = p_{\text{HI}}^2/p_{\text{H}_2},$$

$$K_c = [\text{HI}]^2/[\text{H}_2].$$

При увеличении общего давления в пять раз парциальные давления газообразных реагентов водорода и иодида водорода увеличатся в пять раз. Скорость прямой реакции при этом увеличится в пять раз, а скорость обратной реакции увеличится в 25 раз. Следовательно, равновесие в данной гетерогенной реакции сместится влево, количество получаемого продукта иодида водорода уменьшится в пять раз.

V.2. Рассчитайте константу гетерогенного химического равновесия для реакции



если реакция протекает при 400 К и стандартном состоянии реагентов.

Решение. Сначала рассчитаем термодинамические характеристики заданной химической реакции по закону Гесса, используя табличные данные термодинамических характеристик реагентов при 298 К и стандартном состоянии веществ:

	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль · К	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль
H ₂ (г)	0	130,58	0
I ₂ (к)	0	116,73	0
HI (г)	29,94	206,3	1,3

Энтальпия химической реакции

$$\Delta H_{298}^0 = 2 \cdot 29,94 - 0 - 0 = + 59,88 \text{ кДж/моль} > 0,$$

процесс эндотермический.

Энтропия химической реакции

$$\Delta S_{298}^0 = 2 \cdot 206,3 - 130,88 - 116,73 = + 165,29 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Энергия Гиббса химической реакции

$$\Delta G_{298}^0 = 2 \cdot 1,3 - 0 - 0 = + 2,6 \text{ кДж/моль} > 0,$$

данная химическая реакция при стандартных состояниях реагентов и 298 К протекает самопроизвольно в обратном направлении.

Энергию Гиббса химической реакции при стандартном состоянии реагентов и 400 К можно рассчитать по формуле

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0;$$

$$\Delta G_{400}^0 = 59,88 - 400 \cdot 165,29 \cdot 10^{-3} = - 6,24 \text{ кДж/моль} < 0,$$

процесс при стандартном состоянии реагентов и 400 К протекает самопроизвольно в прямом направлении.

Теперь рассчитаем константу равновесия гетерогенного процесса:

$$K_p = \exp[-\Delta G^0/(RT)] = \exp - [(- 6,24 \cdot 10^{-3})/(8,31 \cdot 400)] = 6,5;$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta\nu}} = \frac{6,5}{0,082 \cdot 400} = 0,2.$$

V.3. Для гетерогенной химической реакции (см. пример V.2), рассчитайте значения равновесных концентраций реагентов, если исходная концентрация водорода составляла 1 моль/л, $K_c = 0,2$.

Решение. Пусть к моменту равновесия прореагировало x моль/л водорода. Тогда, согласно стехиометрическим коэффициентам уравнения химической реакции, образовалось $2x$ моль/л иодида водорода, концентрация твердого реагента не изменилась.

Запишем константу гетерогенного химического равновесия через равновесные концентрации газообразных реагентов

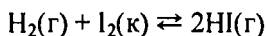
$$K_c = \frac{[c_{\text{HI}}]}{[\text{H}_2]} = \frac{(2x)^2}{1-x} = 0,2$$

и, решая квадратное уравнение, рассчитаем количество прореагировавшего водорода (x моль/л): $x_1 = 0,2$; $x_2 = -0,25$. Отрицательное значение x не подходит по смыслу. Следовательно, равновесные концентрации газообразных реагентов гетерогенной химической реакции составляют:

$$[\text{H}_2] = (1 - x) = 1 - 0,2 = 0,8 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{HI}] = 2x = 2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ моль/л.}$$

V.4. Зная исходные и равновесные концентрации газообразных реагентов гетерогенного химического процесса, определите изменение общего давления в реакторе к моменту установления равновесия в системе



если исходные концентрации $c_{\text{H}_2} = 40$ моль/м³; а равновесные концентрации $[\text{H}_2] = 10$ моль/м³; $[\text{HI}] = 60$ моль/м³.

Решение. В исходной гетерогенной системе присутствовало одно газообразное вещество — водород, поэтому общее давление в системе определялось только парциальным давлением водорода. Используя основной газовый закон

$$p = cRT,$$

определим исходное парциальное давление водорода, равное общему давлению в исходной системе:

$$p_{\text{общ}} = p_{\text{H}_2} = 40 \cdot 8,31 \cdot 400 = 133 \text{ кПа.}$$

В равновесной гетерогенной системе присутствуют два газа: водород и иодид водорода. Используя основной газовый закон, по извест-

ным равновесным концентрациям определим равновесные парциальные давления газов:

$$p_{\text{H}_2} = 10 \cdot 8,31 \cdot 400 = 33,3 \text{ кПа},$$

$$p_{\text{NH}_3} = 60 \cdot 8,31 \cdot 400 = 199,7 \text{ кПа}.$$

Общее давление в равновесной гетерогенной системе определяется суммой равновесных парциальных давлений входящих в нее газов и составляет:

$$p_{\text{общ}} = p_{\text{H}_2} + p_{\text{NH}_3} = 33,3 + 199,7 = 233 \text{ кПа}.$$

V.5. При адсорбции 42,5 г аммиака мелкораздробленным железом выделилось 177,8 кДж теплоты. Рассчитайте тепловой эффект адсорбции.

Решение. Тепловым эффектом адсорбции называют количество теплоты, выделяемое при поглощении 1 моль адсорбата поверхностью адсорбента. Молярная масса аммиака $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ г/моль}$. Количество молей аммиака, который адсорбировался в данном процессе, составило $n = 42,5/17 = 2,5$ моль.

Теперь можно рассчитать тепловой эффект адсорбции:

$$\Delta H_{\text{адс}} = -\frac{177,8}{2,5} = -71,12 \text{ кДж/моль}.$$

V.6. Рассчитайте степень заполнения поверхности адсорбента молекулами адсорбата, равновесная концентрация которого $c = 10^{-5}$ моль/л. Константа адсорбции $K_a = 100 \text{ м}^3/\text{моль}$.

Решение. Степень заполнения поверхности можно рассчитать по уравнению Лэнгмюра:

$$\theta = \frac{K_a c}{1 + K_a c} = \frac{100 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3}{1 + 100 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3} = \frac{1}{1 + 1} = 0,5.$$

V.7. Рассчитайте, сколько литров фосгена адсорбируется на 25 м² площади активированного древесного угля, если адсорбция составляет $\Gamma = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/м²?

Решение. Определим число молей газа, поглощаемого 25 м² адсорбента:

$$n = \Gamma S = 2 \cdot 10^{-5} \cdot 25 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

Моль любого газа при нормальных условиях (н. у.) занимает объем 22,4 л. Следовательно, согласно пропорции, объем адсорбированного фосгена составил

$$V = 22,4 \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ л.}$$

V.8. Найдите число степеней свободы в системе из твердого углерода, монооксида углерода CO и диоксида углерода CO_2 .

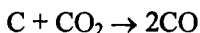
Решение. Под числом степеней свободы S в равновесной гетерогенной системе понимают условия (температуру, давление, концентрацию веществ), которые можно произвольно изменять, не нарушая равновесия системы и не изменяя числа фаз в системе.

Согласно правилу фаз

$$S + \Phi = K + n,$$

где K — число независимых компонентов в системе; Φ — число фаз в системе; n — число внешних условий, влияющих на равновесие компонентов.

Число независимых компонентов в системе меньше общего числа компонентов на число химических реакций, связывающих эти компоненты. В данной системе такой химической реакцией является:



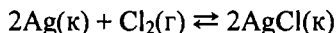
Поэтому в данной системе число независимых компонентов $K = 2$, $\Phi = 2$ (твердая и газообразная фазы), $n = 2$ (температура, давление). Число степеней свободы в данной гетерогенной системе:

$$S = 2 + 2 - 2 = 2.$$

Эта система имеет две степени свободы, поэтому до известного предела можно изменять температуру и давление компонентов системы, не нарушая равновесия.

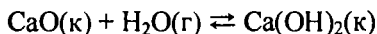
ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

5.1. Рассчитайте значение константы равновесия K_c гетерогенного химического процесса



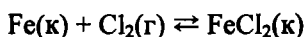
при стандартном состоянии реагентов и 298 К.

5.2. Рассчитайте значение константы равновесия K_c гетерогенного химического процесса



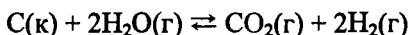
при стандартном состоянии реагентов и 298 К.

5.3. Рассчитайте значение константы равновесия K_c гетерогенного химического процесса



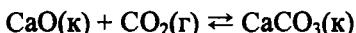
при стандартном состоянии реагентов и 298 К.

5.4. Рассчитайте значение константы равновесия K_c гетерогенного химического процесса



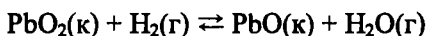
при стандартном состоянии реагентов и 298 К.

5.5. Рассчитайте значение константы равновесия K_c гетерогенного химического процесса



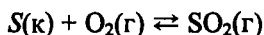
при стандартном состоянии реагентов и 298 К.

5.6. Рассчитайте значение константы равновесия K_c гетерогенного химического процесса



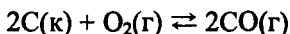
при стандартном состоянии реагентов и 298 К; $\Delta G^0_{298, \text{PbO}} = -188,49$ кДж/моль.

5.7. Рассчитайте значение константы равновесия K_c гетерогенного химического процесса



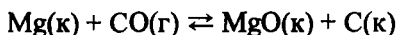
при стандартном состоянии реагентов и 298 К.

5.8. Рассчитайте значение константы равновесия K_c гетерогенного химического процесса



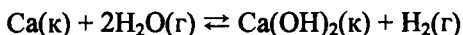
при стандартном состоянии реагентов и 298 К.

5.9. Рассчитайте значение константы равновесия K_c гетерогенного химического процесса



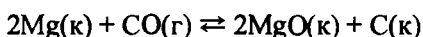
при стандартном состоянии реагентов и 298 К.

5.10. Рассчитайте значение константы равновесия K_c гетерогенного химического процесса



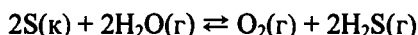
при стандартном состоянии реагентов и 298 К.

5.11. Как изменится количество оксида магния MgO , получаемого в результате гетерогенной химической реакции



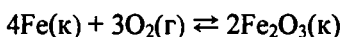
если концентрацию газообразного реагента CO уменьшить в 10 раз?

5.12. Как изменится количество кислорода, получаемого в результате гетерогенной химической реакции



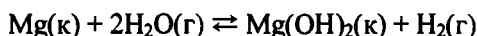
если концентрации всех газообразных реагентов уменьшить в 10 раз.

5.13. Как изменится количество оксида железа Fe_2O_3 , получаемого в результате гетерогенной химической реакции



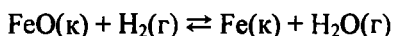
если концентрацию кислорода уменьшить в 10 раз?

5.14. Как изменится количество гидроксида магния, получаемого в результате гетерогенной химической реакции



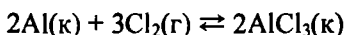
если концентрации газообразных реагентов уменьшить в 10 раз?

5.15. Как изменится количество железа, получаемого в результате гетерогенной химической реакции



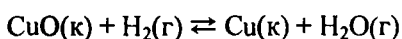
если концентрации газообразных реагентов уменьшить в 10 раз?

5.16. Как изменится количество хлорида алюминия AlCl_3 , получаемого в результате гетерогенной химической реакции



при увеличении общего давления в системе в два раза?

5.17. Как изменится количество меди, получаемой в результате гетерогенной химической реакции



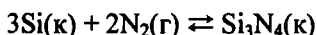
при увеличении общего давления в системе в два раза?

5.18. Как изменится количество азота, получаемого в результате гетерогенной химической реакции



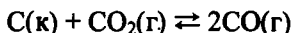
при увеличении общего давления в системе в два раза?

5.19. Как изменится количество продукта Si_3N_4 , получаемого в результате гетерогенной химической реакции



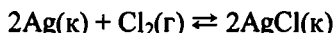
при увеличении общего давления в системе в два раза?

5.20. Как изменится количество оксида углерода CO, получаемого в результате гетерогенной химической реакции



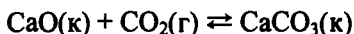
при увеличении общего давления в системе в два раза?

5.21. Как изменится общее давление в гетерогенной системе



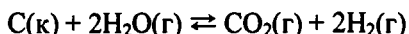
если исходная концентрация хлора составляла 0,1 моль/л, а к моменту равновесия прореагировало 30% газа. Температура 400 К.

5.22. Как изменится общее давление в гетерогенной системе



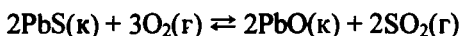
если исходная концентрация диоксида углерода составляла 0,1 моль/л, а к моменту равновесия прореагировало 30 % газа. Температура 400 К.

5.23. Как изменится общее давление в гетерогенной системе



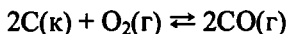
если исходная концентрация водяного пара составляла 0,1 моль/л, а к моменту равновесия прореагировало 30 % исходного газообразного вещества. Температура 400 К.

5.24. Как изменится общее давление в гетерогенной системе



если исходная концентрация кислорода составляла 0,1 моль/л, а к моменту равновесия прореагировало 30% исходного газообразного вещества. Температура 400 К.

5.25. Как изменится общее давление в гетерогенной системе



если исходная концентрация кислорода составляла 0,1 моль/л, а к моменту равновесия прореагировало 30% исходного газообразного вещества. Температура 400 К.

5.26. Тепловой эффект адсорбции аммиака мелко раздробленной медью $\Delta H_{\text{адс}} = -29,3$ кДж/моль. Считая, что адсорбция — единственный процесс, протекающий при данных условиях, рассчитайте, какой объем аммиака поглотился медью, если в процессе адсорбции выделилось 158,6 кДж теплоты (условия считать нормальными)?

5.27. Тепловой эффект адсорбции аммиака мелко раздробленным никелем $\Delta H_{\text{адс}}' = -46$ кДж/моль. Считая, что адсорбция — единственный процесс, протекающий при данных условиях, рассчитайте, сколько теплоты выделилось при адсорбции 2,8 л аммиака (условия считать нормальными)?

5.28. При адсорбции 2,8 г кислорода активированным углем выделилось 1,36 кДж теплоты. Рассчитайте тепловой эффект процесса адсорбции.

5.29. При адсорбции 5,6 л аммиака (н. у.) мелко раздробленным никелем выделилось 11,5 кДж теплоты. Рассчитайте тепловой эффект процесса адсорбции, считая, что адсорбция — единственный процесс, протекающий при данных условиях.

5.30. При адсорбции 40 л аммиака (н. у.) мелко раздробленной медью выделилось 52,3 кДж теплоты. Рассчитайте тепловой эффект процесса адсорбции, считая, что адсорбция — единственный процесс, протекающий при данных условиях.

5.31. Рассчитайте степень заполнения поверхности активированного угля молекулами адсорбата, равновесная концентрация которого составила 10^{-4} моль/л. Константа адсорбции $K_a = 20$ м³/моль.

5.32. Рассчитайте степень заполнения поверхности активированного угля молекулами адсорбата, равновесная концентрация которого составила $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Константа адсорбции $K_a = 100$ м³/моль.

5.33. Рассчитайте степень заполнения поверхности активированного угля молекулами адсорбата, равновесная концентрация которого составила $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Константа адсорбции $K_a = 15$ м³/моль.

5.34. Рассчитайте степень заполнения поверхности активированного угля молекулами адсорбата, равновесная концентрация которого составила 10^{-5} моль/л. Константа адсорбции $K_a = 200$ м³/моль.

5.35. Рассчитайте степень заполнения поверхности активированного угля молекулами адсорбата, равновесная концентрация которого составила $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Константа адсорбции $K_a = 20$ м³/моль.

5.36. Активная площадь поверхности активированного угля достигает 1000 м² на 1 г угля. Рассчитайте объем фосгена (н. у.), который может адсорбироваться на 10 г угля, если величина адсорбции $\Gamma = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/м².

5.37. Один грамм силикагеля имеет активную площадь поверхности 465 м². Сколько молей брома поглощается 100 м² площади поверхности адсорбента, если 10 г силикагеля могут адсорбировать $5 \cdot 10^{-6}$ кг брома?

5.38. Активная площадь поверхности активированного угля достигает 1000 м^2 на 1 г угля. В процессе адсорбции 1 г адсорбента поглотил $33,6 \text{ л}$ аммиака (н. у.). Рассчитайте величину адсорбции Γ , моль/ м^2 .

5.39. Активная площадь поверхности 1 г силикагеля составляет 450 м^2 . В процессе адсорбции 10 г адсорбента поглотили $0,5 \text{ л}$ аммиака (н. у.). Рассчитайте величину адсорбции Γ , моль/ м^2 .

5.40. Рассчитайте по уравнению Лэнгмюра константу равновесия процесса адсорбции K_a , если при равновесной концентрации адсорбата $c = 10^3 \text{ моль/м}^3$ адсорбция составила 10^{-5} моль/м^3 , адсорбция при максимальном заполнении $\Gamma_\infty = 10^{-4} \text{ моль/м}^3$.

5.41. Рассчитайте по уравнению Лэнгмюра величину адсорбции уксусной кислоты активированным углем (Γ , моль/ м^3), если константа адсорбции $K_a = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}$, адсорбция при максимальном заполнении $\Gamma_\infty = 10^{-4} \text{ моль/м}^3$, равновесная концентрация адсорбата $c = 10^3 \text{ моль/м}^3$.

5.42. Рассчитайте по уравнению Лэнгмюра равновесную концентрацию адсорбата, если величина адсорбции (Γ) составила 10^{-5} моль/м^3 , адсорбция при максимальном заполнении $\Gamma_\infty = 10^{-4} \text{ моль/м}^3$, константа адсорбционного равновесия $K_a = 2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}$.

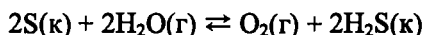
5.43. Какое число степеней свободы имеет однокомпонентная система, состоящая из твердого и жидкого диоксида углерода CO_2 ?

5.44. Найдите число степеней свободы в системе свинец — висмут, если из расплава $\text{Pb} — \text{Bi}$ будут выпадать кристаллы Bi .

5.45. Найдите число степеней свободы в системе свинец — серебро, если из расплава $\text{Pb} — \text{Ag}$ одновременно выделяются кристаллы свинца и серебра.

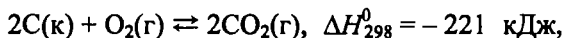
ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ

5.46. Для гетерогенной химической реакции



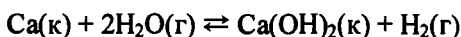
при 400 К константа равновесия $K_c = 72$. Какое давление установится в реакторе, если к моменту равновесия прореагирует 70% паров воды? Как нужно изменить давление в системе для увеличения количества, получаемого по данной реакции кислорода в 10 раз?

5.47. Как изменится выход оксида углерода по реакции



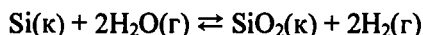
если общее давление в закрытой системе уменьшить в четыре раза и одновременно увеличить температуру на 40°C. Температурные коэффициенты равны, соответственно 2 и 5.

5.48. В обратимой гетерогенной реакции



равновесие установилось при парциальных давлениях газов: $p_{\text{H}_2\text{O}} = 40$ кПа, $p_{\text{H}_2} = 60$ кПа. Рассчитайте новые равновесные парциальные давления газов, если общее давление в системе увеличилось в 1,5 раза.

5.49. В гетерогенной системе



установилось равновесие с $K_c = 0,1$. Определите равновесные концентрации H_2O и H_2 , если в начале реакции в реакторе объемом 20 л находилось 18 г паров воды.

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

Напишите выражение константы гетерогенного химического равновесия для приведенной в таблице равновесной химической реакции.

Т а б л и ц а. Уравнения реакций для расчета

Номер варианта	Реакция
1	$2\text{Ag}(к) + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{AgCl}(к)$
2	$4\text{Fe}(к) + 3\text{O}_2(к) \rightleftharpoons 2\text{Fe}_2\text{O}_3(к)$
3	$\text{Ca}(к) + 2\text{H}_2\text{O}(к) \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2(к) + \text{H}_2(г)$
4	$\text{FeO}(к) + \text{H}_2\text{O}(г) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2(к)$
5	$3\text{Si}(к) + 2\text{N}_2(г) \rightleftharpoons \text{Si}_3\text{N}_4(к)$
6	$\text{Mg}(к) + 2\text{H}_2\text{O}(г) \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2(к) + \text{H}_2(г)$
7	$\text{FeO}(к) + \text{H}_2(г) \rightleftharpoons \text{Fe}(к) + \text{H}_2\text{O}(г)$
8	$\text{FeO}(к) + \text{CO}(г) \rightleftharpoons \text{Fe}(к) + \text{CO}_2(г)$
9	$2\text{Al}(к) + 3\text{Cl}_2(г) \rightleftharpoons 2\text{AlCl}_3(к)$
10	$\text{CaO}(к) + \text{H}_2\text{O}(г) \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2(к)$
11	$\text{C}(к) + 2\text{H}_2\text{O}(г) \rightleftharpoons \text{CO}_2(г) + 2\text{H}_2(г)$
12	$\text{CaO}(к) + \text{CO}_2(г) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(к)$
13	$\text{Mg}(к) + \text{O}_2(г) \rightleftharpoons 2\text{MgO}(к)$
14	$2\text{C}(к) + \text{O}_2(г) \rightleftharpoons 2\text{CO}(г)$
15	$\text{MgO}(к) + \text{CO}_2(г) \rightleftharpoons \text{MgCO}_3(к)$
16	$\text{CuO}(к) + \text{H}_2(г) \rightleftharpoons \text{Cu}(к) + \text{H}_2\text{O}(г)$
17	$\text{ZnO}(к) + \text{H}_2(г) \rightleftharpoons \text{Zn}(к) + \text{H}_2\text{O}(г)$

Номер варианта	Реакция
18	$2\text{Mg}(\kappa) + \text{CO}_2(\text{r}) \rightleftharpoons 2\text{MgO}(\kappa) + \text{C}(\kappa)$
19	$\text{S}(\kappa) + \text{O}_2(\kappa) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{r})$
20	$2\text{S}(\kappa) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{r})$

Проведите анализ предложенной вам гетерогенной химической реакции:

а) вычислите константу гетерогенного химического равновесия K_p при 298 К и 800 К, оцените, в какую сторону сместится равновесие данной системы при повышении температуры;

б) нарушится ли равновесие в изучаемой системе, если общее давление в реакторе увеличить в два раза?

6. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Скоростью химической реакции называют изменение количества вещества (N) в единицу времени (t) в единице реакционного пространства (R). Различают *среднюю скорость* за какой-то промежуток времени между t_1 и t_2 :

$$\bar{v} = \pm \frac{1}{R} \frac{N_2 - N_1}{t_2 - t_1} \quad (6.1)$$

и *истинную мгновенную скорость*, если промежуток времени бесконечно мал

$$v = \pm \frac{1}{R} \frac{dN}{dt} . \quad (6.2)$$

Область, в которой локализован химический процесс (объем V , площадь поверхности S), принято называть *реакционным пространством* R . Для гомогенной реакции реакционным пространством является объем V и, если $V = \text{const}$, то

$$v = \pm \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} = \pm \frac{dc}{dt} , \quad (6.3)$$

где c — молярная концентрация (моль/л) реагента.

Таким образом, *скорость гомогенной реакции* — это изменение концентрации одного из веществ в единицу времени.

Скорость реакции в СИ имеет единицу измерения [моль · м⁻³ · с⁻¹], однако также используются и другие единицы измерения [моль · л⁻¹ · с⁻¹], [моль · см⁻³ · с⁻¹], [моль · см⁻³ · мин⁻¹]. Знак (+) в уравнениях (6.1) — (6.3) выбирается в случаях, когда скорость реакции измеряется по изменению концентрации продуктов реакции, знак (-), если скорость оценивается по убыли концентрации одного из исходных веществ. В случае гетерогенной реакции реакционным простран-

ством можно считать поверхность раздела фаз ($R = S$). Тогда выражение для скорости реакции примет вид

$$v = \pm \frac{1}{S} \frac{dN}{dt} \quad (6.4)$$

[размерность скорости реакции — моль/(м² · с)].

Все реакции можно подразделить на простые и сложные. Простые реакции протекают в одну стадию и называются *одностадийными* (элементарными). Сложные реакции представляют собой многостадийный процесс.

В зависимости от числа исходных частиц, участвующих в элементарном акте, говорят о разной молекулярности реакции. Число молекул или других частиц, одновременным взаимодействием которых осуществляется элементарный акт химического превращения, называется *молекулярностью реакции*. По этому признаку различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции. Понятие молекулярности применимо только к элементарным реакциям или актам.

На скорость реакции влияют многие факторы: концентрация реагентов, температура, катализаторы, внешние воздействия, например излучения и др. Формулировка основного закона химической кинетики может быть дана в следующем виде: *скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени*.

Так, скорость необратимой реакции



равна

$$v = kc_B^{n_B} c_D^{n_D}, \quad (6.6)$$

где k — константа скорости реакции; n_B и n_D — коэффициенты, называемые *порядками реакции* по веществам В и D.

Уравнение (6.6) называется *основным кинетическим уравнением химической реакции*.

Физический смысл константы скорости реакции отражает уравнение (6.6). При концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л, константа скорости численно равна скорости данной реакции. Константа скорости реакции k не зависит от концентрации реагентов, но зависит от их природы, температуры и присутствия катализатора. Размерность k зависит от порядка реакции и определяется из анализа размерностей величин, входящих в основное кинетическое уравнение. *Сумма порядков реакции по реагентам называется порядком реакции n*

$$n = \sum n_i, \quad (6.7)$$

где n_i — порядок реакции по i -реагенту.

Например, для уравнения (6.6),

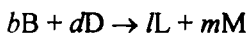
$$n = n_D + n_B.$$

Для элементарных реакций порядок и молекулярность совпадают. Очевидно, что общий порядок мономолекулярной реакции будет равен единице, бимолекулярной — двум, тримолекулярной — трем. Величины n_D и n_B могут быть не только целыми числами, но дробными и даже отрицательными. Если реакция простая, т.е. протекает в одну стадию, то порядок реакции равен сумме стехиометрических коэффициентов:

$$n = \sum v_i,$$

где v_i — коэффициент перед формулой i -го вещества в уравнении реакции (стехиометрический коэффициент).

Например, если бы реакция



протекала в одну стадию, то $n_B = b$ и $n_D = d$ и соответственно $n = b + d$. В этом случае кинетическое уравнение (6.6) для указанной реакции принимает вид

$$v = kc^b_{B}c^d_{D} \quad (6.8)$$

и называется *законом действующих масс для химической кинетики*.

Закон действующих масс для химической кинетики справедлив только для элементарных реакций. Для многостадийных реакций порядки реакции по реагентам, как правило, не совпадают со стехиометрическими коэффициентами, а общий порядок реакции не равен сумме стехиометрических коэффициентов.

Соответственно в этом случае для расчета скорости реакции используют кинетическое уравнение (6.6), а не его частный случай — закон действующих масс для кинетики [см. уравнение (6.8)].

Скорость реакции первого порядка характеризуется кинетическим уравнением

$$v = kc. \quad (6.9)$$

Скорость реакции первого порядка



в дифференциальной форме выражается следующим образом

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c, \quad (6.10)$$

где c — текущая концентрация вещества А, моль/л; k_1 — константа скорости реакции первого порядка, с^{-1} .

Решение этого уравнения для начального условия $c_{t=0} = c_0$ имеет вид

$$c = c_0 e^{-k_1 t}. \quad (6.11)$$

Для оценки степени превращения вещества c/c_0 (или отношения текущей концентрации к начальной) часто используют понятие *времени (периода) полупревращения* ($t_{1/2}$) — время, за которое прореагирует половина исходного количества вещества. Из уравнения (6.11) с учетом $c = 1/2 c_0$ получаем

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}. \quad (6.12)$$

Скорость реакции второго порядка для двух реагентов В и D подчиняется кинетическому уравнению

$$v = k c_B c_D. \quad (6.13)$$

Если $c_D = c_B$ или если реагируют одинаковые частицы, то

$$v = k c^2. \quad (6.14)$$

Как показывает анализ, характер изменения концентрации реагента во времени одинаков как для (6.13), так и (6.14), поэтому в дальнейшем будем рассматривать более простое уравнение (6.14), т.е.

$$-dc/dt = k c^2.$$

После разделения переменных и интегрирования обеих частей уравнения для начального условия $c_{t=0} = c_0$ получим решение в виде

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k t. \quad (6.15)$$

Из уравнения (6.15) с учетом $c = c_0/2$ получим выражение для времени полупревращения

$$t_{1/2} = \frac{1}{c_0 k_{II}}. \quad (6.16)$$

Таким образом, время полупревращения в реакциях второго порядка зависит от начальной концентрации, в отличие от реакций первого порядка. Уравнение кинетической кривой позволяет решать целый ряд задач: определение концентрации в любой момент времени, расчет времени, необходимого для достижения заданной концентрации, вычисление константы скорости по экспериментальным данным и некоторые другие. Имеется несколько способов определения порядка реакции. По одному из них, о порядке реакции можно судить по зависимости периода полупревращения от концентрации. Из уравнений (6.12) и (6.16) видно, что зависимость периода полупревращения от концентрации определяется порядком реакции.

Зависимость скорости реакции от температуры приближенно выражается уравнением Вант-Гоффа:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (6.17)$$

где k_{T_1} и k_{T_2} — константы скорости при температурах T_1 и T_2 ; γ — температурный коэффициент скорости реакции (коэффициент Вант-Гоффа), значение которого для эндотермической реакции выше, чем для экзотермической ($\gamma_{\text{энд}} > \gamma_{\text{экз}}$). Для многих реакций γ лежит в пределах 2—4.

Аналогично для скорости реакции справедливо выражение

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (6.18)$$

где v_{T_2} и v_{T_1} — скорости реакции при температурах T_2 и T_1 соответственно.

Шведский ученый С. Аррениус на основании экспериментальных данных показал, что число активных частиц, a , следовательно, скорость и константа скорости возрастает с температурой по экспоненциальному закону. Выведенная им зависимость константы скорости k от температуры T называется *уравнением Аррениуса*:

$$k = k_0 e^{-E_a/(RT)}, \quad (6.19)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель; R — молярная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль · К)); E_a — энергия активации.

Уравнение Аррениуса позволяет проводить более точные расчеты изменения скорости реакции с увеличением температуры, чем уравнение (6.17). Приведем уравнение Аррениуса для двух температур:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

или

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Энергия, необходимая для перехода вещества в состояние активированного комплекса, называется энергией активации. Уравнение Аррениуса позволяет рассчитать константы скорости (и скорости) реакций при различных температурах, а также энергию активации и предэкспоненциальный множитель по формулам:

$$E_a = \frac{R(T_2 - T_1)}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (6.20)$$

и

$$\ln k_0 = \ln k + \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}. \quad (6.21)$$

Большинство реакций являются сложными, т.е. состоят из нескольких элементарных стадий. При этом все многообразие сложных реакций можно свести к комбинации нескольких реакций, а именно двусторонних (обратимых) ($A \rightleftharpoons B$), параллельных ($A \xrightarrow{B} C$) и последовательных ($A \rightarrow B \rightarrow C$) реакций.

Элементарная (формально простая) стадия называется *лимитирующей*, если скорость всего процесса определяется в основном кинетическими закономерностями этой стадии.

Условия протекания сложной реакции в открытой системе называют *стационарными*, если в процессе реакции концентрация промежуточных веществ практически постоянна. Согласно *принципу стационарных концентраций Боденштейна*, скорость изменения концентраций промежуточных веществ принимается равной нулю:

$$dc_i/dt = 0, \quad (6.22)$$

где c_i — концентрация промежуточных веществ.

Принимается, что отдельные стадии реакции протекают независимо друг от друга. Более подробно химическая кинетика описана в [1, гл. 7].

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

VI.1. За 1 с в единице реакционного пространства образуется (по трем реакциям) 66 г CO_2 , 68 г H_2S и 51 г NH_3 . Скорость образования какого вещества больше?

Решение. Найдем количество вещества (N) в молях каждого из продуктов реакций:

$$N(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)} = \frac{66 \text{ г}}{(12 + 2 \cdot 16) \text{ г / моль}} = 1,5 \text{ моль};$$

$$N(\text{H}_2\text{S}) = \frac{m(\text{H}_2\text{S})}{M(\text{H}_2\text{S})} = \frac{68 \text{ г}}{(1 \cdot 2 + 32) \text{ г / моль}} = 2 \text{ моль};$$

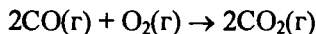
$$N(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_3)} = \frac{51 \text{ г}}{(14 + 3 \cdot 1) \text{ г / моль}} = 3 \text{ моль}.$$

В соответствии с формулой (6.2)

$$v = \frac{\Delta N}{R \Delta t}$$

получаем, что скорость образования NH_3 больше, чем скорости образования H_2S и CO_2 .

VI.2. Во сколько раз изменится скорость реакции



при увеличении давления в системе в 10 раз? Температура системы поддерживается постоянной.

Решение. Предположим, что рассматриваемая реакция является элементарной, т. е. для нее справедлив закон действующих масс

$$v = kc^2(\text{CO})c(\text{O}_2).$$

Принимая, что концентрация и парциальное давление связаны прямо пропорциональной зависимостью

$$p_i = c_i RT,$$

получаем, что $v = kp^2(\text{CO})p(\text{O}_2)$.

После увеличения давления в системе в 10 раз парциальное давление каждого из реагентов возрастает тоже в 10 раз, т.е.

$$v' = k(10p(\text{CO}))^2(10p(\text{O}_2)) = 1000kp^2(\text{CO})p(\text{O}_2).$$

Отсюда $v'/v = 1000$. Следовательно, скорость реакции увеличится в 1000 раз.

VI.3. В реакции $A \rightarrow B + C$ с общим порядком, равным единице, константа скорости $k_1 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Определите концентрацию веществ А и В и скорость реакции через 1 ч и через 5 ч, если начальная концентрация А составляла 0,2 моль/л.

Решение. Для реакции 1-го порядка справедливо уравнение (6.11)

$$c = c_0 e^{-kt},$$

через 1 ч $c_A = 0,2 e^{-5 \cdot 10^{-5} \cdot 3600} = 0,17$ моль/л;

через 5 ч $c_A = 0,2 e^{-5 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 3600} = 0,08$ моль/л.

Концентрация вещества В находится по стехиометрическому соотношению веществ А и В. Из уравнения реакции следует, что концентрация вещества В возрастает на ту же величину, на какую убывает концентрация А, так как из 1 моль А получается 1 моль В.

Поэтому через 1 ч $c_B = c_{0A} - c_A = 0,2 - 0,17 = 0,03$ моль/л;

через 5 ч $c_B = c_{0A} - c_A = 0,2 - 0,08 = 0,12$ моль/л.

Рассчитаем скорость реакции по уравнению

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A.$$

Через 1 ч $v = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,17 = 8,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}$.

через 5 ч $v = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,08 = 4 \cdot 10^{-6} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}$.

VI.4. Для реакции первого порядка $A \rightarrow 2B$ определите время, за которое прореагирует 90% вещества А. Константа скорости реакции $k_1 = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Решение. После превращения 90% вещества А его концентрация составит 10 % от начальной концентрации, т. е. $0,1 c_0$. Из уравнения $c = c_0 e^{-k_1 t}$ получим $0,1 c_0 = c_0 e^{-k_1 t}$, следовательно, $t = \ln 10 / k_1 = 23026 \text{ с} = 6,4 \text{ ч}$.

VI.5. При изучении кинетики термического разложения ацетона, являющегося реакцией первого порядка, в соответствии с уравнением



получены следующие экспериментальные данные при $T = 802 \text{ К}$: давление в реакторе изменилось от начального $p_0 = 41,6 \text{ кПа}$ до $54,4 \text{ кПа}$ за 390 с. Рассчитайте константу скорости реакции.

Решение. Все вещества в системе находятся в газообразном состоянии. Учитывая условия проведения опыта, предполагаем, что они

подчиняются законам идеальных газов. Следовательно, концентрация и парциальное давление газа связаны зависимостью

$$p_i = c_i RT$$

или

$$c_i = \frac{p_i}{RT}.$$

Отсюда, для реакции первого порядка $c = c_0 e^{-kt}$ и $p = p_0 e^{-kt}$.

Если p_0 — это начальное давление ацетона в реакционном сосуде, то для решения задачи необходимо определить парциальное давление этого вещества к моменту времени, когда общее давление $p = p_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} + p_{\text{C}_2\text{H}_4} + p_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2}$ составило 54,4 кПа.

Из стехиометрии реакции видно, что 1 моль ацетона, распадаясь, образует 3 моль газа. Из закона Авогадро следует, что при уменьшении парциального давления ацетона на Δp сумма парциальных давлений образовавшихся газов составит $3\Delta p$. Таким образом, можно записать

$$p = p_0 + \Delta p = 3\Delta p$$

или

$$54,4 = 41,6 + 2\Delta p, \quad \Delta p = 6,4 \text{ кПа.}$$

Следовательно, парциальное давление ацетона через 390 с после начала опыта составило $41,6 - 6,4 = 35,2$ кПа.

После подстановки в уравнение $p = p_0 e^{-kt}$, получим:

$$35,2 = 41,6 e^{-k \cdot 390}, \text{ откуда } k_1 = 4,28 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

VI.6. При 100°C константа скорости реакции второго порядка $2\text{HI}(\text{г}) \rightarrow \text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г})$ равна $8,83 \cdot 10^{-16}$ л/(моль · с). Определите время полупревращения иодида водорода, если начальная концентрация его равна 1 моль/л.

Решение. Воспользуемся уравнением для реакции второго порядка

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{11} c_0}.$$

Далее рассчитаем $t_{1/2} = \frac{1}{8,83 \cdot 10^{-16} \cdot 1} = 1,13 \cdot 10^{15} \text{ с} \approx 3,59 \cdot 10^7 \text{ лет.}$

VI.7. В реакции второго порядка $A + B \rightarrow D$ за 1 ч концентрации веществ А и В уменьшились по сравнению с начальной $c_{0A} = c_{0B} = 0,2$ моль/л на 30%. Определите константу скорости и скорость реакции в начальный момент времени и через 1 ч после начала реакции.

Решение. Концентрации веществ А и В за 1 ч уменьшились на $0,3c_0 = 0,3 \cdot 0,2 = 0,06$ моль/л. Отсюда через час концентрации составят

$$c_A = c_B = 0,2 - 0,06 = 0,14 \text{ (моль/л)}.$$

Для реакции второго порядка $\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k_{II}t$.

Отсюда

$$k_{II} = \frac{c_0 - c}{cc_0t} = \frac{0,2 - 0,14}{0,14 \cdot 0,2 \cdot 3600} = 5,95 \cdot 10^{-4} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}.$$

VI.8. Рассчитайте изменение константы скорости реакции, имеющей энергию активации 191 кДж/моль, при увеличении температуры от 330 до 400 К.

Решение. Зависимость константы скорости реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса

$$\ln k = \ln k_0 - E_A/RT \text{ или } 2,3 \lg k = \ln k_0 - E_A/RT.$$

Логарифм отношения констант скоростей реакции при температурах T_2 и T_1 соответственно равен

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_A}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где $R = 8,31$ Дж/(моль · К) — молярная газовая постоянная.

Подставив в это уравнение данные задачи, получим

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{191 \cdot 10^3}{19,1} \left(\frac{1}{330} - \frac{1}{400} \right) \approx 5.$$

Следовательно,

$$k_{T_2} / k_{T_1} \approx 10^5.$$

VI.9. Реакция разложения пероксида водорода $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ в кислой среде и в присутствии ионов брома в качестве катализатора протекает по следующему механизму:



Используя метод стационарных концентраций, определите, каков порядок этой реакции по пероксиду водорода.

Решение. Согласно методу стационарных концентраций,

$$\frac{dc(\text{HBrO})}{dt} = k_1 c(\text{H}_2\text{O}_2) c(\text{Br}^-) c(\text{H}^+) - k_2 c(\text{H}_2\text{O}_2) c(\text{HBrO}) = 0,$$

$$c(\text{HBrO}) = \frac{k_1}{k_2} c(\text{Br}^-) c(\text{H}^+).$$

Скорость реакции по пероксиду водорода может быть выражена следующим образом

$$-\frac{dc(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = k_1 c(\text{H}_2\text{O}_2) c(\text{Br}^-) c(\text{H}^+) + k_2 c(\text{H}_2\text{O}_2) c(\text{HBrO}).$$

После подстановки $c(\text{HBrO})$ в полученное уравнение имеем:

$$\begin{aligned} -\frac{dc(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} &= k_1 c(\text{H}_2\text{O}_2) c(\text{Br}^-) c(\text{H}^+) + k_2 c(\text{H}_2\text{O}_2) \frac{k_1}{k_2} c(\text{Br}^-) c(\text{H}^+) = \\ &= 2k_1 c(\text{H}_2\text{O}_2) c(\text{Br}^-) c(\text{H}^+) \approx 2k_1 A c(\text{H}_2\text{O}_2), \end{aligned}$$

где $A = \text{const}$, так как концентрация ионов брома как катализатора не должна существенно изменяться, как и концентрация ионов водорода в кислой среде.

Таким образом, порядок этой реакции по пероксиду водорода равен единице (показатель степени при концентрации H_2O_2 в кинетическом уравнении).

VI.10. При исследовании кинетики реакции распада диметилового эфира были получены следующие данные:

Время, с (t)	390	777	1195	3150	∞
Повышение давления, Па ($\Delta p \cdot 10^{-4}$)	1,28	2,35	3,33	6,23	8,25

Начальное давление диметилового эфира $4,16 \cdot 10^4$ Па. Рассчитайте порядок реакции и константу скорости распада диметилового эфира.

Решение. Предположим, что реакция имеет первый порядок, тогда

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}.$$

Используя вместо концентраций давления, получаем:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{p_{\infty} - p_0}{p_{\infty} - p_t} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\Delta p_{\infty}}{\Delta p_{\infty} - \Delta p}$$

Подставляя в полученное уравнение соответствующие изменения давления со временем, рассчитаем константу скорости:

$$k = \frac{2,303}{390} \lg \frac{8,25}{8,25 - 1,28} = 4,32 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1};$$

$$k = \frac{2,303}{777} \lg \frac{8,25}{8,25 - 2,35} = 4,31 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1};$$

$$k = \frac{2,303}{1195} \lg \frac{8,25}{8,25 - 3,33} = 4,33 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1};$$

$$k = \frac{2,303}{3150} \lg \frac{8,25}{8,25 - 6,23} = 4,47 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

Константа скорости постоянна в пределах погрешности эксперимента, следовательно, предположение, что реакция является реакцией первого порядка, верно.

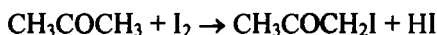
Отсюда $k_{\text{ср}} = 4,36 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

6.1. Реакция разложения иодоводорода $2\text{HI}(\text{г}) \rightarrow \text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г})$ протекает с константой скорости $1,85 \cdot 10^{-4} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Рассчитайте время, за которое прореагирует 99% исходного вещества, если начальная концентрация была равна 1 моль/л.

6.2. Скорость реакции первого порядка в начальный момент составляла $3 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$ при концентрации исходного вещества 0,5 моль/л. Определите скорость реакции через 10 мин после начала реакции.

6.3. Скорость реакции ацетона с иодом

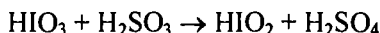


прямо пропорциональна концентрации ацетона и не зависит от концентрации иода. За какое время прореагирует 80% ацетона, если при этой же температуре концентрация его уменьшается вдвое за 30 мин?

6.4. Разложение азотного ангидрида $\text{N}_2\text{O}_5(\text{г}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г})$ является реакцией первого порядка. Константы скорости для 293 и

323 К равны соответственно $1,72 \cdot 10^{-5}$ и $7,59 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте время, за которое подвергнется разложению 99% исходного вещества при указанных температурах, и определите энергию активации этой реакции.

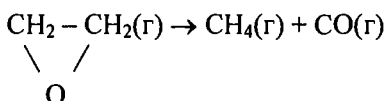
6.5. Изучение кинетики окислительно-восстановительной реакции



показало, что ее скорость пропорциональна концентрации каждого из исходных веществ в первой степени. Экспериментально получено, что при смешивании реагентов с равными концентрациями, концентрация каждого из них равнялась 0,25 моль/л через 40 с и 0,2 моль/л через 60 после начала опыта. Рассчитайте начальную концентрацию исходных веществ и константу скорости.

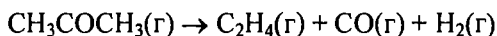
6.6. В реакции первого порядка концентрация исходного вещества составляла 1,345 моль/м³ через 5 мин после начала реакции и 1,209 моль/м³ через 10 мин после ее начала. Определите константу скорости и начальную концентрацию исходного вещества.

6.7. Константа скорости реакции разложения оксида этилена



равна 0,0123 мин⁻¹. Начальная концентрация реагента составляла 0,5 моль/л. Рассчитайте концентрации веществ через 10 ч после начала реакции и скорость реакции в этот момент.

6.8. Термический распад паров ацетона является реакцией первого порядка



и протекает при 504°C с константой скорости $4,27 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Определите, за какое время в реакторе останется 20% первоначального количества исходного вещества. Как изменится давление в реакторе, если в начальный момент продукты реакции отсутствовали?

6.9. Время полупревращения некоторой реакции первого порядка составляет 10 мин. Рассчитайте время, за которое концентрация исходного вещества уменьшится в пять раз по сравнению с первоначальной.

6.10. Установлено, что разложение оксида азота (IV) $2\text{NO}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$ является реакцией второго порядка. Определите константу скорости, если в начальный момент времени в реакторе на-

ходилась только оксид азота (IV) с концентрацией 2 моль/л, а через 15 мин концентрация кислорода составляла 0,5 моль/л.

6.11. Константа скорости реакции второго порядка $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{г})$ при некоторой температуре равна $1,25 \cdot 10^{-3}$ л/(моль · с). Определите концентрацию исходных веществ и скорость реакции через 2 мин после ее начала, если в начальный момент смесь состояла из реагентов с одинаковой концентрацией 1,5 моль/л.

6.12. Кинетика реакции первого порядка $\text{A}(\text{г}) \rightarrow 2\text{B}(\text{г})$ изучалась манометрическим методом. Начальное состояние системы — вещество А с давлением 40 кПа. Через 11,5 мин общее давление увеличилось до 60 кПа. Рассчитайте константу скорости реакции.

6.13. Реакция разложения аммиака на вольфрамовой проволоке при 1129 К протекает по уравнению $2\text{NH}_3(\text{г}) \rightarrow \text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г})$. Кинетика реакции изучалась при измерении повышения общего давления $\Delta p = p_t - p_0$ с течением времени при постоянном объеме и температуре:

$t, \text{с}$	100	200	400	600	800
$\Delta p, \text{Па} \cdot 10^{-2}$	14,66	29,33	59,70	89,60	117,21

Начальное давление в системе было $2,66 \cdot 10^4$ Па. Определите порядок реакции и рассчитайте константу скорости.

6.14. Две реакции одинакового порядка имеют одинаковые предэкспоненциальные множители, а их энергии активации различаются на 53 кДж/моль. Рассчитайте отношение их констант скоростей k_1/k_2 при 400 К.

6.15. В некоторой реакции при изменении начальной концентрации от 1 до 3 моль/л период полупревращения уменьшается с 3 ч до 20 мин. Каков порядок этой реакции и чему равна константа скорости?

6.16. Реакция термического разложения этана является реакцией первого порядка. При 823 К константа скорости реакции равна $2,5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$, а при 903 К — $141,5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте энергию активации и период полупревращения этой реакции при 873 К.

6.17. Изучалась кинетика реакции разложения $\text{AsH}_3(\text{г})$ с образованием $\text{As}(\text{т})$ и $\text{H}_2(\text{г})$ при 583 К и при постоянном объеме. Получено следующее изменение общего давления в системе во времени:

$t, \text{ч}$	0	5,6	6,5	8,0
$p, \text{Па} \cdot 10^{-3}$	97,75	107,41	109,05	111,35

Докажите, что реакция разложения AsH_3 является реакцией первого порядка, и определите константу скорости этой реакции.

6.18. Определите порядок реакции конверсии пара-водорода в орто-водород при 923 К, пользуясь зависимостью давления (p) от времени полупревращения:

$p \cdot 10^{-5}$, Па	0,067	0,133	0,267	0,533
$t_{1/2}$, с	648	450	318	222

ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ

6.19. Термическое разложение озона протекает по следующему механизму:



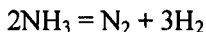
Методом стационарных концентраций выведите уравнение для скорости распада O_3 , включающее константы скорости реакций (1) — (3) и концентрации O_2 и O_3 .

6.20. При изучении кинетики реакции $\text{SiH}_4(\text{г}) \rightarrow \text{Si}(\text{т}) + 2\text{H}_2(\text{г})$ был установлен следующий механизм:



Выведите кинетическое уравнение суммарной реакции разложения SiH_4 , используя метод стационарных концентраций.

6.21. При исследовании кинетики каталитического разложения аммиака



при $T = 1373$ К получены следующие результаты, связывающие время полупревращения и начальное давление аммиака:

P , кПа	35,32	17,32	7,73
$t_{1/2}$, с	456	222	102

Определите порядок реакции.

6.22. В реакции разложения аммиака $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ при $T = 1373 \text{ K}$ получена следующая зависимость парциального давления аммиака от времени:

P , кПа	35,32	23,72	17,68	12,14	7,48	0,52
t , с	0	300	456	600	720	900

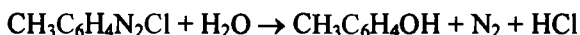
Определите константу скорости реакции.

6.23. Бимолекулярная реакция $2A \rightarrow B$ протекает за 600 с на 25%. Сколько времени необходимо, чтобы реакция прошла на 50% при той же температуре?

6.24. Вычислите порядок реакции и константу скорости, если при изменении начальной концентрации с 0,502 моль/л до 1,007 моль/л время полупревращения уменьшается с 51 с до 26 с.

6.25. Протекает реакция первого порядка с энергией активации 231 кДж/моль. При 300 К расходуется 95% исходного вещества за 60 мин. При какой температуре прореагирует 0,1% вещества в минуту?

6.26. Процесс разложения соли диазония протекает по уравнению



и является реакцией первого порядка. Константы скорости реакции равны $15 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $2,17 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 298 К и 303 К соответственно. Вычислите константу скорости при 308 К и время, в течение которого распадается 99% соли диазония при этой же температуре.

6.27. Реакция разложения оксида азота (V) является реакцией первого порядка и протекает по уравнению: $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$. Константы скорости реакции равны $0,41 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ и $0,96 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 273 К и 313 К соответственно. Определите время, в течение которого реакция пройдет на 70% при 323 К.

6.28. Для некоторой реакции первого порядка установлено, что время полупревращения составляет $6 \cdot 10^3 \text{ с}$ при 323 К и $9 \cdot 10^2 \text{ с}$ при 353 К. Вычислите температурный коэффициент константы скорости реакции.

6.29. При изучении кинетики реакции второго порядка получено, что при 300 К реакция протекает на 90% при начальных концентрациях веществ 0,1 моль/л за 200 мин, а при 320 К — за 40 мин. Определите время, за которое реакция пройдет на 99% при 330 К и начальных концентрациях 0,01 моль/л.

6.30. Константы скорости реакции при 328 К и 298 К составили $1,66 \cdot 10^{-4}$ и $1,66 \cdot 10^{-5} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ соответственно. Вычислите скорость этой реакции при 343 К в начальный момент времени, если исходные концентрации веществ были одинаковы и равны 0,01 моль/л.

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. По значениям констант скоростей реакции k_1 и k_2 при двух температурах определите энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

2. Рассчитайте константу скорости при температуре T_3 . Сделайте вывод о влиянии температуры на скорость вашей реакции.

3. Выведите зависимость константы скорости от температуры аналитической форме $\lg k = f(T)$.

4. Определите количество вещества, израсходованное за время при T_3 , если начальные концентрации равны c_0 (см. табл.).

5. Рассчитайте период полупревращения для вашей реакции при T_3 .

Таблица исходных данных

Номер вариан- та	Реакция	T_1 , К	k_1	T_2 , К	k_2	T_3 , К	t , мин	c_0 , моль/л
1	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{N}_2 + \text{HCl}$	298	$9 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	303	$13 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	308	10^8	0,1
2	$\text{NaBO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaH}_2\text{BO}_3 + 1/2\text{O}_2$	303	$2,2 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	308	$4,1 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	328	60	0,05
3	$\text{CO}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \rightarrow \text{CO}(\text{CH}_2)_2 + 2\text{CO}_2$	273	$2,46 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$	313	$5,76 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	323	40	2,5
4	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	282	$2,37 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	287	$3,204 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	318	15	0,8
5	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	823	$2,5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$	903	$141,5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$	883	28	1
6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{N}_2$	323	$1,8 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$	343	$3,2 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$	383	22	0,5
7	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow [(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{N}]\text{I}$	298	$3,29 \cdot 10^{-2}$ (л/моль · с)	303	$8,1 \cdot 10^{-2} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$	343	20	0,02
8	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}_2$	298	$2,59 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$	323	$3,43 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$	358	18	2,5
9	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкоза) + + $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (фруктоза)	333	$5,03 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$	353	$2,1 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$	343	236	1,5
10	$\text{Cu} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow \text{CuSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	293	$9,6 \cdot 10^{-3}$ л/(моль · мин)	333	$39,96 \cdot 10^{-3}$ л/(моль · мин)	313	35	0,01
11	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	666,8	0,256 см ³ /(моль · с)	698,6	1,242 см ³ /(моль · с)	553	20	0,5
12	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	666,8	15,59 см ³ /(моль · с)	698,6	67,0 см ³ /(моль · с)	763	30	0,05
13	$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$	333	0,75 л/(моль · ч)	353	0,94 л/(моль · ч)	3,73	600	1
14	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	497	$3,6 \cdot 10^{-4}$ л/(моль · мин)	547	$8,6 \cdot 10^{-2}$ л/(моль · мин)	483	60	0,1
15	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	550	$1,59 \cdot 10^{-2}$ л/(моль · мин)	524	$2,6 \cdot 10^{-3}$ л/(моль · мин)	568	10	0,09
16	$2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	525	$4,76 \cdot 10^4$ л/(моль · мин)	251	$1,07 \cdot 10^3$ л/(моль · мин)	1423	25	2,8

Номер вариан- та	Реакция	T_1 , К	k_1	T_2 , К	k_2	T_3 , К	t , мин	c_0 , моль/л
17	$2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}_2$	986	6,72 л/(моль · мин)	1165	977 л/(моль · мин)	1053	65	1,75
18	$\text{PH}_3 \rightarrow \text{P}(\text{r}) + 3/2\text{H}_2$	953	$3,05 \cdot 10^{-4}$ л/(моль · с)	918	$6,33 \cdot 10^{-5}$ л/(моль · с)	988	80	0,8
19	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$	552	$1,02 \cdot 10^{-6}$ л/(моль · с)	593	$2,2 \cdot 10^{-5}$ л/(моль · с)	688	35	2,5
20	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{NaI}$	273	0,0336 л/(моль · мин)	303	2,125 л/(моль · мин)	288	10	0,9
21	$\text{CH}_2\text{ONCH}_2\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{ONCH}_2\text{OH} + \text{KCl}$	298	$1,13 \cdot 10^{-2}$ л/(моль · с)	318	$8,72 \cdot 10^{-2}$ л/(моль · с)	303	18	1
22	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$	298	$0,653 \cdot 10^{-3}$ л/(моль · мин)	308	$1,663 \cdot 10^{-3}$ л/(моль · мин)	313	25	1,5
23	$\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{ONCOOH} + \text{HCl}$	353	$0,222 \cdot 10^{-4}$ л/(моль · мин)	403	$0,237 \cdot 10^{-2}$ л/(моль · мин)	423	15	0,5
24	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$	298	$1,609 \cdot 10^{-2}$ л/(моль · мин)	308	$3,784 \cdot 10^{-2}$ л/(моль · мин)	323	80	3,0
25	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCO}_2\text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}$	323	$9,166 \cdot 10^{-5}$ л/(моль · с)	358	$4,9 \cdot 10^{-3}$ л/(моль · с)	338	5	0,5
26	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{NaI} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{Na}(\text{CH}_3)\text{SO}_4$	273	$4,83 \cdot 10^{-4}$ л/(моль · с)	298	$1,73 \cdot 10^{-2}$ л/(моль · с)	285	100	3,7
27	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HBr}$	298	1,44 л/(моль · мин)	338	2,01 л/(моль · мин)	318	90	2,6
28	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	457	$0,942 \cdot 10^{-6}$ л/(моль · мин)	700	$0,31 \cdot 10^{-2}$ л/(моль · мин)	923	19	2,3
29	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$	298	$0,203 \cdot 10^2$ л/(моль · мин)	288	$0,475 \cdot 10^{-3}$ л/(моль · мин)	303	30	1
30	$\text{HBr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{Br}$	700	$5,1 \text{ см}^3$ /(моль · с)	762	$46,2 \text{ см}^3$ /(моль · с)	800	5	0,5

7. РАСТВОРЫ

Растворами называют гомогенные смеси переменного состава. Растворы могут иметь любое агрегатное состояние: твердое (растворы металлов), жидкое (растворы твердых, жидких, газообразных веществ в жидкостях), газообразное (смеси газов).

Концентрация растворов. Основной количественной характеристикой растворов является концентрация, которая отражает содержание растворенных веществ в единице массы, единице объема раствора или растворителя. Наиболее часто употребляют следующие способы выражения концентрации (см. П. 7):

молярная концентрация (c_v) — число молей растворенного вещества в 1 л раствора;

молярная концентрация эквивалента ($c_{эк}$) (или *нормальная концентрация* (н.)) — число молей эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора;

моляльная концентрация (*моляльность*) (c_m) — число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя;

молярная доля (x_v) — отношение числа молей данного компонента к сумме молей всех компонентов раствора;

массовая доля (ω_v) — отношение массы растворенного вещества к массе всего раствора (в % — число граммов растворенного вещества в 100 г раствора);

титр (T_v) — число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора.

Все виды концентраций взаимосвязаны (см. примеры VII.1 — VII.4).

Растворимость. Важной количественной характеристикой растворов является растворимость c_p , которая численно равна концентрации насыщенного раствора вещества при данной температуре (см. [1,

§ 8.3]). Растворимость может быть выражена в граммах растворенного вещества на 100 г растворителя или в моль/л.

Закон Рауля [1, § 8.1]. Согласно закону Рауля, понижение давления насыщенного пара растворителя A над раствором Δp_A пропорционально молярной доле растворенного нелетучего компонента x_B : $\Delta p_A = p_A^0 - p_A = p_A^0 x_B$, где p_A^0 и p_A — давления насыщенного пара растворителя над чистым растворителем и над раствором соответственно.

Следствием из закона Рауля является повышение температуры кипения $T_{\text{кип}}$ раствора и понижение температуры замерзания $T_{\text{зам}}$ раствора по сравнению с соответствующими значениями для чистого растворителя, причем обе величины $\Delta T_{\text{кип}}$ и $\Delta T_{\text{зам}}$ пропорциональны молярности раствора c_m : $\Delta T_{\text{кип}} = K_z c_m$ и $\Delta T_{\text{зам}} = K_k c_m$, где K_z — эбулиоскопическая константа; K_k — криоскопическая константа растворителя (см. П. 9).

Осмоз [1, § 8.1]. Это явление самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор с большей концентрацией. *Осмотическое давление раствора* описывается уравнением Вант-Гоффа: $\pi = cRT$, где c — молярная концентрация раствора. Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются *изотоническими*.

Активность [1, § 8.1]. Для описания свойств реальных растворов используется активность a , которая связана с молярной концентрацией через коэффициент активности γ соотношением: $a = \gamma c$.

Растворы электролитов [1, § 8.3—8.4]. Жидкие растворы подразделяют на растворы электролитов, способные проводить электрический ток, и растворы неэлектролитов, которые не электропроводны. Процесс распада электролита на ионы под действием молекул растворителя называется *электролитической диссоциацией*. Количественно диссоциация характеризуется *степенью диссоциации* α , которая равна отношению концентрации молекул электролита, распавшихся на ионы (c), к общей концентрации растворенного электролита (c_0): $\alpha = c/c_0$. По величине α электролиты делятся на две группы: *слабые* с $\alpha < 1$ и *сильные* с $\alpha = 1$.

К сильным электролитам в водных растворах принадлежит подавляющее большинство солей, щелочи (основания s -элементов, кроме $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$), такие неорганические кислоты, как HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 и др. К слабым электролитам в водных растворах относятся основания d -, f -, p -элементов, органические и многие неорганические кислоты, вода и комплексные ионы.

Ионное произведение воды [1, § 8.5]. В водных растворах электролитов соотношение $K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}$ есть величина постоянная для

данной температуры, называемая *ионным произведением воды*. При 298 К $K_w = 10^{-14}$. В нейтральных растворах $a_{H^+} = a_{OH^-}$; в кислотных — $a_{H^+} > a_{OH^-}$, в основных — $a_{OH^-} > a_{H^+}$ (см. примеры VII.16 — VII.19).

Водородный показатель среды pH [1, § 8.5]. Для количественной характеристики реакции среды раствора используется водородный показатель $pH = -\lg a_{H^+}$. Таким образом, при 298 К (или при температурах, близких к комнатным) $pH = 7$ для нейтральных растворов, $pH < 7$ для кислотных растворов и $pH > 7$ для основных сред.

Для расчета pH сильных кислот находят активность ионов водорода a_{H^+} по формуле $a_{H^+} = \gamma_{H^+}[H^+]$, где $[H^+]$ — равновесная молярная концентрация H^+ с учетом полной диссоциации кислоты, γ_{H^+} — коэффициент активности ионов водорода, определяемый по правилу ионной силы из таблиц (см. П. 11).

Для расчета pH щелочей используют соотношение $pK_s = pH + pOH$, где $pK_s = -\lg K_s$, $pOH = -\lg a_{OH^-}$, $a_{OH^-} = \gamma_{OH^-}[OH^-]$, где $[OH^-]$ и γ_{OH^-} определяют аналогично соответствующим параметрам для кислот.

Расчет pH слабых кислот и оснований проводят по приближенной формуле $pH = -\lg[H^+]$ и $pH = pK_s - pOH = pK_s + \lg[OH^-]$. При этом равновесные концентрации ионов H^+ и OH^- рассчитывают, исходя из соответствующих констант диссоциации слабых электролитов (см. П. 10) или степеней диссоциации.

Многоосновные кислоты и основания диссоциируют ступенчато, например, $Fe(OH)_2 \rightleftharpoons FeOH^+ + OH^-$ (1-я ступень); $FeOH^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + OH^-$ (2-я ступень). Каждая стадия характеризуется своей константой диссоциации. Связь между константой диссоциации и степенью диссоциации по соответствующей ступени выражается законом Оствальда: $K_d = \alpha^2 c_0 / (1 - \alpha)$; или при $\alpha \ll 1$, $K_d \approx \alpha^2 / c_0$. При расчете pH, как правило, учитывают только 1-ю ступень диссоциации слабого электролита.

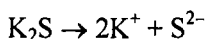
Комплексы [1, § 8.6]. *Комплексные ионы* диссоциируют как слабые электролиты, причем диссоциация их происходит ступенчато путем последовательного отщепления лигандов. Константа суммарной реакции диссоциации комплекса K_H называется *константой нестойкости* и равна произведению констант диссоциации по отдельным ступеням. В общем виде для диссоциации комплекса $[MX_n]^z \rightleftharpoons M^{n+} + nX^m$:

$$K_H = \frac{a_{M^{n+}} \cdot a_{X^m}^n}{a_{[MX_n]^z}}$$

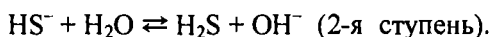
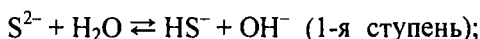
где z — заряд комплекса; n^+ — заряд комплексообразователя; m — заряд лиганда.

Значения констант нестойкости некоторых комплексных ионов приведены в П. 13. Из приведенного уравнения легко определить концентрацию ионов комплексообразователя, образующихся при диссоциации комплекса, если принять, что активности ионов равны концентрациям и в растворе нет избытка лигандов. Константа процесса, обратного диссоциации комплекса, т. е. процесса образования комплекса, называется *константой устойчивости* комплекса: $K_y = 1/K_n$.

Гидролиз солей [1, § 8.6]. Гидролизом солей называют реакции обмена между молекулами воды и ионами соли с образованием слабых электролитов. При этом также образуется некоторый избыток либо ионов водорода, либо ионов гидроксида, и pH раствора гидролизующейся соли отличен от нейтрального. Например, сульфид калия в растворе полностью диссоциирует:



Гидролизу подвергается ион S^{2-} (как кислотный остаток слабой кислоты H_2S):



Как можно видеть из уравнения, среда такого раствора основная.

Гидролитическое равновесие можно описать соответствующей константой равновесия — *константой гидролиза* K_r . Константа гидролиза связана с ионным произведением воды и константой диссоциации слабого электролита, образующегося в результате гидролиза, простым соотношением: $K_r = K_w/K_d$. Если соль образована слабым основанием и слабой кислотой, т. е. гидролизу подвергается и катион, и анион, то $K_r = K_w/(K_{дк} \cdot K_{до})$, где $K_{дк}$ и $K_{до}$ — константы диссоциации образующихся в результате гидролиза слабой кислоты и слабого основания соответственно.

Количественной характеристикой глубины протекания гидролиза является *степень гидролиза* β : $\beta = c_r/c_0$, где c_r — равновесная концентрация гидролизированных ионов; c_0 — исходная концентрация ионов соли, подвергающихся гидролизу. По определению, $\beta < 1$.

Степень гидролиза связана с константой гидролиза и исходной концентрацией гидролизующихся ионов соотношением, аналогичным закону Оствальда: $K_r = \beta^2 c_0 / (1 - \beta)$. Если $\beta \ll 1$, то $K_r \approx \beta^2 c_0$ и $\beta \approx \sqrt{K_r c_0}$. Рассчитывают pH растворов гидролизующихся солей по приближенной формуле $pH = -\lg[H^+]$, учитывая, как правило, только

1-ю ступень гидролиза вследствие очень сложного ионного состава раствора. Равновесную концентрацию H^+ или OH^- находят, исходя из константы гидролиза или степени гидролиза.

В случае соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, степень гидролиза и концентрация ионов водорода не зависят от исходной концентрации соли:

$$\beta \approx \sqrt{K_r} = \sqrt{K_b / (K_{дк} \cdot K_{до})}; [H^+] = \sqrt{K_b K_{дк} / K_{до}};$$

$$pH = 0,5(pK_b + pK_{дк} - pK_{до}).$$

Малорастворимые электролиты [1, § 8.6]. В насыщенных растворах малорастворимых сильных электролитов произведение активностей ионов этих электролитов в степенях стехиометрических коэффициентов есть величина постоянная для данной температуры, называемая произведением растворимости ПР. В случае разбавленных растворов с малой ионной силой (например, в отсутствие других электролитов) можно принять $\gamma_i \approx 1$ и $c_i = a_i$. Тогда для электролита $A_n B_m \rightarrow nA^{m+} + mB^{n-}$.

$$ПР = (a_{A^{m+}})^n (a_{B^{n-}})^m = (\gamma_{A^{m+}} c_{A^{m+}})^n (\gamma_{B^{n-}} c_{B^{n-}})^m = (c_{A^{m+}})^n (c_{B^{n-}})^m.$$

Нетрудно показать, что растворимость вещества c_p связана с ПР соотношением

$$c_p = \sqrt[n \cdot m]{ПР / (n^n m^m)}.$$

Таким образом, зная ПР (см. П. 12), можно рассчитать растворимость и наоборот (см. примеры VII. 20—VII.21). Используя справочные величины ПР, легко определить, можно ли приготовить раствор заданной концентрации (пример VII.22).

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

VII.1. Имеется раствор $Al_2(SO_4)_3$ с массовой долей $\omega = 10\%$ и плотностью $\rho = 1,105$ г/см³. Каковы молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, титр, моляльность и молярная доля вещества этого раствора?

Решение. 1. Масса 1 л раствора равна $m_{p-ра} = \rho_{p-ра} V_{p-ра} = 1,105 \cdot 1000 = 1105$ г. По определению массовой доли, в 100 г раствора содержится 10 г $Al_2(SO_4)_3$, следовательно, в 1105 г (т. е. в 1 л) соответственно $(1105 \cdot 10)/100 = 110,5$ г. Молярная масса $Al_2(SO_4)_3$ $M(Al_2(SO_4)_3) = 342$ г/моль. Таким образом, в 1 л раствора содержится

$110,5/342 = 0,32$ моль $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и молярная концентрация раствора c равна $0,32$ моль/л.

2. Эквивалент молекулы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ равен $1/6$ молекулы: $\text{Э}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/6 \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Соответственно 1 моль-эквивалент составляет $1/6$ часть моля $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Следовательно, в одном моле $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ содержится шесть моль-эквивалентов, а в 1 л данного раствора $0,32 \cdot 6 = 1,92$ моль-экв $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Молярная концентрация эквивалента $c_{\text{эк}}$ (или нормальная концентрация) равна $1,92$ моль/л или $1,92$ н.

3. Поскольку выше было найдено, что в 1000 мл раствора содержится 110,5 г растворенного вещества, то в 1 мл находится $110,5/1000 = 0,1105$ г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и титр раствора $T = 0,1105$ г/мл.

4. По условию в 100 г раствора содержится 10 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и 90 г H_2O . Тогда на 1000 г H_2O приходится $(1000 \cdot 10)/90 = 111,11$ г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Это составляет $111,11/342 = 0,325$ моль. Следовательно, в 1000 г растворителя H_2O содержится $0,325$ моль растворенного вещества $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и молярность раствора c_m , по определению, равна $0,325$ моль/1000 г H_2O .

5. Из данных п. 1 следует, что в 1 л раствора содержится $1105 - 110,5 = 994,5$ г H_2O . Это составляет $994,5/18 = 55,25$ моль. Откуда молярная доля $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в растворе $x = 0,32/(0,32 + 55,25) = 0,0058$.

VII.2. Чему равна массовая доля 0,2 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с плотностью $\rho = 1,015$ г/см³?

Решение. Итак, требуется перейти от концентрации, выраженной в моль/л, к отношению масс: $\omega = m$ (растворенного вещества)/ m (раствора).

Масса 1 л раствора $m_{\text{р-ра}} = 1,015 \cdot 1000 = 1015$ г. Масса соли, содержащейся в 1 л раствора, т.е. масса $0,2$ моль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $m_{\text{в-ва}} = 132 \cdot 0,2 = 26,4$ г. (Молярная масса $M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 132$ г/моль.) Откуда массовая доля в %, $\omega = 26,4 \cdot 100/1015 = 2,6$ %.

VII.3. Сколько граммов Na_2SO_4 потребуется для приготовления 500 мл раствора: 1) 0,4 М; 2) 0,4 н.; 3) с массовой долей 16 % (насыщенный раствор, $\rho = 1,141$ г/см³).

Решение. 1. Молярная масса $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142$ г/моль. По определению, в 1 л 0,4 М раствора содержится 0,4 моль Na_2SO_4 ; соответственно, в 500 мл раствора — 0,2 моль соли. Следовательно, для приготовления заданного 0,4 М раствора нужно взять $142 \cdot 0,2 = 28,4$ г Na_2SO_4 .

2. Эквивалент $\text{Э}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1/2 \text{Na}_2\text{SO}_4$. Поэтому молярная масса эквивалента $M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 142 = 71$ г/моль. По аналогии с преды-

душим расчетом $m_{в-ва} = 71 \cdot 0,2 = 14,2$ г, т.е. для приготовления 500 мл 0,4 н. раствора необходимо 14,2 г соли Na_2SO_4 .

3. По определению, в растворе с массовой долей 16% растворенная соль Na_2SO_4 составляет 16% от общей массы раствора. Определим массу 500 мл насыщенного раствора и возьмем от нее 16%. Учитывая, что по условию плотность такого раствора $\rho = 1,141$ г/см³, $m_{р-ра} = 1,141 \cdot 500 = 570,5$ г, $m_{в-ва} = 570,5 \cdot 16\%/100\% = 91,28$ г. Попробуйте самостоятельно оценить ошибку при расчете массы соли, если принять $\rho_{р-ра} = 1$ г/см³.

VII.4. Какой объем 2М раствора H_2SO_4 требуется для приготовления 400 мл более разбавленного 0,1 н. раствора H_2SO_4 ?

Решение. В данном случае удобно воспользоваться формулой закона эквивалентов для растворов $c_{эк1} V_1 = c_{эк2} V_2$, т. е. в первом растворе содержится такое же количество моль-эквивалентов, как и во втором. Пусть 1-й раствор — более концентрированный, тогда $V_1 = x$ — искомый объем, а $c_{эк1} = 4$ моль-экв/л, так как в 2 моль H_2SO_4 содержится 4 моль-эквивалентов. Для 2-го раствора $c_{эк2} = 0,1$ моль/л и $V_2 = 400$ мл, по условию. Отсюда $x = V_1 = (c_{эк2} V_2)/c_{эк1} = (0,1 \cdot 400)/4 = 10$ мл.

VII.5. Рассчитайте давление насыщенного пара бензола над раствором нафталина C_{10}H_8 в бензоле при 40°C, если в 400 г раствора содержится 128 г нафталина, а давление насыщенного пара чистого бензола при указанной температуре равно 24144,6 Па.

Решение. Для решения задачи следует применить закон Рауля в виде $p_A = p_A^0 x_A$. Здесь p_A — искомое давление насыщенного пара бензола над раствором, p_A^0 — давление насыщенного пара чистого бензола, x_A — молярная доля растворителя (бензола).

Найдем молярную долю x_A бензола в данном растворе. $M(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 128$ г/моль. Следовательно, число молей нафталина в растворе: $n_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = 128/128 = 1$. $M(\text{C}_6\text{H}_6) = 78$ г/моль, а число молей бензола в растворе: $n_{\text{C}_6\text{H}_6} = (400 - 128)/78 = 3,49$. По определению, молярная доля бензола $x_A = n_{\text{C}_6\text{H}_6}/(n_{\text{C}_{10}\text{H}_8} + n_{\text{C}_6\text{H}_6}) = 3,49/(1 + 3,49) = 0,78$.

Откуда искомое давление $p_A = 24144,6 \cdot 0,78 = 18832,8$ Па.

VII.6. Рассчитайте температуру кипения $T_{\text{кип}}$ и температуру замерзания $T_{\text{зам}}$ водного раствора глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ с массовой долей $\omega = 15\%$.

Решение. Из П. 9 для H_2O находим $K_3 = 0,516$ и $K_k = 1,86$. Рассчитаем моляльность данного раствора. По условию в 85 г воды содержится 15 г глицерина, следовательно, в 1000 г H_2O содержится $15 \cdot 1000/85 = 177$ г. Поскольку молярная масса глицерина $M = 92$ г/моль, число молей $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ в 1 кг воды равно $177/92 = 1,92$, что соответствует моляльности раствора $c_m = 1,92$ моль/кг H_2O . Со-

гласно следствию из закона Рауля: $\Delta T_{\text{кпп}} = K_s c_m = 0,516 \cdot 1,92 = 0,99$,
 $\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}} c_m = 1,86 \cdot 1,92 = 3,57$.

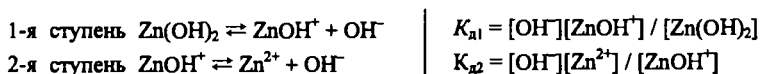
Искомые величины $T_{\text{зам}} = -3,57^\circ\text{C}$, $T_{\text{кпп}} \approx 101^\circ\text{C}$.

VII.7. Определите осмотическое давление раствора сахарозы при 0°C , если при 20°C осмотическое давление этого же раствора равно $1,066 \cdot 10^5$ Па.

Решение. Напомним, что осмотическое давление — это минимальное давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы остановить осмос. Согласно закону Вант-Гоффа, осмотическое давление (кПа): $\pi_{\text{осм}} = cRT$, где c — молярная концентрация раствора, моль/л; R — молярная газовая постоянная $8,31$ Дж/(моль \cdot К); T — температура, К. Поэтому сначала следует по уравнению Вант-Гоффа вычислить концентрацию данного раствора сахарозы, а затем опять же по уравнению Вант-Гоффа найти π , но уже при другой температуре: $c = \pi_1/(RT_1) = 106,6/(8,31 \cdot 273) = 0,047$ (моль/л); $\pi_2 = cRT_2 = 0,047 \cdot 8,31 \cdot 293 = 114,437$ кПа = 114437 Па.

VII.8. Запишите выражения для констант диссоциации слабого основания $\text{Zn}(\text{OH})_2$ по отдельным ступеням. По какой из ступеней диссоциация происходит сильнее?

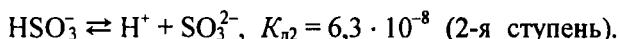
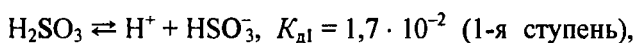
Решение. Молекулы многоосновных кислот и оснований диссоциируют ступенчато, и каждая равновесная стадия характеризуется своей константой равновесия — константой диссоциации:



В результате 1-й ступени отрицательная частица OH^- отщепляется от нейтральной молекулы $\text{Zn}(\text{OH})_2$, в результате 2-й ступени частица OH^- отщепляется уже от положительного иона ZnOH^+ , что, очевидно, требует гораздо большей затраты энергии. Поэтому количество ионов, образующихся по 2-й стадии будет значительно меньше, чем по 1-й, т.е. диссоциация протекает в меньшей степени. Этот качественный вывод подтверждается численными значениями соответствующих констант диссоциации (см. П. 10: $K_{\text{д1}} = 4,4 \cdot 10^{-5}$; $K_{\text{д2}} = 1,5 \cdot 10^{-9}$; $K_{\text{д1}} \gg K_{\text{д2}}$).

VII.9. Оцените степень диссоциации α в $0,005$ М и $0,05$ М растворах сернистой кислоты H_2SO_3 .

Решение. Для решения следует использовать закон разведения Оствальда (см. Введение) и значения констант диссоциации из П. 10. Сернистая кислота — слабый электролит, диссоциирует ступенчато:



Поскольку $K_2 < K_1$, то диссоциацией кислоты по 2-й ступени можно в 1-м приближении пренебречь и рассчитывать α для 1-й ступени диссоциации. С другой стороны, значение $K_{\text{д1}}$ относительно велико ($> 10^{-4}$), поэтому расчет α следует проводить по строгой формуле Оствальда: $K_{\text{д}} = \alpha^2 c_0 / (1 - \alpha)$. Для 0,005 М раствора

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{-K_{\text{д}} + \sqrt{K_{\text{д}}^2 + 4c_1 K_{\text{д}}}}{2c_1} = \\ &= \frac{-1,7 \cdot 10^{-2} + \sqrt{(1,7 \cdot 10^{-2})^2 + 4 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,7 \cdot 10^{-2}}}{2 \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = 0,81. \end{aligned}$$

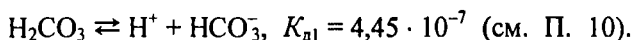
Расчет по приближенной формуле ($K_{\text{д}} \approx \alpha^2 c_0$) приводит к величине $\alpha > 1$, что не имеет смысла. Для 0,05 М раствора

$$\alpha_2 = \frac{-K_{\text{д}} + \sqrt{K_{\text{д}}^2 + 4c_2 K_{\text{д}}}}{2c_2} = 0,44.$$

Расчет по приближенной формуле дает $\alpha \approx 0,58$, что существенно отличается от рассчитанного выше. Нетрудно видеть, что с уменьшением концентрации слабого электролита α увеличивается. При бесконечном разбавлении раствора степень диссоциации стремится к единице: $\alpha_{\infty} = 1$.

VII.10. Рассчитайте pH 0,002 М раствора H_2CO_3 .

Решение. При расчетах pH растворов слабых электролитов можно с достаточной степенью точности использовать формулу $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ и, как следует из примеров VII.8 и VII.9, учитывать только 1-ю ступень диссоциации. Запишем 1-ю стадию диссоциации слабой угольной кислоты:



Равновесную концентрацию ионов H^+ можно рассчитать двумя способами: непосредственно из выражения для $K_{\text{д}}$ и через степень диссоциации α .

1. Если принять концентрацию диссоциированных молекул H_2CO_3 за c (моль/л), то, в соответствии с уравнением диссоциации, равновесные концентрации $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = c$, а равновесная концентрация недиссоциированных молекул $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ равна $(0,002 - c)$. Подставляя эти

значения в выражение для K_a , имеем: $K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{c}{(c)/(0,002 - c)} = 4,45 \cdot 10^{-7}$. Решая это уравнение относительно c , получаем: $c = [H^+] = 3 \cdot 10^{-5}$. Откуда $pH = -\lg[H^+] = 4,52$.

2. Поскольку $K_{a1} < 10^{-4}$ в данном случае можно рассчитать α по упрощенному выражению

$$\alpha = \sqrt{K_a / c_0} = \sqrt{4,45 \cdot 10^{-7} / 2 \cdot 10^{-3}} = 1,49 \cdot 10^{-2}.$$

В соответствии с уравнением диссоциации концентрация ионов H^+ равна концентрации HCO_3^- и концентрации диссоциированных по 1-й ступени молекул H_2CO_3 . Тогда, по определению: $\alpha = c/c_0 = [H^+]/c_0$, $[H^+] = \alpha c_0 = 1,49 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 2,98 \cdot 10^{-5} \approx 3 \cdot 10^{-5}$. Искомое значение $pH = -\lg 3 \cdot 10^{-5} = 4,52$. Оба способа приводят к одному и тому же значению pH , но 2-й позволяет избежать решения квадратного уравнения и получить дополнительную характеристику раствора — α .

VII.11. Рассчитайте, как изменится pH 0,005 М раствора NH_4OH при разбавлении его в 10 раз.

Решение. NH_4OH — слабое основание, диссоциирует обратимо: $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$. Из уравнения диссоциации видно, что для расчета pH следует рассчитать $[OH^-]$ — равновесную концентрацию OH^- -ионов, а затем воспользоваться соотношением $pH = pK_b - pOH = 14 - pOH$.

1. Найдем сначала pH 0,005 М раствора NH_4OH . $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$;

$$\alpha_1 = \sqrt{K_b / c_1} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} / 5 \cdot 10^{-2}} = 6 \cdot 10^{-2}; [OH^-] = \alpha c_1 = 3 \cdot 10^{-4};$$

$$pOH = -\lg 3 \cdot 10^{-4} = 3,52. \text{ Откуда } pH = 14 - 3,52 = 10,48.$$

2. Теперь рассчитаем pH раствора, разбавленного в 10 раз, $c_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

$$\alpha_2 = \sqrt{K_b / c_2} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} / (5 \cdot 10^{-4})} = 0,19.$$

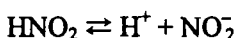
Полученное значение α немногим меньше 1, поэтому расчет корректнее проводить по полной формуле Оствальда:

$$\alpha_2 = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4c_2K_b}}{2c_2} = 0,17$$

$[OH^-] = \alpha_2 c_2 = 1,7 \cdot 10^{-1} \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 8,5 \cdot 10^{-5}$; $pOH = -\lg 8,5 \cdot 10^{-5} = 4,1$. Откуда $pH = 14 - 4,1 = 9,9$. Итак, значение pH уменьшилось с 10,48 до 9,9.

VII.12. Рассчитайте концентрацию азотистой кислоты HNO_2 в растворе с рН 2,7.

Решение. Эта задача — обратная рассмотренным выше. Азотистая кислота — слабый электролит, диссоциирует обратимо:



Из уравнения диссоциации видно, что при диссоциации одной молекулы кислоты возникает один катион H^+ и один анион NO_2^- . Так как по условию рН раствора равен 2,7, концентрация образовавшихся ионов составляет $[\text{H}^+] = [\text{NO}_2^-] = 10^{-2,7}$ моль/л, при этом концентрация диссоциированной кислоты также составляет $10^{-2,7}$ моль/л. Обозначив исходную концентрацию кислоты через x и учитывая, что в начальный момент продуктов диссоциации не было, находим, что при равновесии концентрация недиссоциированной кислоты $[\text{HNO}_2] = (x - 10^{-2,7})$ моль/л, $[\text{H}^+] = [\text{NO}_2^-] = 10^{-2,7}$ моль/л.

Запишем выражение для константы диссоциации азотистой кислоты:

$$K_{\text{дHNO}_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}.$$

Подставим в это выражение значение $K_{\text{д}}$ из П. 10 и равновесные концентрации реагентов: $4,6 \cdot 10^{-4} = 10^{-2,7} \cdot 10^{-2,7} / (x - 10^{-2,7})$; откуда $x = 0,00214$. Таким образом, концентрация HNO_2 в растворе равна 0,00214 моль/л.

VII.13. Рассчитайте рН 0,03 М раствора H_2SO_4 .

Решение. H_2SO_4 — сильная двухосновная кислота. Расчет рН растворов сильных кислот и оснований следует проводить по строгой формуле $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$, где $a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+}[\text{H}^+]$. Коэффициент активности γ_{H^+} является функцией ионной силы раствора I и может быть определен из П. 11 по правилу ионной силы, согласно которому коэффициенты активности ионов одинакового заряда в растворах с одинаковой ионной силой равны по величине.

Сильные электролиты в растворе или расплаве полностью распадаются на ионы, и уравнение диссоциации записывают как необратимый процесс: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. Согласно этому уравнению при полном распаде на ионы концентрация ионов SO_4^{2-} составит 0,03 моль/л, а концентрация ионов H^+ — в 2 раза больше, т.е. 0,06 моль/л. Ионная сила такого раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2}(0,06 \cdot 1^2 + 0,03 \cdot 2^2) = 0,09.$$

Коэффициент активности γ_{H^+} найдем из П. 11. В таблице имеются данные для γ_{H^+} при $I = 0,07$ и $I = 0,1$. Значение γ для $I = 0,09$ определя-

ется методом интерполяции, допуская линейную зависимость γ от I в данном интервале. Таким образом, для $I = 0,09$ $\gamma = 0,847$. Откуда $pH = -\lg a_{H^+} = -\lg 0,847 \cdot 0,06 = 1,3$.

VII.14. Рассчитайте, как изменится pH 0,05 М раствора КОН при введении в него 0,05 моль/л КСl.

Решение. При добавлении к раствору щелочи сильного электролита КСl молярная концентрация ионов OH^- не изменится. Однако возрастет ионная сила раствора, что приведет к уменьшению коэффициента активности ионов, снижению активности a_{OH^-} и, следовательно, к изменению pH.

1. Рассчитаем сначала pH раствора чистой щелочи. Согласно уравнению диссоциации $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$ концентрация ионов OH^- равна 0,05 моль/л. Ионная сила данного раствора: $I = \frac{1}{2}(0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,05$. В П. 11 для однозарядных ионов находим коэффициент активности $\gamma = 0,85$. Тогда $a_{OH^-} = \gamma_{OH^-} [OH^-] = 0,85 \cdot 0,05 = 0,043$ и $pOH = -\lg a_{OH^-} = -\lg 0,043 = 1,37$. $pH = 14 - 1,37 = 12,63$.

2. Теперь рассчитаем pH после добавления в раствор КОН соли КСl. Хлорид калия диссоциирует нацело: $KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$ и дает в раствор 0,05 моль/л ионов K^+ и столько же ионов Cl^- . Следовательно, ионная сила такого раствора с учетом всех видов ионов станет равной

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_{OH^-} z_{OH^-}^2 + c_{K^+} z_{K^+}^2 + c_{Cl^-} z_{Cl^-}^2) = 0,1.$$

При такой ионной силе $\gamma_{OH^-} = 0,8$ (см. П. 11), $pOH = -\lg 0,8 \cdot 0,05 = 1,4$. $pH = 14 - 1,4 = 12,6$. Таким образом, pH уменьшится с 12,63 до 12,6.

VII.15. Рассчитайте концентрацию основания $Ba(OH)_2$ в растворе с pH 11,3; коэффициент активности $\gamma_{OH^-} = 0,965$.

Решение. $Ba(OH)_2$ — щелочь, сильный электролит, диссоциирует полностью по уравнению $Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$.

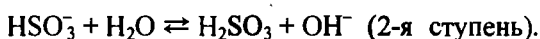
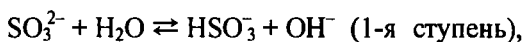
Определим сначала pOH раствора и активность ионов OH^- :

$$pOH = 14 - 11,3 = 2,7, \text{ откуда } a_{OH^-} = 10^{-2,7} \text{ моль/л.}$$

Из соотношения $a_{OH^-} = \gamma_{OH^-} [OH^-]$ находим концентрацию OH^- -ионов: $[OH^-] = 10^{-2,7} / 0,965 = 0,002$ моль/л. Рассчитаем теперь концентрацию щелочи. Поскольку каждая молекула $Ba(OH)_2$ при диссоциации дает два иона OH^- , то $c(Ba(OH)_2) = [OH^-] / 2 = 0,002 / 2 = 0,001$ моль/л.

VII.16. Рассчитайте константу гидролиза K_f сульфит-иона SO_3^{2-} по двум ступеням и сделайте вывод о возможности протекания гидролиза по 2-й ступени при комнатной температуре.

Решение. Сульфит-ион SO_3^{2-} — кислотный остаток слабой сернистой кислоты, поэтому он взаимодействует с молекулами воды с образованием этого слабого электролита. Многозарядные ионы гидролизуются ступенчато:

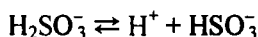


Из уравнения реакций следует, что в результате гидролиза образуются OH^- -ионы, и среда будет основная, $\text{pH} > 7$ (при условии, что катионы не гидролизуются). Константы гидролиза описывают гидролитическое равновесие соответствующих стадий и равны ионному произведению воды K_w , деленному на константу диссоциации K_d слабого электролита — продукта гидролиза (см. Введение).

Для 1-й ступени $K_{r1} = [\text{HSO}_3^-][\text{OH}^-]/[\text{SO}_3^{2-}] = K_w/K_{d,\text{HSO}_3^-}$,

для 2-й ступени $K_{r2} = [\text{H}_2\text{SO}_3][\text{OH}^-]/[\text{HSO}_3^-] = K_w/K_{d,\text{H}_2\text{SO}_3}$.

В данном случае $K_d \text{H}_2\text{SO}_3$ соответствует константе диссоциации H_2SO_3 по 1-й ступени K_{d1}



а K_{d,HS_3^-} равна константе диссоциации H_2SO_3 по 2-й ступени K_{d2}

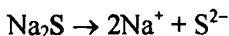


Из П. 10 $K_{d1} = 1,7 \cdot 10^{-2}$; $K_{d2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$. Для комнатной температуры $K_{r1} = 10^{-14}/(6,3 \cdot 10^{-8}) = 1,59 \cdot 10^{-7}$, $K_{r2} = 10^{-14}/(1,7 \cdot 10^{-2}) = 5,9 \cdot 10^{-13}$; $K_{r1} \gg K_{r2}$.

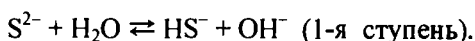
Таким образом, для расчета K_r по 1-й ступени следует взять константу диссоциации слабого электролита по последней ступени и наоборот. Малая величина K_{r2} свидетельствует о том, что гидролиз SO_3^{2-} по 2-й ступени практически не идет. Для сдвига равновесия в сторону усиления гидролиза (вправо) следует повышать температуру (эндотермическая реакция) и разбавлять раствор (увеличивать концентрацию H_2O).

VII.17. Оцените степень гидролиза β соли Na_2S по 1-й ступени в 0,1 М и 0,001 М водных растворах и сделайте вывод по полученным значениям.

Решение. Соль Na_2S , являясь сильным электролитом, полностью диссоциирует на ионы:



Следовательно, начальная (общая) концентрация c_0 сульфид-ионов равна в 0,1 М растворе — 0,1 моль/л и в 0,01 М растворе — 0,01 моль/л. Гидролизу подвергается ион S^{2-} :



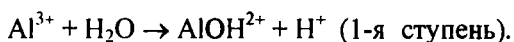
Из уравнения реакции следует, что в результате гидролиза образуются OH^- -ионы, среда основная, $pH > 7$. Вычислим константу гидролиза 1-й ступени по формуле: $K_r = K_b/K_{д,HS^-}$. Из П. 10 имеем $K_{дH_2S} = 1 \cdot 10^{-14}$ и $K_{r1} = 10^{-14}/10^{-14} = 1$. Поскольку полученное значение K_r относительно велико, расчет β следует проводить по строгой формуле: $K_r = c_0\beta^2/(1 - \beta)$. Для $c_0 = 0,1$ моль/л имеем: $0,1\beta^2/(1 - \beta) = 1$, откуда $\beta = 0,916$. Так как β , по определению, представляет собой отношение концентрации гидролизованных ионов к общей концентрации ионов, подвергающихся гидролизу (c_r/c_0), то большая часть сульфид-ионов гидролизована. Для $c_0 = 0,01$ моль/л имеем: $0,01 \cdot \beta^2/(1 - \beta) = 1$, откуда $\beta = 0,999$. Таким образом, степень гидролиза возрастает с разбавлением раствора, и в 0,01 М растворе сульфид-ионы гидролизованы практически полностью. (Расчет по приближенной формуле: $\beta \approx \sqrt{K_r / c_0}$ приводит к величине $\beta > 1$, что не имеет смысла.)

VII.18. Рассчитайте pH 0,5 М раствора $AlCl_3$, учитывая только 1-ю ступень гидролиза.

Решение. В растворе соль $AlCl_3$ полностью диссоциирует на ионы:



Гидролизу подвергается ион Al^{3+} :



Из уравнения реакции следует, что среда раствора кислая, $pH < 7$. Для расчета pH следует определить равновесную концентрацию ионов H^+ , образующихся по 1-й ступени (ионами H^+ , образующимися по 2-й и 3-й ступеням, по условию можно пренебречь). Поскольку ионный состав раствора гидролизующихся солей очень сложен, расчет pH проводят по приближенной формуле $pH = -\lg[H^+]$. Вычислим константу гидролиза по 1-й ступени:

$$K_{r1} = K_b/K_{д3,Al(OH)_3} = K_b/K_{дAlOH^{2+}} = 10^{-14}/(1,38 \cdot 10^{-9}) = 7,25 \cdot 10^{-6}.$$

Поскольку полученное значение K_r очень мало, оценим степень гидролиза β по приближенной формуле

$$\beta = \sqrt{K_r / c_0} = \sqrt{7,25 \cdot 10^{-6} / (5 \cdot 10^{-1})} = 3,81 \cdot 10^{-3}.$$

Полученная величина много меньше единицы, следовательно, расчет по приближенной формуле правомерен. В соответствии со стехиометрией реакции гидролиза: $[H^+] = [AlOH^{2+}] = \beta c_0 = 3,81 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 = 1,91 \cdot 10^{-3}$. Откуда $pH = -\lg[H^+] = -\lg 1,91 \cdot 10^{-3} = 2,72$.

VII.19. Рассчитайте концентрацию раствора $FeCl_3$, pH которого равен 3, учитывая только 1-ю ступень гидролиза.

Решение. Соль $FeCl_3$ полностью диссоциирует на ионы: $FeCl_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3Cl^-$. Обозначим через c_0 искомую концентрацию соли. В соответствии со стехиометрией реакции в результате диссоциации образуется c_0 ионов Fe^{3+} , которые подвергаются гидролизу: $Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$ (1-я ступень).

Обозначим через c равновесную концентрацию гидролизованных ионов $FeOH^{2+}$. Тогда $[FeOH^{2+}] = [H^+] = c$, а равновесная концентрация негидролизованных ионов $Fe^{3+} : [Fe^{3+}] = c_0 - c$. Так как, по условию, pH раствора равен трем, $[H^+] = c = 10^{-3}$ (моль/л). Запишем выражение для константы гидролиза по 1-й ступени: $K_{r1} = [FeOH^{2+}][H^+]/[Fe^{3+}] = cc/(c_0 - c) = 10^{-3} \cdot 10^{-3}/(c_0 - 10^{-3})$. С другой стороны, $K_{r1} = K_b/K_{д,FeOH^{2+}} = K_b/K_{д,Fe(OH)_3} = 10^{-14}/(1,35 \cdot 10^{-12}) = 7,4 \cdot 10^{-3}$. Приравнявая оба выражения и решая относительно c_0 , получаем $c_0(FeCl_3) = 1,14 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

VII.20. Рассчитайте концентрацию ионов Cu^{2+} в 0,05 М растворе $[Cu(NH_3)_4]SO_4$: а) в отсутствие избытка лиганда; б) при наличии избытка аммиака (1 моль/л).

Решение. а) Константа нестойкости комплексного иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ при полной диссоциации равна $2,14 \cdot 10^{-13}$ (П. 13). Обозначим через x концентрацию Cu^{2+} . Тогда в соответствии с уравнением суммарной диссоциации $[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$, равновесная концентрация аммиака $[NH_3]$ равна $4x$, а концентрация недиссоциированного комплексного иона равна $(0,05 - x)$. Поскольку значение K_n очень мало, величиной x по сравнению с 0,05 можно пренебречь. С учетом этого запишем выражение для K_n : $K_n = [Cu^{2+}][NH_3]^4/[Cu(NH_3)_4]^{2+} = x(4x)^4/0,05 = 2,14 \cdot 10^{-13}$. Откуда $x = [Cu^{2+}] = 5,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

б) Концентрацию ионов Cu^{2+} рассчитываем аналогично, только принимаем $[NH_3] = 1$ моль/л: $K_n = x \cdot 1/0,05 = 2,14 \cdot 10^{-13}$. Откуда $x = 1,07 \cdot 10^{-14}$ моль/л.

Таким образом, в молярном растворе аммиака концентрация свободных ионов меди будет более, чем на 10 порядков ниже, чем в воде.

VII.21. Рассчитайте произведение растворимости фторида бария $PF(BaF_2)$, если растворимость этого соединения в воде составляет 0,114г/100 г H_2O .

Решение. Выразим величину растворимости в [моль/л], принимая плотность очень разбавленного насыщенного раствора равной 1 г/см^3 и молярную массу $M(\text{BaF}_2) = 175 \text{ г/моль}$: $c_p = 0,114 \cdot 1000 / (175 \cdot 100) = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Из уравнения диссоциации соли определим молярную концентрацию ионов в насыщенном растворе, принимая полный распад на ионы сильного электролита: $\text{BaF}_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{F}^-$, откуда $[\text{Ba}^{2+}] = c_p$ и $[\text{F}^-] = 2c_p$. Поскольку растворимость соли очень мала и другие ионы в растворе отсутствуют, ионная сила такого раствора $I \rightarrow 0$, коэффициенты активности ионов $\gamma_i \rightarrow 1$ и активности ионов $a_i \approx c_i$. Тогда по определению

$$\text{ПР}(\text{BaF}_2) = (a_{\text{Ba}^{2+}})(a_{\text{F}^-})^2 = [\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2 = (c_p)(2c_p)^2 = 4c_p^3 = 1,1 \cdot 10^{-6},$$

что согласуется с табличной величиной ПР.

VII.22. Рассчитайте растворимость соединения CaF_2 в воде, если $\text{ПР}_{\text{CaF}_2} = 4,0 \cdot 10^{-11}$.

Решение. Учитывая малую величину ПР, можно в 1-м приближении при отсутствии других ионов в растворе считать активности ионов Ca^{2+} и F^- равными их концентрации: $a_{\text{Ca}^{2+}} \approx [\text{Ca}^{2+}]$ и $a_{\text{F}^-} \approx [\text{F}^-]$.

Из уравнения диссоциации сильного электролита: $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$ следует, что в насыщенном растворе $[\text{Ca}^{2+}] = c_p$ и $[\text{F}^-] = 2c_p$, где c_p — растворимость CaF_2 . Тогда по определению:

$$\text{ПР} = (a_{\text{Ca}^{2+}})(a_{\text{F}^-})^2 = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = (c_p)(2c_p)^2 = 4c_p^3 = 4,0 \cdot 10^{-11}.$$

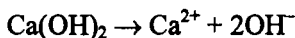
$$\text{Откуда } c_p = \sqrt[3]{\text{ПР}/4} = \sqrt[3]{4 \cdot 10^{-11} / 4} = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

VII.23. Определите, можно ли приготовить раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ концентрации $c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

Решение. Для ответа на подобный вопрос в общем случае для электролита A_nB_m следует определить произведение активностей ионов заданной концентрации по формуле $\text{ПА}_{\text{A}_n\text{B}_m} = a_{\text{A}^{n+}}^n \cdot a_{\text{B}^{m-}}^m$, а затем сравнить полученную величину со справочным значением ПР. Если $\text{ПА} > \text{ПР}_{\text{табл}}$, то раствор такой концентрации приготовить нельзя (избыток ионов окажется в твердой фазе). Если же рассчитанное $\text{ПА} < \text{ПР}_{\text{табл}}$, то заданное количество вещества можно растворить полностью.

$$\text{Из П. 12 имеем } \text{ПР}_{(\text{Ca}(\text{OH})_2)} = 6 \cdot 10^{-6}.$$

Определим молярную концентрацию ионов в заданном растворе из уравнения диссоциации:



$$[\text{Ca}^{2+}] = c_{(\text{Ca}(\text{OH})_2)} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; [\text{OH}^-] = 2c_{(\text{Ca}(\text{OH})_2)} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2}(c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot z_{\text{Ca}^{2+}}^2 + c_{\text{OH}^-} \cdot z_{\text{OH}^-}^2) = \frac{1}{2}(2 \cdot 10^{-3} \cdot 4 + 4 \cdot 10^{-3} \cdot 1) = 6 \cdot 10^{-3}.$$

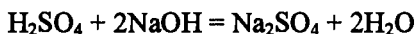
По правилу ионной силы определим коэффициенты активности ионов в таком растворе (см. П. 11). Для двухзарядных ионов имеем $\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = \gamma_{\text{M}^{2+}} \approx 0,65$; для однозарядных $\gamma_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{A}^-} \approx 0,94$. Найдем произведение активностей ионов для раствора требуемой концентрации:

$$\begin{aligned} \text{ПА} &= a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}] (\gamma_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-])^2 = \\ &= 0,65 \cdot 2 \cdot 10^{-3} (0,94 \cdot 4 \cdot 10^{-3})^2 = 1,84 \cdot 10^{-8}. \end{aligned}$$

Полученная величина ПА существенно меньше табличного значения ПР, следовательно, вещество растворится полностью и раствор $2 \cdot 10^{-3} \text{ М Ca}(\text{OH})_2$ можно приготовить.

VII.24. Рассчитайте pH раствора, полученного при сливании 50 мл 0,05 М раствора серной кислоты и 50 мл 0,08 М раствора гидроксида натрия.

Решение. При сливании произойдет реакция нейтрализации



В 50 мл 0,05 М раствора H_2SO_4 содержится $50 \cdot 0,05/1000 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль H_2SO_4 . В 50 мл 0,08 М раствора NaOH содержится $50 \cdot 0,08/1000 = 4,0 \cdot 10^{-3}$ моль NaOH . Поскольку кислота и щелочь реагируют в молярном соотношении 1 : 2, то в растворе после реакции останется $2,5 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-3} = 0,5 \cdot 10^{-3}$ моль кислоты. Принимаем, что объем конечного раствора равен сумме сливаемых растворов, т.е. 100 мл. Тогда концентрация кислоты в конечном растворе составит $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. pH такого раствора, рассчитанный в соответствии с примером VII.13, равен 2,01.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

7.1. Какова молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) 0,01 М раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$?

7.2. Чему равна молярная концентрация 0,04 н. раствора FeCl_2 ?

7.3. Сколько граммов FeCl_3 содержится в 300 мл 0,03 н. раствора?

7.4. Сколько граммов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ нужно взять для приготовления 2 л 0,05 М раствора? Какова молярная концентрация эквивалента такого раствора?

7.5. В каком объеме 0,1 М водного раствора Na_2CO_3 содержится 5,3 г соды?

7.6. В каком объеме 0,06 н. раствора FeCl_3 содержится 81,1 г хлорида железа (III)?

7.7. К 600 г раствора NaOH с массовой долей 15% прибавили 0,5 л воды. Какова массовая доля NaOH в новом растворе?

7.8. Сколько граммов воды содержится в 100 мл насыщенного раствора соли с массовой долей 16% и $\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$?

7.9. К 900 мл воды прибавили 100 мл раствора серной кислоты с массовой долей вещества 60% ($\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$). Какова массовая доля H_2SO_4 в полученном растворе?

7.10. Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и молярную долю вещества в водном растворе с массовой долей сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 25%. Плотность раствора $\rho = 1,26 \text{ г/см}^3$.

7.11. Какой объем 2 М HCl потребуется для нейтрализации 14 г KOH , содержащихся в 1 л раствора? Чему равна молярная концентрация эквивалента такого раствора щелочи?

7.12. Какова массовая доля и молярная доля H_3PO_4 в растворе, который содержит 100 г H_3PO_4 в 100 молях воды?

7.13. Рассчитайте молярную концентрацию, молярность, молярную долю вещества и титр раствора ортофосфорной кислоты H_3PO_4 с массовой долей вещества 30% и плотностью $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$.

7.14. Сколько молей воды и хлористого аммония NH_4Cl нужно взять для приготовления 200 мл раствора с массовой долей соли 25% и плотностью $1,07 \text{ г/см}^3$.

7.15. Сколько молей HNO_3 содержится в 250 мл раствора с массовой долей кислоты 30% и $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$?

7.16. В 500 мл раствора содержится 7,1 г сульфата натрия Na_2SO_4 . Найдите молярную и массовую (в г/л) концентрацию ионов Na^+ и SO_4^{2-} в таком растворе.

7.17. Чему равны количество молей и масса ионов Al^{3+} и SO_4^{2-} в 200 мл 0,12 н. раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$?

7.18. Определите массовую долю раствора, полученного при смешивании 100 мл раствора H_2SO_4 с массовой долей 40% ($\rho = 1,303 \text{ г/см}^3$) и 500 мл 0,5 М раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$).

7.19. Растворимость NH_4Cl при 90°C равна 70 г/100 г H_2O , а при 50°C – 50 г/100 г H_2O . Какова масса выпавшего осадка при охлажде-

нии 1 кг насыщенного при 90°C раствора до 50°C? Чему равна моляльность насыщенного при 50°C раствора?

7.20. Для получения насыщенного при 100°C раствора NaNO_3 , было взято 500 мл воды ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$). Полученный раствор охлажден до 20°C. Рассчитайте массу выпавшего осадка, если растворимость соли при указанных температурах равна соответственно 176 и 88 г/100 г H_2O . Чему равна молярная доля вещества в охлажденном растворе?

7.21. Сколько граммов Na_2SO_4 и мл H_2O следует взять для приготовления насыщенного при 20°C (16 % $\rho = 1,141 \text{ г/см}^3$) раствора объемом 1,5 л? Чему равна растворимость c_p (моль/л) Na_2SO_4 при этой температуре?

7.22. При 293 К и $p = 101 \text{ кПа}$ растворимость H_2S в воде равна 2,58 ($\text{м}^3/\text{м}^3 \text{H}_2\text{O}$). Рассчитайте массовую долю H_2S в таком растворе.

7.23. Насколько понизится массовая доля SO_2 в насыщенном водном растворе при повышении температуры от 0° до 20°C, если растворимость диоксида серы при этих температурах составляет 79,8 и 39,4 ($\text{м}^3/\text{м}^3 \text{H}_2\text{O}$), соответственно?

7.24. а) Растворимость азота в воде при 273 К и 101,3 кПа составляет 0,0239 л/л H_2O . Чему равна масса N_2 в 20 л воды при этой температуре и давлении азота 1519 кПа?

б) Насколько уменьшится содержание азота в указанном выше объеме воды при давлении 1519 кПа, если повысить температуру на 40°? Растворимость N_2 в воде при 373 К равна 0,0118 л/л H_2O .

7.25. Растворимость кислорода (в $\text{м}^3/\text{м}^3 \text{H}_2\text{O}$) составляет 0,049 — при 273 К, 0,031 — при 293 К и 0,016 — при 313 К. Объясните наблюдаемую закономерность с позиций термодинамики растворения.

7.26. Растворимость газов ($\text{м}^3/\text{м}^3 \text{H}_2\text{O}$) при 293 К и $p = 101,3 \text{ кПа}$ составляет для N_2 — 0,017, для O_2 — 0,031, для HCl — 442. Выскажите предположения по факту очень высокой растворимости хлороводорода.

7.27. Растворимость газов ($\text{м}^3/\text{м}^3 \text{H}_2\text{O}$) при 273 К и $p = 101,3 \text{ кПа}$ составляет: для H_2 — 0,022; для H_2S — 4,67; для NH_3 — 1300. Объясните наблюдаемую закономерность.

7.28. Растворимость аммиака в воде при 293 К и 101,3 кПа составляет 710 ($\text{м}^3/\text{м}^3$ воды). Сколько граммов аммиака может раствориться в 5 л воды при таких условиях?

7.29. Растворимость кислорода в воде при 293 К и $p = 101,3 \text{ кПа}$ составляет 0,031 ($\text{м}^3/\text{м}^3$). При каком давлении растворимость кислорода в воде: а) возрастет в два раза; б) уменьшится в пять раз?

7.30. Объясните неограниченную растворимость толуола в бензоле, неограниченную растворимость воды в этиловом спирте и ограниченную растворимость воды в бензоле.

7.31. Объясните неограниченную растворимость воды в серной кислоте и ограниченную — в керосине.

7.32. При 20°C осмотическое давление $\pi_{\text{осм}}$ водного раствора некоторого электролита равно $4,38 \cdot 10^5$ Па. Чему будет равно $\pi_{\text{осм}}$, если раствор разбавить в три раза, а температуру повысить до 40°C ?

7.33. Осмотическое давление раствора, в 250 мл которого содержится 2,3 г растворенного неэлектролита, при 27°C равно 249 кПа. Вычислите молярную массу растворенного вещества.

7.34. Чему равна масса этилового спирта, содержащегося в 1 л раствора, если этот раствор при 20°C изотоничен раствору анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, в 4 л которого содержится 18,6 г анилина?

7.35. Как изменится осмотическое давление раствора неэлектролита концентрации 0,5 моль/л при его нагревании от 25°C до 75°C ?

7.36. Будут ли изотоничны водные растворы глюкозы и этилового спирта, если их массовые доли составляют 15% для глюкозы и 5% для спирта?

7.37. Какова масса растворенного в 1,5 л раствора анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, если осмотическое давление такого раствора при 17°C равно 193 кПа?

7.38. Рассчитайте $\pi_{\text{осм}}$ при 20°C растворов: а) сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$; б) глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; в) этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, содержащих по 72 г соответствующего вещества в 1 л раствора. В каком случае осмотическое давление будет наибольшим?

7.39. Найдите молярную массу неэлектролита, если при растворении 28 г вещества при 27°C осмотическое давление составило 700 кПа.

7.40. При 315 К давление насыщенного пара над водой равно 82 кПа. Насколько понизится давление насыщенного водяного пара при указанной температуре, если в 540 г воды растворить 36 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$? Чему равно осмотическое давление такого раствора, если $\rho = 1,01$ г/см³?

7.41. Приведите известные вам формулы математического выражения закона Рауля. Какие следствия вытекают из этого закона?

7.42. Как графически показать, что $T_{\text{кип}}$ раствора нелетучего вещества выше, чем $T_{\text{кип}}$ чистого растворителя, и, наоборот, $T_{\text{зам}}$ раствора ниже, чем $T_{\text{зам}}$ чистого растворителя?

7.43. Какую массу фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ следует растворить в 370 г диэтилового эфира при некоторой температуре, чтобы понизить давление насыщенных паров растворителя с 90 кПа до 75 кПа?

7.44. При какой температуре должны замерзнуть и кипеть водные растворы: а) хлорида натрия; б) хлорида бария; в) сульфата алюминия, если их моляльность равна 1 моль/кг H_2O и диссоциация на ионы полная? ($K_3 = 0,516$, $K_4 = 1,86$)?

7.45. Насколько повысится $T_{\text{кип}}$ и понизится $T_{\text{зам}}$ раствора по сравнению с чистой водой, если в 100 г воды растворить 60 г сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$?

7.46. Какую массу глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ нужно растворить в 500 г H_2O , чтобы повысить $T_{\text{кип}}$ на 1,5 К?

7.47. Чему равна молярная масса растворенного в 500 г бензола неэлектролита массой 76,1 г, если $T_{\text{зам}}$ понизилась с $5,4^\circ\text{C}$ до $0,3^\circ\text{C}$? ($K_{\text{к,бенз}} = 5,1$)?

7.48. Какое вещество — камфару ($M = 152,2$ г/моль) или нафталин C_{10}H_8 — растворили в бензоле, если внесение 39 г этого вещества в 1000 г бензола привело к снижению $T_{\text{зам}}$ на 1,3 К?

7.49. В каком объемном соотношении следует смешать воду и этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ($\rho = 1,116$ г/см³) для приготовления антифриза с $T_{\text{зам}} \approx -25^\circ\text{C}$?

7.50. В радиатор объемом 10 л поместили равные объемы воды и метилового спирта CH_3OH ($\rho = 0,8$ г/см³). Чему равна $T_{\text{зам}}$ полученного раствора?

7.51. Вычислите степень диссоциации NH_4OH в 0,05 М и 0,5 М растворах при 298 К. Сформулируйте определение степени диссоциации и ее зависимость от концентрации электролита.

7.52. Вычислите рН 0,01 М LiOH и 0,01 М NH_4OH . Объясните различие в значениях рН для этих растворов.

7.53. Вычислите рН 0,05 М раствора HNO_3 и 0,05 М раствора CH_3COOH . Объясните различие в значениях.

7.54. Определите активности ионов H^+ и OH^- в некотором растворе, если при 295 К его рН 4,6.

7.55. Рассчитайте ионную силу и активности всех ионов в растворах следующего состава: 1) 0,002 М H_2SO_4 + 0,001 М K_2SO_4 ; 2) 0,001 М $\text{Ba}(\text{OH})_2$ + 0,001 М BaCl_2 .

7.56. Определите массу едкого натра, растворенного в 200 мл раствора NaOH , если рН этого раствора равен 12 ($\gamma \approx 1$).

7.57. Найдите массу $\text{Ba}(\text{OH})_2$, содержащегося в 500 мл водного раствора, если рН этого раствора равен 13 ($\gamma \approx 1$).

7.58. Рассчитайте ионную силу и активность иона H^+ в растворах следующего состава: 1) 0,005 М HCl + 0,001 М CaCl_2 ; 2) 0,005 М $\text{Sr}(\text{OH})_2$ + 0,01 М NaCl .

7.59. Напишите уравнения ступенчатой диссоциации $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и H_3BO_3 и выражения для констант диссоциации по каждой из ступеней.

7.60. Найдите молярную концентрацию раствора электролита, если степень его диссоциации в этом растворе равна: а) HF — 0,15; б) NH_4OH — 0,1; в) HCOOH — 0,05.

7.61. При какой молярной концентрации H_2SO_3 недиссоциированными остаются: а) 50 % молекул кислоты; б) 80% молекул?

7.62. В 0,05 М растворе HCN степень диссоциации равна $1,26 \cdot 10^{-4}$. При какой концентрации раствора она увеличится в пять раз?

7.63. Чему равны $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ в 0,01 М растворах: а) CH_3COOH ; б) HOBr ; в) NH_4OH ?

7.64. Найдите равновесные концентрации продуктов диссоциации по 1-й и 2-й ступеням в 0,01 М растворе угольной кислоты H_2CO_3 .

7.65. В 0,06 М растворе слабого бинарного электролита осталось недиссоциированных 0,055 моль/л молекул. Рассчитайте α в таком растворе.

7.66. Как изменится pH 0,03 М раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при разбавлении его в 10 раз?

7.67. Рассчитайте, как изменится pH 0,001 М раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при добавлении в него 0,04 моль/л BaCl_2 ?

7.68. Напишите уравнения гидролиза солей NaNO_2 , K_2CO_3 , FeSO_4 , ZnCl_2 (по всем возможным ступеням). Укажите реакцию среды растворов этих солей.

7.69. Напишите выражения для констант гидролиза солей KNO_2 , Na_2CO_3 , ZnSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ по 1-й и 2-й ступеням. Рассчитайте соответствующие значения K_r этих солей. Сделайте вывод по полученным величинам.

7.70. Константа диссоциации бромноватистой кислоты HOBr $K_d = 2,1 \cdot 10^{-9}$. Рассчитайте степень гидролиза β гипобромита калия KOBg при следующих концентрациях водного раствора: а) 10^{-4} М; б) 10^{-3} М; в) 10^{-2} М. По полученным данным сделайте вывод о зависимости β от концентрации раствора электролита.

7.71. Напишите уравнения гидролиза солей Na_3BO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 по 1-й ступени. Какая из солей гидролизуеться в большей степени?

7.72. Рассчитайте константы гидролиза соли K_3PO_4 по всем возможным ступеням. Объясните, почему величины K_r уменьшаются от первой ступени к последней.

7.73. Какие из солей будут иметь одинаковые значения pH в растворах одной и той же концентрации: а) NH_4Cl , NaCl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; б) KNO_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 ?

7.74. Лакмус изменяет окраску в интервале pH от 5 до 8,3. Какова будет окраска 0,001 М раствора ацетата калия CH_3COOK при комнат-

ной температуре (красная — кислая среда, фиолетовая — нейтральная, синяя — основная)?

7.75. Рассчитайте степень гидролиза и pH 10^{-3} М раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

7.76. При нагревании раствора гидролизующейся соли его pH увеличился с 10,5 до 11. Во сколько раз изменяется степень гидролиза и константа гидролиза соли?

7.77. Оцените степень гидролиза соли K_2SiO_3 по 1-й ступени в 0,1 М и 0,001 М водных растворах и сделайте вывод по полученным значениям.

7.78. Рассчитайте концентрацию раствора AlCl_3 , pH которого равен 3,5, учитывая только 1-ю ступень гидролиза.

7.79. Как качественно можно определить реакцию среды в растворах солей NH_4F , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$?

7.80. Во сколько раз степень гидролиза K_2S больше степени гидролиза K_2SO_3 в растворах одинаковой концентрации?

7.81. Чему равна молярная концентрация гидролизированных и негидролизированных ионов в 0,01 М растворе: а) NaCN , б) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$?

7.82. Рассчитайте концентрацию водного раствора соли KCN , если его pH 10.

7.83. Рассчитайте K_f соли K_2S по 1-й ступени, если известно, что 0,05 М раствор этой соли имеет pH 12,68.

7.84. Расположите без расчета соединения в порядке возрастания pH их растворов одной и той же концентрации: Na_2CO_3 , NaOH , NaHCO_3 , NaCl , NH_4Cl . Ответ поясните.

7.85. Рассчитайте значения K_f и β растворов солей: а) NH_4F , б) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, в) $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2$.

7.86. Рассчитайте pH 0,02 М растворов $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и NH_4CN .

7.87. Объясните, почему прозрачный концентрированный раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ мутнеет при разбавлении и нагревании.

7.88. Рассчитайте константу устойчивости K_u иона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, если $K_H = 1,8 \cdot 10^{-14}$.

7.89. Рассчитайте концентрацию ионов комплексообразователя в 0,1 М растворе $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ в отсутствие других электролитов.

7.90. Вычислите концентрации ионов Cl^- , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, Co^{2+} и молекул NH_3 в 0,01 М растворе комплексной соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ в отсутствие избытка лиганда ($K_H = 7,8 \cdot 10^{-6}$).

7.91. Какой из комплексных ионов устойчивее: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$?

7.92. Определите возможность реакции замещения лигандов: 1) $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{CN}^-$; 2) $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Br}^-$; 3) $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Cl}^-$; 4) $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{I}^-$.

7.93. Определите, выпадет ли осадок при сливании растворов одинаковых объемов: 1) 0,01 М KI и 0,01 М $K[Ag(CN)_2]$; 2) 0,01 М KCl и 0,01 М $[Ag(NH_3)_2]NO_3$; 3) 0,01 М KCl и 0,01 М $K[Ag(CN)_2]$.

7.94. Чем можно объяснить, что растворимые сульфиды (K_2S , Na_2S) разрушают все комплексы серебра даже в присутствии избытка лигандов?

7.95. Определите концентрацию ионов Fe^{2+} в растворе 0,1 М $[Fe(CN)_6]^{4-}$ + 0,1 М CN^- .

7.96. Можно ли приготовить раствор $BaCO_3$ концентрации: 1) 10^{-4} М; 2) 10^{-3} М?

7.97. Чему равна растворимость соли Ag_2SO_4 в моль/л, если $PR_{Ag_2SO_4} = 7,7 \cdot 10^{-5}$?

7.98. В каком объеме воды можно растворить 1 г соли $BaCO_3$?

7.99. Растворимость (в моль/л) какой соли больше: Ag_2CrO_4 или $AgBr$?

7.100. Растворимость (в моль/л) какой соли больше: CaF_2 или $AgCl$?

7.101. Можно ли приготовить раствор $CaSO_4$ концентрации 10^{-3} моль/л?

7.102. Выпадет ли осадок при сливании 300 мл 0,001 М раствора $Sr(NO_3)_2$ и 600 мл 0,0001 М раствора Na_2SO_4 ?

7.103. В каком объеме воды можно растворить 0,1 г сульфида меди?

7.104. Вычислите растворимость (в моль/л) карбоната кальция $CaCO_3$: а) в воде; б) в 0,005 М растворе $CaCl_2$.

ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ

7.105. Сколько граммов кристаллогидрата $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ нужно взять для приготовления 600 мл раствора с массовой долей Na_2SO_4 , равной 10%?

7.106. В каких массовых соотношениях надо смешать два раствора с массовой долей растворенного вещества 5% и 30%, чтобы получить раствор с массовой долей 15%?

7.107. При 273 К и давлении 101,3 кПа растворимость HCl в воде составляет $507 (м^3/м^3 H_2O)$. Под каким давлением следует растворять хлористый водород, чтобы его массовая доля в растворе составила а) 10%; б) 20%?

7.108. Рассчитайте pH раствора, полученного при сливании 500 мл раствора, содержащего 10 г LiOH, и 500 мл раствора, содержащего 10 г HNO_3 . (Изменением объема при смешивании пренебречь.)

7.109. В каком соотношении следует смешать два раствора КОН, концентрации которых равны 10^{-1} и 10^{-4} моль/л, чтобы получить раствор с рН 12?

7.110. Какой объем раствора NaOH, рН которого равен 11, следует добавить к 100 мл раствора HNO_3 с рН 2, чтобы получить раствор с рН 3?

7.111. Ионное произведение воды K_w при 298 К равно 10^{-14} , а при температуре кипения увеличивается до 10^{-12} . Рассчитайте разность значений рН при 25° и 100°С для 10^{-4} М раствора H_2CO_3 .

7.112. Растворы двух разных кислот имеют одинаковые объемы и одинаковые значения рН. В каком случае для титрования этих растворов понадобятся равные объемы раствора КОН с $c_{\text{эк}} = 0,1$ моль/л, а в каком случае — неравные?

7.113. Рассчитайте рН растворов, полученных при сливании: 1) 20 мл 0,01 М H_2SO_4 и 10 мл 0,05 М LiOH; 2) 50 мл 0,05 н. HCl и 40 мл 0,1 н. КОН. (Изменением объемов при смешивании пренебречь.)

7.114. Смешали 80 мл 0,01 М раствора уксусной кислоты и 20 мл 0,05 М раствора соляной кислоты. Рассчитайте степень диссоциации CH_3COOH в полученном растворе.

7.115. Рассчитайте рН раствора, содержащего одновременно 0,05 моль/л NH_4OH и 0,1 моль/л NH_4Cl .

7.116. Как изменится рН и степень диссоциации хлорноватистой кислоты HOCl в растворе концентрации 0,01 моль/л, если в такой раствор ввести гипохлорит натрия NaOCl в концентрации 0,1 моль/л?

7.117. Константы диссоциации уксусной и муравьиной кислот равны соответственно $1,8 \cdot 10^{-5}$ и $1,8 \cdot 10^{-4}$. При какой молярной концентрации раствор уксусной кислоты имеет такое же значение рН, как и 0,01 М раствор муравьиной кислоты.

7.118. Рассчитайте рН насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (принимая полную диссоциацию вещества на ионы) и стандартную энергию Гиббса реакции растворения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде.

7.119. Раствор, содержащий в 1 л 0,125 г селенида натрия Na_2Se , имеет рН 10,8. Рассчитайте по этим данным константу гидролиза этой соли по 1-й ступени и константу диссоциации селеноводорода H_2Se по 2-й ступени.

7.120. Рассчитайте, при каком рН из 10^{-3} М раствора FeCl_2 начнется выпадение осадка FeS при насыщении этого раствора сероводородом, если растворимость сероводорода при 293 К составляет $2,58 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ H}_2\text{O}$?

7.121. Можно ли осадить сероводородом ион Fe^{2+} из его раствора концентрации 0,01 моль/л при рН 2,5? Будет ли выделяться осадок при увеличении рН до 5?

7.122. К 500 мл насыщенного водного раствора BaSO_4 прибавили 100 мл 0,01 М раствора BaCl_2 . Сколько граммов осадка должно образоваться?

МНОВОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Из четырех веществ вашего варианта (см. столбцы 1—4) выберите сильные и слабые электролиты и составьте уравнение диссоциации их в водном растворе.

2. В столбце 1а даны значения молярных концентраций для растворов электролитов из столбца 1. Зная молярную концентрацию своего раствора, определите молярную концентрацию эквивалента, моляльность, молярную долю, массовую долю вещества и титр раствора, принимая его плотность равной 1 г/см^3 .

3. Рассчитайте рН растворов электролитов из столбцов 1 и 2 для соответствующих концентраций, данных в столбцах 1а и 2а. Для раствора сильного электролита определите ионную силу раствора и активность катионов и анионов. Для раствора слабого электролита рассчитайте степень диссоциации по строгой и приближенной формулам Оствальда и сделайте вывод по полученным значениям. Напишите выражение для констант диссоциации слабого электролита по всем возможным ступеням.

4. В столбце 3 приведены малорастворимые электролиты. Напишите выражение для ПР малорастворимого электролита вашего варианта. Определите, можно ли приготовить раствор этого электролита молярной концентрации, указанной в столбце 3а. Оцените, в каком объеме воды можно растворить 0,5 г данного малорастворимого вещества.

5. Напишите уравнение гидролиза соли, данной в столбце 4, по всем возможным ступеням и выражение для констант гидролиза по этим ступеням. Оцените (при наличии необходимых табличных данных) значения констант гидролиза для отдельных стадий. Сделайте вывод по полученным значениям.

6. Рассчитайте рН раствора соли из столбца 4, для концентрации, указанной в столбце 4а, учитывая только 1-ю ступень гидролиза. Укажите реакцию среды раствора. Определите, как будет изменяться рН раствора при нагревании и почему?

Таблица вариантов

Номер варианта	Наименование вещества				Концентрация вещества			
	1	2	3	4	1а	2а	3а	4а
1	CsOH	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	SrSO_4	Na_2SO_3	0,002	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	0,03
2	HBr	HOBr	AgI	Na_3BO_3	0,002	0,04	$5 \cdot 10^{-5}$	0,02

Номер варианта	Наименование вещества				Концентрация вещества			
	1	2	3	4	1а	2а	3а	4а
3	Sr(OH) ₂	H ₃ BO ₃	MnS	K ₂ S	0,003	0,002	5 · 10 ⁻⁵	0,04
4	RbOH	CH ₃ COOH	PbI ₂	Pb(NO ₃) ₂	0,004	0,08	5 · 10 ⁻⁵	0,06
5	Ca(OH) ₂	HCOOH	PbCl ₂	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,001	0,06	5 · 10 ⁻⁶	0,02
6	H ₂ SO ₄	NH ₄ OH	BaCrO ₄	NaNO ₂	0,008	0,08	5 · 10 ⁻⁶	0,03
7	LiOH	H ₃ PO ₄	Ca ₃ (PO ₄) ₂	HCOOLi	0,005	0,02	5 · 10 ⁻⁶	0,009
8	HI	H ₂ SO ₃	CaCO ₃	Na ₂ SiO ₃	0,003	0,01	5 · 10 ⁻⁶	0,07
9	Ba(OH) ₂	HCN	CaSO ₄	K ₂ SO ₃	0,008	0,005	5 · 10 ⁻³	0,08
10	HClO ₄	NH ₄ OH	MgCO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,005	0,07	5 · 10 ⁻³	0,05
11	HCl	H ₂ Se	Ag ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	0,002	0,002	5 · 10 ⁻³	0,04
12	NaOH	H ₂ SiO ₃	BaSO ₄	FeCl ₂	0,004	0,008	1 · 10 ⁻⁵	0,03
13	KOH	HNO ₂	Ag ₂ CrO ₄	Ba(NO ₂) ₂	0,006	0,02	1 · 10 ⁻⁶	0,05
14	HNO ₃	HAIO ₂	FeS	KNO ₂	0,002	0,007	1 · 10 ⁻⁵	0,02
15	HClO ₄	HOCl	NiS	Ca(NO ₂) ₂	0,03	0,009	1 · 10 ⁻⁶	0,02
16	LiOH	H ₂ CO ₃	Ag ₃ PO ₄	Na ₂ S	0,04	0,02	1 · 10 ⁻⁶	0,03
17	Sr(OH) ₂	H ₂ SeO ₃	ZnS	AlCl ₃	0,005	0,007	1 · 10 ⁻⁶	0,04
18	HI	HF	CaF ₂	K ₂ CO ₃	0,03	0,04	1 · 10 ⁻⁵	0,05
19	KOH	H ₂ S	BaCO ₃	NH ₄ Cl	0,07	0,01	1 · 10 ⁻⁶	0,06
20	Ba(OH) ₂	H ₃ PO ₄	PbSO ₄	CrCl ₃	0,007	0,06	1 · 10 ⁻⁴	0,08
21	CsOH	H ₂ SO ₃	Ag ₂ SO ₄	ZnCl ₂	0,005	0,06	1 · 10 ⁻⁴	0,03
22	Ca(OH) ₂	HCN	Ag ₂ S	NiSO ₄	0,002	0,006	1 · 10 ⁻⁴	0,09
23	H ₂ SO ₄	HAIO ₂	CdS	NaCl	0,006	0,008	2 · 10 ⁻⁴	0,08
24	HBr	HNO ₂	PbCO ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,02	0,07	2 · 10 ⁻⁴	0,05
25	RbOH	HF	AgCl	(NH ₄)SO ₄	0,007	0,02	2 · 10 ⁻⁴	0,009
26	NaOH	HOCl	SrSO ₄	Na ₂ SO ₃	0,009	0,007	2 · 10 ⁻³	0,005
27	LiOH	H ₃ BO ₃	AgI	CuSO ₄	0,006	0,02	7 · 10 ⁻³	0,09
28	HCl	H ₂ TeO ₃	Ca ₃ (PO ₄) ₂	K ₂ Se	0,002	0,003	7 · 10 ⁻⁴	0,008
29	HClO ₄	H ₂ Te	AgBr	Na ₂ Te	0,007	0,006	4 · 10 ⁻⁴	0,06
30	HNO ₃	NH ₄ OH	PbCl ₂	KCN	0,04	0,009	5 · 10 ⁻⁴	0,07

8. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Законы Фарадея. Для расчетов используют объединенное уравнение законов Фарадея:

$$m_j = M_j Q/F, \quad (8.1)$$

где m_j — масса превращенного вещества j , г; M_j — масса моль эквивалента вещества j , г/моль; Q — количество прошедшего через систему электричества, Кл ($A \cdot c$); F — постоянная Фарадея, равная 96484 или округленно 96500 Кл ($26,8 A \cdot ч$)/(моль \cdot экв). При протекании на электроде нескольких реакций на превращение j вещества тратится определенная доля количества электричества Q_j , называемая выходом вещества j по току, и определяемая из выражения:

$$Q_j = \frac{Q_j}{Q}, \quad (8.2)$$

где Q_j — количество электричества, израсходованное на превращение j вещества.

Электродные потенциалы. Величина равновесного электродного потенциала E для различных электрохимических систем рассчитывается по уравнению Нернста. Для металлического электрода ($M^{n+} + n\bar{e} \rightleftharpoons M$) оно имеет вид:

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + (RT/nF) \ln \alpha_{M^{n+}}, \quad (8.3)$$

где $E_{M^{n+}/M}^0$ — стандартный электродный потенциал, В (П. 14); R — молярная газовая постоянная (П. 1); n — число моль эквивалентов в моль вещества; $\alpha_{M^{n+}}$ — активность ионов M^{n+} , моль/л.

* Под логарифмом в уравнении Нернста должен быть знаменатель ($a = 1$ моль/л). Так как $\ln 1 = 0$, то здесь и далее знаменатель опускается.

Для водородного электрода ($2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$) уравнение Нернста имеет вид:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = (RT/2F) \ln(\bar{p}_{\text{H}^+}^2 / \bar{p}_{\text{H}_2}), \quad (8.4)$$

где \bar{p}_{H_2} — относительное парциальное давление водорода ($\bar{p}_j = p_j \text{ Па} / 10^5 \cdot \text{Па}$). (В соответствии с этим выражением относительное давление безразмерно, поэтому отсутствие единицы измерения у параметра, обозначаемого буквой \bar{p} в данной главе будет означать, что давление относительное.)

С учетом того, что $\lg \alpha_{\text{H}^+} = -\text{pH}$, после подстановки постоянных для температуры 298 К, уравнение (8.4) принимает вид:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0295 \lg \bar{p}_{\text{H}_2} - 0,059 \text{pH}. \quad (8.5)$$

Для кислородного электрода ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$) уравнение Нернста имеет вид:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + (RT/4F) \ln(\bar{p}_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4) / a_{\text{H}_2\text{O}}^2. \quad (8.6)$$

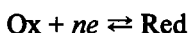
После подстановки постоянных для температуры 298 К, уравнение (8.6) принимает вид:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 + 0,0147 \lg \bar{p}_{\text{O}_2} - 0,059 \text{pH}. \quad (8.7)$$

Для хлорного электрода ($\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$) уравнение Нернста имеет вид:

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,36 + 0,0295 \lg \bar{p}_{\text{Cl}_2} / \alpha_{\text{Cl}^-}^2. \quad (8.8)$$

Равновесие на простом редокси-электроде записывается уравнением:



где Ox — окисленная форма вещества; Red — восстановленная форма вещества.

Уравнение Нернста для расчета потенциала редокси-электрода имеет вид

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (8.9)$$

где $E_{\text{Ox/Red}}^0$ — стандартный потенциал (П. 15).

Сложный редокси-электрод можно представить в виде сочетания двух редокс-процессов, при этом окислительно-восстановительная реакция протекает в направлении, в котором разность потенциалов редокс-процессов положительна, т. е. ЭДС > 0. Если в редокс-процессах

участвуют ионы водорода или гидроксида, то они влияют на редокс-потенциал [1, § 9.4].

Электродвижущая сила (ЭДС) и энергия гальванических элементов. Максимальная разность равновесных потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется *электродвижущей силой* E_3 ,

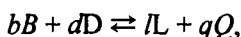
$$E_3 = E_k - E_a, \quad (8.10)$$

где $E_{k(a)}$ — потенциал катода (анода), В.

В то же время [1, § 9.2]

$$E_3 = -\Delta G/nF, \quad (8.11)$$

где ΔG — изменение энергии Гиббса системы при протекании токообразующей реакции. Для реакции



если она протекает при стандартных состояниях веществ [1, § 9.2] рассчитывают стандартную ЭДС, E_3^0 :

$$E_3^0 = E_k^0 - E_a^0 \quad (8.12)$$

или

$$E_3^0 = -\Delta G^0/nF, \quad (8.13)$$

где ΔG^0 — стандартное изменение энергии Гиббса, рассчитанное по термодинамическим данным (П. 4) [1, § 5.4]. Тогда ЭДС данного гальванического элемента при любых состояниях веществ равна

$$E_3 = E_3^0 + (RT/nF) \ln(a_B^b a_D^d / a_L^l a_Q^q), \quad (8.14)$$

где $a_D^d, a_B^b, a_L^l, a_Q^q$ — активности веществ D, L, B, Q с учетом стехиометрического коэффициента.

Теоретическое количество энергии, которое может быть получено в гальваническом элементе равно:

$$W = QE_3, \text{ Вт} \cdot \text{с}, \quad (8.15)$$

где Q — максимальное количество электричества, которое можно получить в элементе, согласно закону Фарадея, Кл.

Теоретическая удельная энергия W_m на единицу массы окислителя $m_{ок}$ и восстановителя $m_в$ равна

$$W_m = W/(m_{ок} + m_в), \text{ Вт} \cdot \text{с/г}. \quad (8.16)$$

Кинетика электродных реакций. В работающей электрохимической системе напряжение U не равно ЭДС, из-за поляризации электро-

дов ΔE и омических потерь [1, § 9.5]. Поляризация, обусловленная замедленностью протекания стадий массопереноса, называется *концентрационной* и для реакции восстановления рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_s}{c_v}, \quad (8.17)$$

где $c_{s(v)}$ — концентрация реагирующего вещества в приэлектродном слое (растворе), моль/л.

Максимально возможная плотность тока $i_{\text{пр}}$, протекающего через электрод (или максимальная скорость процесса), равна:

$$i_{\text{пр}} = nFDc_s \sqrt{\delta}, \quad (8.18)$$

где D — коэффициент диффузии; δ — толщина диффузионного слоя.

С увеличением плотности тока i растет $\Delta E_{\text{конц}}$:

$$\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}} \right). \quad (8.19)$$

Поляризация, обусловленная замедленностью протекания стадии разряда — ионизации, называется *электрохимической* (перенапряжением) и рассчитывается по уравнению Тафеля:

$$\Delta E_{\text{эл}} = a + b \lg i, \quad (8.20)$$

где a, b — константы. Для некоторых реакций a и b — справочные величины [П. 16].

Электролиз. При определении продуктов электролиза водных растворов электролитов следует учитывать, что:

1) на катоде в первую очередь восстанавливаются наиболее сильные окислители (идет реакция с наиболее положительным потенциалом);

2) на аноде в первую очередь окисляются наиболее сильные восстановители (идет реакция с наиболее отрицательным потенциалом);

3) совместный разряд ионов или ионизация ионов, молекул возможна при относительно малом отличии потенциалов. Во многих случаях электролиза применяют растворимые аноды из металла, восстанавливаемого на катоде. Нерастворимыми являются аноды из золота, платиновых металлов, графита, диоксида свинца, титана, оксида рутения и других веществ [1, § 9.6]. Расход энергии W на превращении при электролизе 1 кг вещества j , рассчитывают по формуле:

$$W = \frac{FU \cdot 10^3}{M_{\text{э}} B_j}, \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}, \quad (8.21)$$

где U — напряжение на электролизере, В.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

VIII.1. Какова масса меди, выделившейся на электроде при прохождении через электрохимическую систему количества электричества, равного $2F$ и выходе меди по току, равном единице (100%)?

Решение. Согласно законов Фарадея при прохождении количества электричества, равного $2F$, выделится 2 моль эквивалента меди, что составляет:

$$m_{\text{Cu}} = M_{\text{эCu}} \cdot 2 = (63,57/2) \text{ г/моль} \cdot 2 \text{ моль} = 63,57 \text{ г}.$$

VIII.2. Определите выход по току водорода, выделенного на электроде при нормальных условиях, если объем его составил 112 л при прохождении через электрод 1000 А · ч.

Решение. Объем моль эквивалента водорода при н. у. составляет $22,4/2 = 11,2$ л. Для выделения такого объема водорода требуется количество электричества, равное $1F$, или 26,8 А · ч. Следовательно, для выделения 112 л требуется 268 А · ч. Найдем выход по току водорода:

$$B_{\text{H}_2} = \frac{Q_{\text{H}_2}}{Q} = 268 \text{ А} \cdot \text{ч} / 1000 \text{ А} \cdot \text{ч} = 0,27 \text{ (или 27\%)}.$$

VIII.3. Вычислите равновесный потенциал никелевого электрода, если при 298 К никелевая пластинка опущена в раствор соли NiSO_4 с концентрацией 0,01 моль/л.

Решение. Равновесный потенциал рассчитываем по уравнению (8.3):

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + (RT/2F) \ln a_{\text{Ni}^{2+}}.$$

Активность ионов находим по формуле:

$$a_{\text{Ni}^{2+}} = f_{\text{Ni}^{2+}} c_{\text{Ni}^{2+}},$$

где $f_{\text{Ni}^{2+}}$ — коэффициент активности, который определяется ионной силой раствора I [1, § 8.4]

$$I = 0,5(c_{\text{Ni}^{2+}} z_{\text{Ni}^{2+}}^2 + c_{\text{SO}_4^{2-}} z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = 0,5(0,01 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot (-2)^2) = 0,04.$$

Согласно приложению (П. 11), $f_{\text{Ni}^{2+}} = 0,895$. Следовательно, $a_{\text{Ni}^{2+}} = 0,895 \cdot 0,01 \text{ моль/л} = 8,95 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

После подстановки постоянных в уравнение для расчета потенциала получаем:

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 + (0,059/2) \lg 8,95 \cdot 10^{-3} = -0,31 \text{ В.}$$

VIII.4. Рассчитайте значение равновесного потенциала водородного электрода при $\bar{p}_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$, pH 2, $T = 298 \text{ К}$.

Решение. Согласно уравнению (8.5)

$$\begin{aligned} E_{\text{H}^+/\text{H}_2} &= -0,02951 \lg \bar{p}_{\text{H}_2} - 0,059 \text{pH} = \\ &= -0,02951 \lg 5 \cdot 10^{-7} - 0,059 \cdot 2 = -0,068 \text{ В.} \end{aligned}$$

VIII.5. Определите ЭДС концентрационного медного элемента с активностями ионов меди, равными 10^{-1} моль/л у одного электрода и 10^{-3} моль/л у другого при 298 К.

Решение. Схема концентрационного элемента [1, § 9.3] $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$. ЭДС определяется из уравнения (8.10). Рассчитаем $a = 10^{-1}$ $a = 10^{-3}$

равновесные потенциалы медных электродов по уравнению (8.3). Для первого электрода

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 + 0,0295 \cdot \lg 10^{-1} = 0,3075 \text{ В,}$$

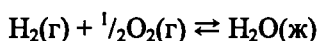
для второго электрода

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 + 0,0295 \cdot \lg 10^{-3} = 0,2485 \text{ В.}$$

Из сравнения величин потенциалов видно, что первый электрод в данном элементе является катодом, второй электрод — анодом и ЭДС равна:

$$E_s = E_k - E_a = 0,3075 - 0,2485 = 0,059 \text{ В.}$$

VIII.6. Рассчитайте стандартную ЭДС топливного элемента, в котором при 298 К протекает электрохимическая реакция:



Используя термодинамические данные (П.4), вычислите константу равновесия этой реакции.

Решение. Стандартная ЭДС, соответствующая относительным парциальным давлениям газов $\bar{p}_{\text{H}_2} = \bar{p}_{\text{O}_2} = 1$ и активности воды $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, рассчитывается по уравнению (8.13)

$$\begin{aligned} E_s^0 &= -\Delta G^0/nF = -(\Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta_f G_{\text{H}_2}^0 - \frac{1}{2}\Delta_f G_{\text{O}_2}^0)/nF = \\ &= -(-237300 \text{ Вт} \cdot \text{с/моль})/(2 \cdot 96500) \text{ А} \cdot \text{с/моль} = 1,23 \text{ В.} \end{aligned}$$

Константу равновесия [1, § 5.5] рассчитываем по уравнению:

$$\lg K = -\Delta G^0 / (2,3RT) = -(237300 / 2,3 \cdot 8,3 \cdot 298) = 41,7,$$

откуда $K = 10^{41,7}$.

VIII.7. Рассчитайте ЭДС элемента $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Cd}^{2+} | \text{Cd}$, при 298 К и активности ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} , равных соответственно 0,1 и 0,01 моль/л. Определите теоретически возможное количество электричества, энергии и удельной энергии, которые можно получить в элементе с исходной массой кадмия, равной 11,2 г и эквивалентной ей массой ионов меди.

Решение. Так как $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 < E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ (П. 14), то токообразующей в гальваническом элементе является реакция $\text{Cd} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{Cu}$. Поскольку $a_{\text{Cd}^{2+}} \neq 1$ и $a_{\text{Cu}^{2+}} \neq 1$, то ЭДС рассчитаем по уравнению (8.14):

$$E_s = E_s^0 + (0,059/2) \lg(a_{\text{Cu}^{2+}}/a_{\text{Cd}^{2+}}),$$

$$E_s^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = 0,337 + 0,403 = 0,74 \text{ В.}$$

$$\text{Следовательно, } E_s = 0,74 + 0,0295 \lg \frac{0,1}{0,01} = 0,71 \text{ В.}$$

Теоретически возможное количество электричества Q определяется законом Фарадея: $Q = m_{\text{Cd}} F / M_{\text{Cd}} = (11,2 \text{ г} \cdot 96500 \text{ А} \cdot \text{с/моль}) / \frac{112,4}{2}$ г/моль = 19300 Кл (0,2 F).

Теоретическое количество энергии W , которое можно получить в элементе найдем по уравнению (8.15):

$$W = QE_s = 19300 \text{ А} \cdot \text{с} \cdot 0,71 \text{ В} = 13703 \text{ Вт} \cdot \text{с.}$$

Удельную энергию W_m рассчитаем по уравнению (8.16):

$$W_m = W / (m_{\text{ок}} + m_{\text{в}}) = W / (m_{\text{Cu}^{2+}} + m_{\text{Cd}}).$$

Массу ионов Cu^{2+} определяем по закону эквивалентов [1, § 3]:

$$m_{\text{Cd}} / M_{\text{ЭCd}} = m_{\text{Cu}^{2+}} / M_{\text{ЭCu}^{2+}}.$$

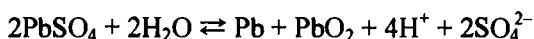
Откуда

$$m_{\text{Cu}^{2+}} = 11,2 \text{ г} / 56,2 \text{ г/моль} \cdot 31,77 \text{ г/моль} = 6,33 \text{ г.}$$

Следовательно, $W_m = 13703 \text{ Вт} \cdot \text{с} / (11,2 + 6,33) \text{ г} = 0,781 \text{ Вт} \cdot \text{с/г}$.

VIII.8. Рассчитайте ЭДС свинцового аккумулятора при 298 К и активностях ионов $a_{\text{H}^+} = 4$ моль/л, $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 2$ моль/л, активности воды $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ моль/л и $E_{\text{Pb}/\text{PbSO}_4}^0 = -0,36 \text{ В}$.

Решение. Суммарная электрохимическая реакция, протекающая в свинцовом аккумуляторе [1, § 9.8]:



При разряде аккумулятор работает как гальванический элемент, ЭДС которого можно рассчитать по уравнению (8.14):

$$E_3 = E_3^0 + (RT/2F)\ln(a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{SO}_4^{2-}}^2 / a_{\text{H}_2\text{O}}^2).$$

Подставляя в это выражение исходные и справочные данные (П. 1, 14, 15), получаем:

$$E_3 = [1,68 - (-0,36)] + 0,0295 \cdot \lg 4^4 \cdot 2^2/1^2 = 2,22 \text{ В.}$$

VIII.9. Рассчитайте равновесный потенциал электрода, на котором протекает реакция: $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$, если активность ионов Pb^{2+} равна 0,1 моль/л, рН 10, $T = 298 \text{ К}$.

Решение. Потенциал определяем, используя уравнение (8.9):

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{PbO}_2} a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{Pb}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2};$$

($a_{\text{H}_2\text{O}}$ принимается постоянной и входит в E^0 , $a_{\text{PbO}_2} = 1$). Подставляя в уравнение числовые значения постоянных (П. 1, 15), получаем:

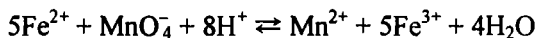
$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = 1,45 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{Pb}^{2+}}},$$

а так как $\lg a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$, то после подстановки исходных данных получаем:

$$\begin{aligned} E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} &= 1,45 - 0,118\text{pH} - 0,0295 \cdot \lg 10^{-1} = \\ &= 1,45 - 1,18 + 0,0295 = 0,3 \text{ В.} \end{aligned}$$

VIII.10. Можно ли окислить ион Fe^{2+} до иона Fe^{3+} перманганат-ионом MnO_4^- , который при восстановлении в кислом растворе превращается в ион Mn^{2+} (состояния веществ — стандартные)? Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции и рассчитайте константу равновесия реакции при 298 К.

Решение. Имеются два редокс-процесса. Их потенциалы равны: $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77 \text{ В}$, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51 \text{ В}$ (П. 15). Последняя система отличается более сильными окислительными свойствами $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 > E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$. Следовательно, реакция окисления будет идти в прямом направлении по уравнению:



так как ЭДС = $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 > 0$. Константа равновесия реакции K рассчитывается по формуле [1, § 5.5, 9.2]

$$\lg K = -\frac{\Delta G^0}{2,3RT} = \frac{E_3^0 nF}{2,3RT} = \frac{(E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{red}}^0) nF}{2,3RT}$$

Окислителем в данной реакции является MnO_4^- , а восстановителем — Fe^{2+} . В реакции участвуют пять электронов. Подставляя в уравнение исходные и справочные данные (П. 1, 15), получаем:

$$\lg K = \frac{[1,51 + 0,77] \text{В} \cdot 5 \cdot 96500 \frac{\text{А} \cdot \text{с}}{\text{моль}}}{2,3 \cdot 8,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{К}} = 193,4; \text{ откуда } K = 10^{193,4}$$

VIII.11. Определите ток, протекающий через никелевый электрод, площадью 1 м^2 , при выделении водорода из щелочного раствора с электрохимической поляризацией, равной $0,45 \text{ В}$.

Решение. Плотность тока можно определить по уравнению (8.20):

$$\lg i = \frac{\Delta E_{\text{эл}} - a}{b}. \text{ Согласно справочным данным (П. 16) для Ni: } a = 0,65;$$

$$b = 0,1. \text{ Следовательно } \lg i = \frac{0,45 - 0,65}{0,1} = -2 \text{ и } i = 10^{-2} \text{ А/см}^2. \text{ Ток равен: } I = iS = 10^{-2} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2} \cdot 10^4 \text{ см}^2 = 10^2 \text{ А}.$$

VIII.2. Считая поляризацию электрода концентрационной, рассчитайте максимальную скорость катодного выделения свинца по реакции: $\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$ из раствора, содержащего $2,07 \text{ г/л Pb}^{2+}$ (коэффициент диффузии Pb^{2+} равен $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, толщина диффузного слоя — 10^{-4} м). Определите концентрационную поляризацию электрода при плотности тока, равной 9 А/м^2 и $T = 298 \text{ К}$. Рассчитайте массу свинца, который выделится на катоде, площадью $0,5 \text{ м}^2$ за 10 ч .

Решение. Согласно уравнению (8.18), максимальная скорость процесса (или предельная плотность тока) равна:

$$i_{\text{пр}} = nF D c \sqrt{\delta} = \frac{2 \cdot 96500 \frac{\text{А} \cdot \text{с}}{\text{моль}} \cdot 2,07 \frac{\text{г}}{\text{л}} \cdot 10^{-9} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}}{10^{-4} \text{ м} \cdot 207 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 10^{-3}} = 19,3 \frac{\text{А}}{\text{м}^2}$$

Концентрационную поляризацию определим по уравнению (8.19):

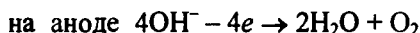
$$\Delta E_{\text{конц}} = \frac{2,3RT}{nF} \lg \left(1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}} \right) = \frac{0,059}{2} \lg(1 - 9/19,3) = \\ = 0,0295 \lg 0,534 = -0,008 \text{ В.}$$

Массу свинца найдем по уравнению (8.1):

$$m_{\text{Pb}} = \frac{M_{\text{Pb}}}{F} It = \frac{207 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 9 \frac{\text{А}}{\text{м}^2} \cdot 0,5 \text{ м}^2 \cdot 10 \text{ ч}}{26,8 \frac{\text{А} \cdot \text{ч}}{\text{моль}}} = 173,8 \text{ г.}$$

VIII.13. Определите время, необходимое для получения 1 кг металлического натрия на угольных электродах электролизом расплава NaOH при токе, равном 2500 А; катодном выходе натрия по току, равном 85 %; анодном выходе по току кислорода, равном 100%. Определите объем выделившегося кислорода при нормальных условиях.

Решение. При высокой температуре NaOH диссоциирует на ионы: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$. При пропускании постоянного тока через систему на электродах идут процессы:



(образующийся водяной пар может восстанавливаться на катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, что понижает выход по току натрия).

Время, необходимое для получения 1 кг натрия, определяем из уравнения (8.1):

$$t = \frac{m_{\text{Na}} F}{M_{\text{Na}} I B_{\text{Na}}} = \frac{1000 \text{ г} \cdot 96500 \frac{\text{А} \cdot \text{с}}{\text{моль}}}{23 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 2500 \text{ А} \cdot 0,85} = 1427 \text{ с} \approx 24 \text{ мин.}$$

Объем выделившегося кислорода тоже рассчитываем по закону Фарадея:

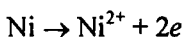
$$V_{\text{O}_2} = \frac{V_{\text{ЭO}_2}}{F} It B_{\text{O}_2} = \frac{22,4 / 4 \frac{\text{л}}{\text{моль}} \cdot 2500 \text{ А} \cdot 1427 \text{ с}}{96500 \frac{\text{А} \cdot \text{с}}{\text{моль}}} = 206,9 \text{ л.}$$

VIII.14. На электрохимическое рафинирование в водном растворе H_2SO_4 поступил черновой никель, содержащий примеси цинка и меди.

Какие процессы будут протекать на аноде и катоде? Какое время нужно для проведения рафинирования при токе 1000 А, чтобы выделилось 10 кг никеля при выходе по току 0,98?

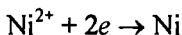
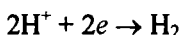
Решение. Ионный состав раствора: H^+ , SO_4^{2-} , OH^- . Рафинирование — очистка металла от примесей [1, § 9.7]. Анод — очищаемый металл, т.е. Ni с примесями Zn, Cu. Так как $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 < E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 < E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 < E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0$ (П. 14), то первый процесс при рафинировании — это окисление примесей цинка, затем — основного металла (никеля), примеси меди не растворяются, а выпадают в осадок (шлам) в виде частиц металла по окончании процесса.

Анодные процессы:



Так как $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$, и концентрация ионов никеля выше, чем концентрация ионов цинка, то на катоде осаждается чистый никель. Однако в начале процесса, когда в растворе отсутствуют ионы Ni^{2+} , на катоде выделяется водород.

Катодные процессы:



Согласно закону Фарадея, время рафинирования равно:

$$t = \frac{m_{\text{Ni}} F}{M_{\text{Ni}} I B_{\text{Ni}}} = \frac{1000 \text{ г} \cdot 96500 \frac{\text{А} \cdot \text{с}}{\text{Моль}}}{\frac{59}{2} \frac{\text{г}}{\text{Моль}} \cdot 1000 \text{ А} \cdot 0,98} = 33340 \text{ с} \approx 9,27 \text{ ч.}$$

VIII.15. Рассчитайте толщину никелевого покрытия на стальном изделии поверхностью 1 м^2 и изменение толщины никелевого анода поверхностью 1 м^2 при электрохимическом никелировании в течение 1 ч из водного раствора на основе сульфата никеля, если катодная плотность тока составила 100 А/м^2 , анодная — 50 А/м^2 . Выход по току никеля на катоде составил 0,8; на аноде — 0,9. Плотность никеля $\rho = 8,9 \text{ г/см}^3$.

Решение. Определим массу никелевого покрытия, используя уравнение (8.1):

$$m_{\text{Ni}} = \frac{M_{\text{э, Ni}}}{F} ItB_{\text{Ni}} = \frac{58,71 / 2 \frac{\text{г}}{\text{МОЛЬ}}}{26,8 \frac{\text{А} \cdot \text{ч}}{\text{МОЛЬ}}} \cdot 100 \text{ А} \cdot 1 \text{ ч} \cdot 0,8 = 87,6 \text{ г.}$$

Толщина никелевого покрытия на изделии равна:

$$\delta_{\text{Ni}} = m_{\text{Ni}} / (\rho_{\text{Ni}} S) = 87,6 \text{ г} / (8,9 \cdot 10^6) \text{ г} \cdot \text{м}^{-3} \cdot 1 \text{ м}^2 = 9,84 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 9,84 \text{ мкм.}$$

Определим массу растворившегося никелевого анода:

$$m_{\text{Ni}} = \frac{M_{\text{э, Ni}}}{F} ItB_{\text{Ni}} = \frac{58,71 / 2 \frac{\text{г}}{\text{МОЛЬ}}}{26,8 \frac{\text{А} \cdot \text{ч}}{\text{МОЛЬ}}} \cdot 50 \text{ А} \cdot 1 \text{ ч} \cdot 0,9 = 49,3 \text{ г.}$$

Изменение толщины никелевого анода составило:

$$\Delta \delta_{\text{Ni}} = m_{\text{Ni}} / (\rho_{\text{Ni}} S) = 49,3 \text{ г} / (8,9 \cdot 10^6) \text{ г} \cdot \text{м}^{-3} \cdot 1 \text{ м}^2 = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 5,5 \text{ мкм.}$$

VIII.16. Сколько времени необходимо для электрохимического фрезирования в титановой заготовке канавки длиной 10 см, шириной 1 см, глубиной 0,1 см при токе, равном 110 А и выходе по току 91% в водном растворе NaCl. Плотность титана равна 4,5 г/см³.

Решение. При электрохимической обработке [1, § 9.7] инструмент является катодом, заготовка — анодом, между ними прокачивается электролит. Начальный ионный состав электролита Na⁺, H⁺, OH⁻, Cl⁻. Основной анодный процесс: Ti - 2e → Ti²⁺. Расчет проводим по закону Фарадея:

$$m_{\text{Ti}} = \frac{M_{\text{э, Ti}}}{F} ItB_{\text{Ti}},$$

откуда

$$t = \frac{m_{\text{Ti}} F}{M_{\text{э, Ti}} I B_{\text{Ti}}} = \frac{V_{\text{Ti}} \rho_{\text{Ti}} F}{M_{\text{э, Ti}} I B_{\text{Ti}}} = \frac{(10 \cdot 1 \cdot 0,1) \text{ см}^3 \cdot 4,5 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot 96500 \frac{\text{А} \cdot \text{с}}{\text{МОЛЬ}}}{48 / 2 \frac{\text{г}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 110 \text{ А} \cdot 0,91} = 180 \text{ с} = 3 \text{ мин.}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

8.1. Рассчитайте, сколько моль эквивалентов кислорода выделилось при нормальных условиях на электроде в результате реакции $2\text{H}_2\text{O} - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, если через электрохимическую систему прошло 48250 Кл электричества, а выход кислорода по току составил 80%.

8.2. Определите объем хлора, выделенного на электроде при нормальных условиях по реакции $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$, если через электрохимическую систему прошло 26,8 А · ч электричества и выход хлора по току составил 70%.

8.3. Определите выход по току цинка (в %) при его растворении по реакции: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$, если через электрохимическую систему прошло количество электричества, равное $1F$, и изменение массы цинкового электрода составило 29,4 г.

8.4. Потенциал кадмиевого электрода при 298 К в растворе его соли равен (-0,52) В. Рассчитайте активность ионов Cd^{2+} в растворе.

8.5. Рассчитайте потенциал электрода, на котором при температуре 298 К установилось равновесие: $\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ при $\bar{p}_{\text{Cl}_2} = 10$ и $a_{\text{Cl}^-} = 10^{-2}$ моль/л.

8.6. Рассчитайте равновесный потенциал кислородного электрода при $p_{\text{O}_2} = 21000$ Па, pH 7, температуре 25°C.

8.7. Рассчитайте равновесный потенциал медного анода при 298 К в серноокислом электролите для меднения следующего состава: CuSO_4 — 0,01 моль/л, H_2SO_4 — 0,01 моль/л.

8.8. Рассчитайте равновесный потенциал цинкового электрода в сульфатном растворе цинкования при 50°C. Состав электролита следующий: ZnSO_4 — 0,05 моль/л, Na_2SO_4 — 0,01 моль/л, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — 0,001 моль/л. Принять, что $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$ 323 К = $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$ 298 К.

8.9. Составьте схему цинкового концентрационного элемента с активностями иона Zn^{2+} , равными 10^{-2} моль/л у одного электрода и 10^{-6} у другого электрода. Рассчитайте ЭДС этого элемента при 298 К.

8.10. Рассчитайте ЭДС серебряно-цинкового элемента при 298 К, токообразующей реакцией в котором является $\text{AgO} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{ZnO}$. Объясните, почему полученное значение не совпадает с напряжением этого элемента, равным 1,6 В.

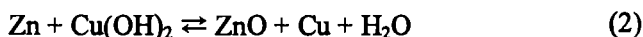
8.11. Рассчитайте ЭДС элемента, в котором при 298 К установилось равновесие: $\text{Zn} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Sn}$ при $a_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-4}$ моль/л и $a_{\text{Sn}^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л. Составьте уравнения электродных реакций.

8.12. Составьте схему, напишите уравнения электродных и токообразующей реакций гальванического элемента, у которого один из

электродов — кобальтовый ($a_{\text{Co}^{2+}} = 10^{-1}$ моль/л), а другой — стандартный водородный. Рассчитайте ЭДС элемента при 25°C. Как изменится ЭДС, если активность ионов Co^{2+} уменьшить в 10 раз?

8.13. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых кадмий является анодом, а в другом — катодом. Напишите уравнения электродных и токообразующей реакций. Вычислите ЭДС каждого элемента при стандартных состояниях веществ и 298 К, используя термодинамические справочные данные (П. 4, 5).

8.14. С помощью термодинамического расчета определите, за счет какой из реакций (1) или (2) можно реализовать гальванический медно-цинковый элемент с большей ЭДС. Расчет проводите для 298 К при стандартных состояниях всех веществ:



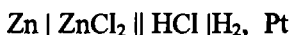
8.15. Рассчитайте константу равновесия реакции, протекающей в серебряно-магниевом элементе: $2\text{Ag}^+ + \text{Mg} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Mg}^{2+}$ при стандартных состояниях веществ и 298 К. Определите, чему равна максимальная полезная работа, которую можно совершить за счет протекания этой реакции ($p, T = \text{const}$).

8.16. Рассчитайте стандартную ЭДС кислородно-метанового элемента, в котором протекает следующая реакция: $\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ при 298 К. Вычислите константу равновесия данной реакции.

8.17. Рассчитайте ЭДС свинцового аккумулятора, в качестве электролита, в котором используется раствор серной кислоты с активностью ионов H^+ , равной 6 моль/л, активностью ионов SO_4^{2-} — 3 моль/л и активностью воды — 0,72 моль/л.

8.18. Определите ЭДС концентрационного водородного элемента с активностью ионов водорода H^+ , равной 1 моль/л, при относительном парциальном давлении водорода у первого электрода, равном 1 и у второго — 10 при 298 К.

8.19. Используя схему гальванического элемента:



составьте уравнения электродных и токообразующей реакций. Рассчитайте ЭДС элемента при 298 К, концентрации раствора HCl , равной 0,1 моль/л, а концентрации раствора ZnCl_2 , равной 0,025 моль/л, $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$.

8.20. Вычислите максимальную полезную работу, которую можно совершить за счет протекания реакции: $\text{H}_2(\text{г}) + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ag}^0(\text{г}) + 2\text{H}^+$, при рН раствора, равном 5, $\bar{p}_{\text{H}_2} = 10$, $T = 298 \text{ К}$, $a_{\text{Ag}^+} = 0,1$ моль/л.

8.21. По величине ЭДС элемента $\text{Cd} | \text{CdCl}_2 || \text{HCl} | \text{Cl}_2, \text{Pt}$ при 298 К, равной 1,821 В определите активность иона Cd^{2+} в растворе, если активность иона Cl^- равна 1 моль/л, а $\bar{p}_{\text{Cl}_2} = 1$.

8.22. Для питания различной аппаратуры используется сухой марганцево-цинковый элемент: $(+) \text{MnO}_2, \text{C} | \text{NH}_4\text{Cl} | \text{Zn} (-)$. Какова должна быть минимальная масса цинкового анода для получения 3,0 Вт · ч энергии при ЭДС элемента, равной 1,5 В. Составьте уравнение анодной реакции.

8.23. Напишите уравнение Нернста для реакции: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$. Составьте уравнение зависимости потенциала данной реакции от pH и рассчитайте его значение при 298 К, активностях ионов Mn^{2+} , MnO_4^- , равных 1 и pH, равных 1 и 10.

8.24. При изготовлении печатных плат производят избирательное травление (окисление) пленки меди, нанесенной на полимер. Определите, можно ли использовать в качестве окислителя трихлорид железа, т. е. пойдет ли реакция: $\text{Cu} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{Fe}^{2+}$ при активностях ионов Fe^{3+} и Cu^+ , равных 1 моль/л и 298 К. Предложите другой окислитель для растворения меди.

8.25. Будет ли в стандартных условиях и 298 К идти реакция: $\text{Fe}^{2+} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Hg}^+$ при смешивании растворов сульфата железа и сульфата ртути?

8.26. Будет ли при стандартных состояниях веществ и 298 К идти реакция: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ после добавления в раствор сульфата железа (III) и иодида натрия?

8.27. Составьте уравнение для расчета окислительно-восстановительного потенциала реакции: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + e \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и рассчитайте значение потенциала при 298 К для случая, когда активности окисленной и восстановленной форм вещества равны: 1,0 и 0,01 моль/л соответственно.

8.28. Известно получение некоторых металлов путем восстановления с помощью CO или H_2 . Подтвердите расчетом, используя данные таблицы (П. 14) возможность реакции восстановления меди: $\text{CuO}(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ при стандартных состояниях веществ и 298 К. Рассчитайте массу восстановленной меди, если объем затраченного водорода составляет 22,4 л (измерен при нормальных условиях).

8.29. Известно применение растворов галидов железа (FeCl_3 , FeI_3 , FeBr_3) для снятия оксидов с поверхности некоторых металлов. Можно ли применить такие растворы для снятия оксидов: а) Ag_2O , б) Au_2O_3 , в) CoO , г) NiO ? Составьте уравнения возможных окислительно-восста-

новительных реакций, проведите расчет для стандартных состояниях веществ при 298 К, используя данные таблиц приложения (П. 14,15).

8.30. Предложите окислитель для обезвреживания токсичного хлора ($\bar{p}_{\text{Cl}_2} = 1$), имеющегося в растворе, используя данные таблицы (П. 15). Рассчитайте стандартную ЭДС элемента на основе двух редокс-электродов.

8.31. Вычислите теоретическое значение напряжения разложения водного раствора сульфата никеля на платиновых электродах при 298 К.

8.32. Рассчитайте ток в цепи при электролизе водного раствора поваренной соли на графитовых электродах, если за 1 ч 40 мин и 25 с на катоде выделилось 1,4 л водорода, измеренного при нормальных условиях.

8.33. Как изменится количество цинка в водном растворе ZnSO_4 при электролизе с цинковыми электродами, если через раствор пропустить количество электричества, равное одному Фарадею, при катодном выходе по току цинка, равном 50%, а анодном — 100%?

8.34. Какая масса (в г) гидроксида калия образовалась у катода при электролизе водного раствора K_2SO_4 на нерастворимых электродах, если на аноде выделилось 11,2 л газа, измеренного при нормальных условиях?

8.35. Рассчитайте ток в цепи, массу вещества, которое подверглось разложению и выход кислорода по току (в %) при электролизе водного раствора сульфата калия на никелевых электродах, если за 5 мин электролиза на катоде выделилось 4 мл газа, на аноде — 1,8 мл газа при 298 К и давлении, равном 99,67 кПа.

8.36. Какие вещества, и в каких количествах выделяются на угольных катодах при последовательном прохождении тока через электролизеры с водными растворами AgNO_3 , K_2SO_4 , CuCl_2 , если известно, что в электролизере с AgNO_3 выделилось 108 г Ag (при выходе Ag по току, равном 1).

8.37. Какие вещества, и в каком объеме можно получить при нормальных условиях на нерастворимых электродах при электролизе водного раствора KOH, если пропустить ток 13,4 А в течение двух часов?

8.38. Составьте уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе водного раствора сульфата кадмия: а) с графитовым анодом; б) с кадмиевым анодом. Как изменится количество кадмия в растворе в случае (а) и в случае (б), если выход по току кадмия на катоде равен 80% для (а) и (б), а на аноде — 0% для (а) и 100% для (б) после прохождения количества электричества, равного 10 F?

8.39. Составьте уравнение реакций, протекающих на графитовых электродах при электролизе: а) расплава хлорида кальция, б) раствора хлорида кальция. Сколько времени (в час) потребуется для выделения на катоде вещества, массой 4 г для случаев (а) и (б) при токе 1 А.

8.40. Через водный раствор сульфата цинка пропущено $40 \text{ А} \cdot \text{ч}$ электричества. При этом на катоде выделилось $32,5 \text{ г}$ цинка. Составьте уравнения реакций, протекающих на цинковых электродах и рассчитайте катодный выход цинка по току (в %).

8.41. При электролизе расплава хлорида кальция на катоде выделилось 7 кг кальция (при выходе по току, равном 70%). Рассчитайте массу хлорида кальция (в кг), израсходованного на электролиз, если массовая доля примесей в нем составляла 30% .

8.42. Определите расход электроэнергии на получение 100 кг серебра при электролизе водного раствора нитрата серебра на угольных электродах, принимая выход по току серебра, равным 1 , если напряжение разложения составило $1,3 \text{ В}$.

8.43. При электрохимическом оксидировании магниевой детали в щелочном растворе выделилось $11,2 \text{ мл}$ кислорода (измеренного при нормальных условиях). Каков выход по току магния (в %), если масса изделия уменьшилась при оксидировании на 100 мг ? [1, § 9.7].

8.44. При электрохимической обработке отверстия молибденовой детали в водном растворе на основе NaOH на катоде выделилось $2,24 \text{ л}$ газа при температуре 80°C и давлении 99272 Па . Какое количество металла растворилось (в моль экв), если выход его по току составил 60% .

8.45. Определите ток, идущий на выделение водорода на платиновом (а) и свинцовом (б) электродах, площадь поверхности которых равна 1 м^2 из щелочного раствора при электрохимической поляризации электродов, равной $0,5 \text{ В}$; учитывая константы, приведенные в П. 16. Рассчитайте объем выделившегося водорода за 1 ч на электродах (а) и (б), измеренный при нормальных условиях.

8.46. При рафинировании [1, § 9.7] свинца с примесями серебра в водном растворе фторосиликата свинца $\text{Pb}[\text{SiF}_6]$ на свинцовом катоде выделилось за $0,5 \text{ ч}$ $2,07 \text{ г}$ Pb . Какова величина прошедшего тока и каков расход энергии на рафинирование, если напряжение при рафинировании составило 1 В , а катодный выход свинца по току — 98% . Где окажутся примеси серебра после рафинирования?

8.47. Сколько времени (в мин) нужно для электрохимического сверления в медной заготовке отверстия, площадью 1 см^2 , глубиной $0,1 \text{ см}$ при токе 10 А и выходе по току меди, равном 1 в водном растворе NaNO_3 . Плотность меди равна $8,9 \text{ г/см}^3$.

8.48. Какое время (в час) необходимо для рафинирования меди, содержащей примеси цинка и серебра, в водном растворе H_2SO_4 , чтобы при токе 100 А на аноде растворилось $1,37 \text{ кг}$ меди, при анодном выходе меди по току, равном 99% .

8.49. Чему равна величина электрохимической поляризации при 20°C при выделении водорода из кислого раствора на серебряном электроде площадью $1,0 \text{ дм}^2$, если ток составлял 10 А . При расчете используйте данные П. 16.

ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ

8.50. Используя значения ЭДС элемента $(-)\text{Zn} | \text{KOH} | \text{O}_2, \text{C}(+)$, равное $1,4 \text{ В}$, рассчитайте максимальный объем восстановленного кислорода при получении $14 \text{ Вт} \cdot \text{ч}$ энергии в нормальных условиях. Составьте уравнение катодной реакции.

8.51. Рассчитайте теоретически возможное количество электричества, энергии, удельной энергии на единицу массы (Fe и NiOOH) $\text{Вт} \cdot \text{ч/г}$, которые можно получить в никель-железном аккумуляторе [1, § 9.8], работающем при стандартных состояниях веществ, температуре 298 К , если ЭДС его составляет $1,48 \text{ В}$, исходная масса железного электрода — $55,85 \text{ г}$, а масса NiOOH эквивалентна массе железного электрода.

8.52. Какой объем кислорода, измеренного при нормальных условиях, расходуется за 5 ч работы водородно-кислородного элемента [1, § 9.8], разряжающегося непрерывным током $0,1 \text{ А}$? Определите теоретически возможное количество электричества и энергии, которые можно получить в элементе на 1 моль кислорода при стандартных состояниях веществ и температуре 298 К .

8.53. Определите максимальное время работы элемента $(-)\text{Zn} | \text{KOH} | \text{AgO}(+)$, разряжающегося непрерывным током $0,5 \text{ А}$, если в элементе заложено $6,5 \text{ г}$ цинка, которые полностью расходуются. Составьте токообразующую реакцию и рассчитайте стандартную ЭДС этого элемента при температуре 298 К , используя термодинамические величины (П. 5).

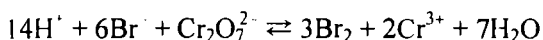
8.54. Определите ЭДС кислородно-водородного топливного элемента [1, § 9.8] при рабочей температуре, равной 25°C , $\text{pH} 10$ и $\bar{p}_{\text{O}_2} = \bar{p}_{\text{H}_2} = 10$. Рассчитайте максимальное время работы этого элемента при постоянном токе $0,27 \text{ А}$ и при исходном наличии в баллонах $11,2 \text{ л}$ водорода и $5,6 \text{ л}$ кислорода.

8.55. Исходя из схемы гальванического элемента: $\text{Pb} | \text{PbSO}_4 || \text{PbCl}_2 | \text{Pb}$, составьте уравнения электродных реакций и вычислите ЭДС элемента при использовании в электродах водных растворов солей свинца, насыщенных при температуре 298 К .

8.56. Чему равно изменение плотности (г/см^3) 1 л раствора серной кислоты с первоначальной массой $1,2 \text{ кг}$, использованной при разряде

свинцового аккумулятора [1, § 9.8], если фактическая емкость при разряде составила 80,4 А · ч.

8.57. Рассчитайте константу равновесия реакции окисления иона брома дихроматом калия



при активностях ионов Br^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{3+} в растворе, равных 1 моль/л, температуре 298 К, относительном парциальном давлении брома — 1. Какое количество дихромата калия пошло на окисление, если выделилось 112 л брома, измеренного при нормальных условиях? Будет ли более эффективным другой окислитель, например PbO_2 ?

8.58. Рассчитайте константу равновесия реакции окисления меди ионом железа: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ при активностях ионов Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , равных 1 моль/л и 298 К. Какова масса окисленной меди при условии полного использования 1 л раствора с массовой долей иона железа Fe^{3+} , равной 20% и плотностью 1 г/см³.

8.59. Определите молярную концентрацию водного раствора сульфата олова, использованного для получения гальванического покрытия оловом стального изделия, если известно, что для выделения всего олова из 10 л этого раствора потребовалось пропускать в течение 5 ч ток 10 А при катодном выходе олова по току, равном 90%.

8.60. Электрохимическое хромирование проводят из раствора смеси хромовой H_2CrO_4 и серной H_2SO_4 кислот с использованием нерастворимого анода. Рассчитайте время, необходимое для получения хромового покрытия, толщиной 20 мкм на стальной ленте при плотности тока 1 кА/м² и выходе хрома по току, равном 0,3. Рассчитайте объемы других веществ (при нормальных условиях), выделившихся на электродах с поверхностью, равной 1 м².

8.61. Какой должна быть минимальная молярная концентрация водного раствора нитрата серебра, необходимого для выделения из 100 л такого раствора всего серебра в виде электролитического покрытия толщиной 100 мкм, проволоки длиной 100 м и диаметром 2 мм? Составьте уравнения реакций, протекающих на электродах при использовании нерастворимого анода. Плотность серебра равна 10,5 г/см³.

8.62. При анодировании алюминиевого изделия с поверхностью, равной 1 м², использовали разбавленный раствор H_2SO_4 и нерастворимые PbO_2 — катоды. Сколько граммов алюминия окислилось, если при нормальных условиях на катоде выделилось 33,6 л газа? Какова толщина слоя анодированного алюминия Al_2O_3 , если плотность Al_2O_3 составляет 3,85 г/см³ (принимая, что растворение беспористого осадка Al_2O_3 не происходит) [1, § 9.7].

8.63. При электрошлифовании [1, § 9.7] никелированной стальной детали с поверхностью, равной 10 дм^2 в водном растворе NaCl выделилось 560 мл кислорода (объем измерен при нормальных условиях). Какова глубина съема металла при шлифовании в течение 10 мин при плотности тока 30 А/дм^2 . Плотность никеля равна $8,9 \text{ г/см}^3$.

8.64. Определите величину концентрационной поляризации и потенциал анода при электролизе водного раствора CuSO_4 с концентрацией $0,25 \text{ моль/л}$ на медных электродах площадью 2 м^2 при плотности тока 10 А/м^2 , 25°C , выходе меди по току, равном 1 . При расчете принять: коэффициент диффузии равным, $3,3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, толщину диффузного слоя — 100 мкм , активность ионов Cu^{2+} в растворе $0,25 \text{ моль/л}$. Какова масса растворенной за 1 ч электролиза меди?

8.65. Ионы цинка из сточных вод можно удалить катодным восстановлением: $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$. Рассчитайте максимальную скорость выделения цинка из водного раствора ZnSO_4 , с концентрацией ионов Zn^{2+} , равной $0,1 \text{ моль/л}$ при 25°C , считая поляризацию чисто концентрационной, коэффициент диффузии, равным $2,8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, толщину диффузного слоя — 100 мкм . Каково значение потенциала катода при плотности тока 10 А/м^2 ?

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

Задача 1. Для данного гальванического элемента:

- 1) определите анод и катод;
- 2) напишите уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде в работающем гальваническом элементе. Запишите уравнение токообразующей реакции;
- 3) укажите изменения значений равновесных электродных потенциалов анодного и катодного процессов при прохождении тока. Объясните причину такого изменения. Покажите ход поляризационных кривых;
- 4) рассчитайте энтальпию, энергию Гиббса токообразующего процесса и электродвижущую силу гальванического элемента (двумя способами);
- 5) предложите факторы, увеличивающие напряжение.

Номер варианта	Гальваническая пара	Номер варианта	Гальваническая пара
1	$\text{H}_2, \text{Pt} \text{H}^+ \text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	4	$\text{Ni} \text{Ni}^{2+} \text{Zn}^{2+} \text{Zn}$
2	$\text{Cl}_2, \text{Pt} \text{Cl}^- \text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	5	$\text{Ni} \text{Ni}^{2+} \text{Fe}^{2+} \text{Fe}$
3	$\text{Ag} \text{Ag}^+ \text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	6	$\text{Ni} \text{Ni}^{2+} \text{Cd}^{2+} \text{Cd}$

Номер варианта	Гальваническая пара	Номер варианта	Гальваническая пара
7	$H_2, Pt H^+ OH^- O_2, Pt$	19	$H_2, Pt H^+ Cu^{2+} Cu$
8	$Cd Cd^{2+} OH^- O_2, Pt$	20	$Ag Ag^+ Mg^{2+} Mg$
9	$Ni Ni^{2+} OH^- O_2, Pt$	21	$Cu Cu^{2+} Mg^{2+} Mg$
10	$Ni Ni^{2+} Mg^{2+} Mg$	22	$Ag Ag^+ H^+ H_2, Pt$
11	$O_2, Pt OH^- Mg^{2+} Mg$	23	$Li Li^+ Cl^- Cl_2, Pt$
12	$Ag Ag^+ Cd^{2+} Cd$	24	$Mg Mg^{2+} OH^- O_2, Pt$
13	$H_2, Pt H^+ Cd^{2+} Cd$	25	$Al Al^{3+} OH^- O_2, Pt$
14	$Cl_2, Pt Cl^- Cd^{2+} Cd$	26	$Mg Mg^{2+} OH^- O_2, Pt$
15	$Br_2, Pt Br^- Zn^{2+} Zn$	27	$Li Li^+ H^+ H_2, Pt$
16	$Zn Zn^{2+} Cu^{2+} Cu$	28	$Li Li^+ OH^- O_2, Pt$
17	$H_2, Pt H^+ Cl^- Cl_2, Pt$	29	$Mn Mn^{2+} Zn^{2+} Zn$
18	$I_2, Pt I^- Cl^- Cl_2, Pt$	30	$Zn Zn^{2+} OH^- O_2, Pt$

Задача 2. Для водного раствора данного электролита:

1) напишите уравнения процессов, которые идут на электродах при электролизе;

2) рассчитайте теоретическое напряжение разложения при 298 К и покажите приблизительный ход поляризационных кривых при электролизе данного раствора, если катодный выход металла по току равен V_m ;

3) рассчитайте, сколько и каких веществ выделится на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока, равной I , в течение t часов;

4) определите, как будет меняться среда у анода и катода в процессе электролиза;

5) определите, как изменится анодный процесс, если анод заменить на другой, указанный в таблице;

6) предложите условия, при которых возможно уменьшение напряжения в работающем электролизере.

Номер варианта	Электролит	Электроды	V_m	I, A	$t, ч$	Замена
1	$CuSO_4$	Медные	1	10	2,5	Графит
2	$K[Ag(CN)_2]$	Серебряные	0,98	20	5	Графит
3	$NiSO_4$	Никелевые	0,9	15	2	Двоксид свинца
4	$CdSO_4$	Кадмиевые	0,9	5	2	»
5	$CdSO_4$	»	0,9	6	1	Платина
6	$K[Ag(CN)_2]$	Серебряные	1	10	1,5	»

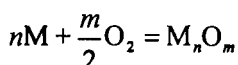
Номер варианта	Электролит	Электроды	V_m	I, A	$t, ч$	Замена
7	$H_2[PtCl_6]$	Платиновые	0	2	1	Графит
8	$H_2[PtCl_6]$	Графитовые	1	1	2	Диоксид рутения
9	$SnSO_4$	Оловянные	0,85	25	0,5	»
10	$AgNO_3$	Графитовые	0,99	0,6	0,5	»
11	$Ni(NO_3)_2$	Никелевые	0,9	35	2,5	Диоксид свинца
12	$[Zn(CN)_4]K_2$	Графитовые	0,7	20	1	»
13	$H_2CrO_4 + H_2SO_4$	Нержавеющая сталь	0,25	15	0,5	Цинк
14	$MgSO_4$	Графитовые	0	10	3	Платина
15	$MgSO_4$	»	0	5	5	»
16	$Na[Cu(CN)_2]$	Медные	0,9	20	5	»
17	$ZnSO_4$	Цинковые	0,7	10	1	Диоксид рутения
18	$ZnSO_4$	»	0,6	25	2	Графит
19	$[Zn(CN)_4]K_2$	»	0,7	10	5	Платина
20	$NiSO_4$	Никелевые	0,9	15	1	Диоксид свинца
21	$NiSO_4$	»	0,8	20	3	Графит
22	$[Cu(CN)_2]K_2$	Медные	0,9	40	1,5	»
23	$SnSO_4$	Оловянные	0,9	10	2	Диоксид свинца
24	$CoSO_4$	Графитовые	0,7	5	5	»
25	$AgNO_3$	»	1	1	1	Платина
26	$SnCl_2$	»	0,95	2,5	0,5	Оловянные
27	$CuSO_4$	»	0,98	1	3	Медные
28	$Ni(NO_3)_2$	»	0,9	20	0,5	Никелевые
29	$H_2CrO_4 + H_2SO_4$	Диоксид рутения	0,3	10	1	Диоксид свинца
30	$H_2CrO_4 + H_2SO_4$	Диоксид свинца	0,2	7	2	Графит

9. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Коррозия — это разрушение металла в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой. По механизму протекания коррозионного процесса различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия представляет собой самопроизвольное разрушение металлов в среде окислительного газа (например, кислорода, галогенов) при повышенных температурах или в жидких неэлектролитах.

Рассмотрим химическую коррозию в газах (*газовую* коррозию), в частности, коррозию в атмосфере кислорода. Уравнение реакции окисления металлов кислородом можно записать в общем виде:



В соответствии с законами химической термодинамики эта реакция, как и другие реакции коррозии, может протекать лишь при условии уменьшения энергии Гиббса системы, т. е. при условии, если энергия Гиббса меньше нуля: $\Delta G < 0$. Так как, по определению, энергия Гиббса образования простых веществ равна нулю, то энергия Гиббса окисления металлов равна энергии Гиббса образования оксидов. Энергию Гиббса реакции окисления рассчитывают по уравнению

$$\Delta G = \Delta G^0 - \frac{mRT}{2} \ln \bar{p}_{O_2},$$

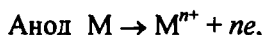
где ΔG^0 — стандартная энергия Гиббса реакции; \bar{p}_{O_2} — относительное парциальное давление кислорода.

Стандартные значения ΔG^0 приведены в справочниках. Для подавляющего большинства металлов стандартная энергия Гиббса их окисления ниже нуля, что говорит о возможности протекания этой реакции

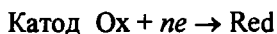
при атмосферном давлении кислорода. Для большинства металлов условие $\Delta G > 0$, при котором коррозия невозможна, проявляется при очень низких давлениях кислорода, не реализуемых на практике. Однако энергия Гиббса реакции меняется при изменении температуры, соответственно меняется и давление кислорода, при котором $\Delta G > 0$.

Например, $\Delta G = 0$ для реакции образования Ag_2O достигается при 10 Па и 298 К, 100 кПа и 473 К, для реакции образования PtO — 10^{-11} Па и 298 К и 100 кПа и 853 К. Таким образом, большинство металлов в атмосфере кислорода могут подвергаться химической коррозии. Однако термодинамика указывает лишь на возможность протекания процессов, но не может предсказать их скорость.

Электрохимическая коррозия протекает при контакте металла с растворами электролитов. Например, наиболее распространенная атмосферная коррозия протекает в тонких пленках электролитов, которые возникают на поверхности металла в результате адсорбции, конденсации или прямого попадания воды и растворения в ней коррозионно-активных газов и солей (O_2 , SO_2 , CO_2 , NO_2 , NaCl и др.). Учитывая, что поверхность металла всегда энергетически неоднородна (из-за наличия примесей в металле, различий по химическому и фазовому составу сплава и др.), на участках металла, имеющих более отрицательное значение потенциала, пойдет процесс окисления этого металла. Таким образом, при электрохимической коррозии разрушение металла происходит в результате работы огромного количества коррозионных микроэлементов. При этом на корродирующем металле протекает анодная реакция:



а на участках металла с более положительным потенциалом — катодное восстановление окислителя (Ох):

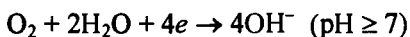


Наиболее распространенными окислителями при электрохимической коррозии являются молекулы кислорода O_2 воздуха и ионы водорода H^+ электролита.

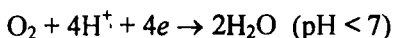
Коррозия с участием кислорода называется коррозией с поглощением кислорода (с кислородной деполяризацией).

В зависимости от pH среды возможны два механизма ионизации (восстановления) кислорода:

в щелочной или нейтральной среде

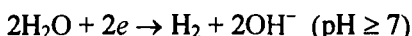


в кислой среде

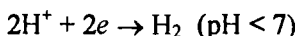


Аналогично, при коррозии с выделением водорода (с водородной деполяризацией) реакции выделения водорода имеют вид:

в щелочной или нейтральной среде



в кислой среде



Если в качестве окислителя одновременно выступают O_2 и H^+ , то такая коррозия называется коррозией со смешанной деполяризацией.

Коррозия как самопроизвольный процесс протекает, если энергия Гиббса реакции $\Delta G_{\text{корр}}$ имеет отрицательное значение. Так как энергия Гиббса реакции непосредственно связана с ЭДС элемента $E_3 = -\Delta G/nF$, то возможность протекания коррозии может быть определена по знаку ЭДС элемента: если ЭДС элемента имеет положительное значение ($E_3 > 0$), то коррозия возможна. Так как ЭДС равна разности потенциалов окислителя и восстановителя $E_3 = E_{\text{ок}} - E_{\text{восст}}$ или разности потенциалов катода и анода $E_3 = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}$, то коррозия возможна при условии, что потенциал окислителя (или катода) положительнее потенциала металла:

$$E_{\text{ок}} > E_{\text{M}^{n+}/\text{M}} \quad \text{или} \quad E_{\text{к}} > E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}$$

Равновесный потенциал кислородного электрода при 298 К описывается уравнением:

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,227 + 0,0147 \lg \bar{p}_{\text{O}_2} - 0,059 \text{pH},$$

а потенциал водородного электрода — уравнением:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{pH} - 0,0295 \lg \bar{p}_{\text{H}_2}.$$

Для оценки возможности или невозможности протекания электрохимических процессов обычно используют диаграммы Пурбэ (см. [1, рис. 9.6]). Анализ диаграмм Пурбэ для разных металлов показывает, что в водных средах, содержащих H^+ и O_2 , металлы корродируют по-разному, в зависимости от pH:

а) если потенциал металла положительнее потенциала кислородного электрода [1, рис. 9.6, область 3], то коррозия металла невозможна. Например, потенциал золота во всей области pH положительнее потенциала кислородного электрода, поэтому золото с поглощением O_2 и выделением H_2 корродировать не может, так как $E_{\text{ок}} < E_{\text{Au}^+/\text{Au}}$;

б) если потенциал металла положительнее потенциала водородного электрода и отрицательнее потенциала кислородного электрода [1, рис. 9.6, область 2], коррозия возможна с поглощением кислорода, например, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} < E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ и невозможна с выделением водорода $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$. Потенциалы многих металлов лежат в области 2 на рис. 9.6 [1];

в) если потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то возможна коррозия как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода [1, рис. 9.6, область 1].

К таким металлам относятся щелочные и щелочноземельные металлы, магний, алюминий, цинк и др.

Более подробно процессы коррозии описаны в [1, гл. 10].

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

IX.1. Во сколько раз возрастает толщина пленки при увеличении продолжительности равномерной газовой коррозии титана от 8 до 100 ч при 300°C.

Решение. На алюминии, хrome (при $t < 350^\circ\text{C}$) и некоторых других металлах пленка оксида растет во времени τ по логарифмическому закону [1, § 10.2]

$$\delta = k \ln \tau,$$

где δ — толщина пленки.

Соответственно

$$\delta = k_3 \ln 8,$$

$$\delta = k_3 \ln 100.$$

Отсюда следует, что толщина пленки (δ_{100}/δ_8) увеличивается в 2,53 раза ($\ln(100/8) = 2,53$).

IX.2. Определите скорость равномерной коррозии железа в $[\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})]$ и в $(\text{мм}/\text{год})$, если плотность коррозионного тока составляет 0,02 А/м².

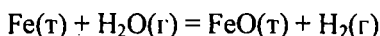
Решение. Скорость равномерной коррозии, выраженная в $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, равна

$$v = (M_0 i) / F,$$

где M_0 — молярная масса эквивалента металла; i — плотность тока коррозии. Умножая эту величину на число секунд в сутки ($3600 \cdot 24$) и число дней в году (365), получим скорость коррозии в году $v =$

= 170 г/(м² · год). Для перевода этой размерности в мм/год используем плотность железа $\rho = 7,87$ г/см³. После преобразования единиц получим $v = 0,022$ мм/год.

IX.3. Определите термодинамическую возможность газовой коррозии изделия из углеродистой стали, протекающей по реакции



если это изделие эксплуатируется при 700°C под действием водяного пара с относительным давлением $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} = 6$ и $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$.

Решение. Условием протекания является $\Delta G < 0$. Энергия Гиббса для указанного процесса зависит от парциального давления окислительного компонента $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}$ следующим образом (при $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$):

$$\Delta G_{T, \text{корр}} = \Delta G_{T, \text{корр}}^0 - RT \ln \bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}$$

Стандартное значение энергии Гиббса $\Delta G_{T, \text{корр}}^0$ при температуре T можно рассчитать по формуле:

$$\Delta G_{T, \text{корр}}^0 = \Delta H_{T, \text{корр}}^0 - T \Delta S_{T, \text{корр}}^0$$

Допустим, что $\Delta H_{T, \text{корр}}^0$ не зависит от температуры, тогда

$$\Delta G_{973, \text{корр}}^0 = \Delta H_{298, \text{корр}}^0 - 973 \Delta S_{298, \text{корр}}^0$$

где $\Delta H_{298, \text{корр}}^0$ и $\Delta S_{298, \text{корр}}^0$ определены по закону Гесса для заданной реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298, \text{корр}}^0 &= (\Delta_f H_{298, \text{FeO}}^0 + \Delta_f H_{298, \text{H}_2}^0) - (\Delta_f H_{298, \text{Fe}}^0 + \Delta_f H_{298, \text{H}_2\text{O}}^0) = \\ &= (-263,68 + 0) - (0 - 241,84) = -21,84 \text{ кДж}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298, \text{корр}}^0 &= (S_{\text{FeO}(т)}^0 + S_{\text{H}_2(г)}^0) - (S_{\text{Fe}(т)}^0 + S_{\text{H}_2\text{O}(г)}^0) = \\ &= (58,79 + 130,6) - (27,15 + 188,84) = -26,61 \text{ Дж/К}, \end{aligned}$$

$$\Delta G_{T, \text{корр}}^0 = -21840 - 973(-26,61) = +4051,5 \text{ Дж},$$

$$\Delta G_{973, \text{корр}} = 4051,5 - 8,314 \cdot 973 \ln 6 = -10404,36 \text{ Дж}.$$

Таким образом, $\Delta G_{973, \text{корр}} < 0$, и газовая коррозия изделия из низкоуглеродистой стали при 700°C, относительных давлениях $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} = 6$ и $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$ возможна.

IX.4. Для предыдущей задачи определите диапазон относительных парциальных давлений водяного пара $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}$ и диапазон температур для стандартных состояний, при которых коррозия невозможна.

Решение. Газовая коррозия не протекает, если $\Delta G_{T, \text{корр}} > 0$, т.е. диапазон относительных парциальных давлений можно определить из соотношения:

$$\ln \bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} < \Delta G_{T, \text{кор}}^0 / (RT),$$

откуда следует, что искомая величина $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}$ зависит от температуры.

Например, для 700°C коррозия не может протекать до следующих $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} < e^{4051,5 / (8,314 \cdot 973)} = 1,65.$$

При давлении водяного пара $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} > 1,65$ и 700°C коррозия протекает. С ростом температуры давление водяного пара, с которого начинается коррозия, уменьшается.

Диапазон температур, при которых коррозия невозможна при стандартных состояниях компонентов, можно определить из приближенного соотношения:

$$T < \Delta H_{298, \text{кор}}^0 / \Delta S_{298, \text{кор}}^0 = -21840 / -26,61 = 820,74 \text{ К}.$$

IX.5. Возможна ли электрохимическая коррозия олова (Sn) в водном растворе при pH 6 при контакте с воздухом. Напишите уравнения реакций анодного и катодного процессов. При каких значениях pH возможна коррозия с выделением водорода?

Решение. Используя П. 14, найдем стандартный электродный потенциал олова ($E_{\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В}$). По уравнению Нернста определим равновесные потенциалы вероятных окислителей (H^+ и O_2) при 25°C , $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$, $\bar{p}_{\text{O}_2} = 0,21$

$$E_{\text{H}^+ / \text{H}_2}^0 = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 6 = -0,354 \text{ В},$$

$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2 / \text{OH}^-}^0 &= 1,227 - 0,059 \text{pH} + 0,0147 \lg 0,21 = \\ &= 1,227 - 0,059 \cdot 6 - 0,01 = 0,873 \text{ В}. \end{aligned}$$

Рассчитаем ЭДС предполагаемых коррозионных микроэлементов:

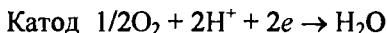
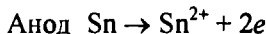
$$E^{\text{I}} = E_{\text{к}(\text{H}_2)} - E_{\text{а}} = -0,354 \text{ В} - (-0,136 \text{ В}) = -0,218 \text{ В} < 0$$

— коррозия с выделением водорода невозможна.

$$E^{\text{II}} = E_{\text{к}(\text{O}_2)} - E_{\text{а}} = 0,873 \text{ В} - (-0,136 \text{ В}) = 1,009 \text{ В} > 0$$

— коррозия с поглощением кислорода возможна.

Таким образом, уравнения реакций анодного и катодного процессов выглядят следующим образом:



Для выяснения диапазона значений pH, при которых возможна коррозия с водородной деполаризацией, решим неравенство:

$$E^1 = E_{\text{K}(\text{H}_2)} - E_a > 0.$$

После подстановки значений электродных потенциалов получим:

$$-0,059 \cdot \text{pH} - (-0,136) > 0.$$

Откуда следует, что при значениях $\text{pH} < 0,136/0,059 = 2,26$ идет процесс с выделением водорода.

IX.6. Определите, будет ли корродировать медь (Cu) в деаэрированном (без содержания кислорода) растворе CuSO_4 в кислом растворе с $\text{pH} 0$ и выделением водорода при его относительном давлении $p_{\text{H}_2} = 0,1$.

Решение. Стандартный потенциал меди (см. П. 14) составляет $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В}$, а потенциал водорода рассчитываем по уравнению Нернста:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^p = -0,0295 \lg \bar{p}_{\text{H}_2} - 0,059 \text{pH}.$$

После подстановки $\text{pH} 0$ и $\bar{p}_{\text{H}_2} = 0,1$, получим: $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^p = +0,0295 \text{ В}$.

ЭДС коррозионного микроэлемента:

$$E = E_{\text{K}(\text{H}_2)} - E_a = +0,0295 - 0,337 < 0$$

— коррозия протекать не будет.

IX.7. Определите возможность электрохимической коррозии с водородной деполаризацией гальванической пары $\text{Cu} - \text{Zn}$ в $0,01 \text{ М}$ растворе ZnSO_4 при 25°C . Как изменится ЭДС коррозионного элемента в результате концентрационной поляризации анода, если концентрация раствора возросла до $0,05 \text{ М}$.

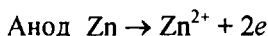
Решение. С учетом гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, рассчитываем pH раствора:

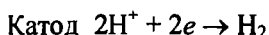
$$\text{pH} \approx -\lg c_{\text{H}^+} = -\lg(\beta c_0) = -\lg \sqrt{\frac{K_a}{K_{a, \text{Zn}(\text{OH})_2}}} c_0 = 3,9.$$

Равновесный потенциал водорода в предположении, что его относительное давление равно 1:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^p = -0,059 \text{pH} = -0,230 \text{ В}.$$

Для выбора корродируемого металла воспользуемся их стандартными потенциалами ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В}$, $E_{\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$). Потенциал меди значительно положительнее потенциала предполагаемого катода, и электрохимическая коррозия идет с участием цинка. Запишем процессы в коррозионном элементе:





Для расчета ЭДС указанного микроэлемента уточним равновесный потенциал цинка, используя уравнение Нернста для 25°C:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\text{PI}} = -0,763 + (0,059/2)\lg 10^{-2}.$$

При увеличении концентрации раствора ZnSO_4 его потенциал изменяется:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\text{PI}} = -0,763 + (0,059/2)\lg 5 \cdot 10^{-2} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\text{PI}} + (0,059/2)\lg 5.$$

Таким образом, учитывая, что $E = E_{\text{к}}^{\text{р}} - E_{\text{а}}^{\text{р}}$, значение ЭДС уменьшится на величину

$$\Delta E = (0,059/2)\lg 5 = 0,02 \text{ В.}$$

IX.8. Определите возможность электрохимической коррозии стального изделия (железа) в 0,1 М растворе FeCl_2 , комнатной температуре ($T = 298 \text{ К}$) при следующих относительных парциальных давлениях водорода и кислорода:

$$\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1; \bar{p}_{\text{O}_2} = 0,9.$$

Решение. Указанная соль подвергается гидролизу [см. 1, § 8.6]. Учитывая первую ступень гидролиза: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{FeOH}^+$, можно определить значение pH, величина которого, как видно из реакции, меньше 7, т. е. коррозия идет в подкисленной среде.

Найдем pH раствора, принимая активность ионов равной их концентрации:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg(\beta C_0) = -\lg \sqrt{\frac{K_{\text{г}}}{K_{\text{дFe(OH)}_2}} c_0} = \\ &= -\lg \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-4}} \cdot 0,1} = 5,56. \end{aligned}$$

Теперь можно определить равновесные электродные потенциалы вероятных окислителей

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{р}} = -0,059\text{pH} - 0,0295\lg \bar{p}_{\text{H}_2} = -0,328 + 0,0295 = -0,3 \text{ В,}$$

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\text{р}} = 1,227 - 0,059\text{pH} + 0,0147\lg \bar{p}_{\text{O}_2} = 0,9 \text{ В.}$$

Равновесный потенциал предполагаемого анода при 25°C:

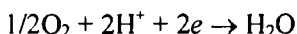
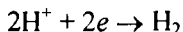
$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{р}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + (0,0592/2)\lg a_{\text{Fe}^{2+}} = -0,44 - (0,059/2) \cdot 1 = -0,47 \text{ В.}$$

Учитывая, что

$E^I = E_{\kappa(\text{H}^+)} - E_a = -0,223 - (-0,47) = +0,247 \text{ В} > 0$ — коррозия с выделением водорода возможна.

$E^{II} = E_{\kappa(\text{O}_2)} - E_a = -0,9 - (-0,47) = +0,37 > 0$ — коррозия с поглощением кислорода также возможна.

Таким образом, возможна коррозия железа с протеканием на катоде двух реакций.



IX.9. Стальное изделие имеет цинковое покрытие. Какой из металлов будет окисляться при коррозии, если эта пара металлов попадет в нейтральную среду с рН 7? Подсчитайте ЭДС коррозионного элемента для стандартных состояний. При каких значениях рН прекратится процесс выделения водорода?

Решение. В соответствии с П. 14 стандартный потенциал цинка составляет $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$, а потенциал железа $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$. Учитывая, что потенциал цинка более отрицателен, то цинк является анодным покрытием. При этом железо не будет принимать участие в анодном процессе, т.е. не будет корродировать.

Равновесные потенциалы водорода и кислорода, при их парциальных давлениях, равных 1, определяем по уравнениям

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^p = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{ В},$$

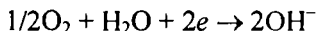
$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^p = 1,227 - 0,059 \text{pH} = 1,227 - 0,059 \cdot 7 = +0,814 \text{ В}.$$

ЭДС коррозионных микроэлементов равны:

$E' = E_{\kappa(\text{H}^+)} - E_a = -0,413 \text{ В} - (-0,763 \text{ В}) = 0,35 \text{ В} > 0$ — процесс с выделением водорода также возможен



$E'' = E_{\kappa(\text{O}_2)} - E_a = 0,814 \text{ В} - (-0,763 \text{ В}) = 1,577 \text{ В} > 0$ — процесс с поглощением кислорода также возможен

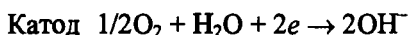
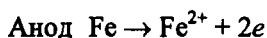


Процесс выделения водорода прекратится, если $E^I < 0$, т.е. — $0,059 \text{ рН} - (-0,763) < 0$, откуда следует, что при $\text{рН} < 12,9$ $E^I < 0$; при этом процесс коррозии цинка с поглощением кислорода будет иметь место при любых значениях рН.

IX.10. При электрохимической коррозии стального (железного) изделия с поглощением кислорода и без выделения водорода за 2 мин

работы коррозионного элемента образовалось 0,225 г $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Вычислите объем кислорода при нормальных условиях, израсходованного на коррозию железа, коррозионный ток и массу растворенного металла.

Решение. Запишем процессы в коррозионном гальваническом элементе:



Рассчитаем количество молей эквивалентов образовавшегося $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

$$n_{M_3, \text{Fe}(\text{OH})_2} = m_{\text{Fe}(\text{OH})_2} / M_{3, \text{Fe}(\text{OH})_2} = 0,225/45 = 5 \cdot 10^{-3}.$$

Согласно закону эквивалентов, все вещества взаимодействуют в эквивалентных количествах, т.е.

$$n_{M_3, \text{Fe}(\text{OH})_2} = n_{M_3, \text{Fe}} = n_{M_3, \text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-3}.$$

Тогда объем кислорода, израсходованного на коррозию железа:

$$V_{\text{O}_2} = n_{M_3, \text{O}_2} V_{3, \text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 5,6 \text{ л} = 28 \text{ мл}.$$

По закону Фарадея:

1) рассчитаем ток коррозионного элемента

$$I = (V_{\text{O}_2} F) / (V_{3, \text{O}_2} t) = (28 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 96500 \text{ А} \cdot \text{с}) / (5,6 \text{ л} \cdot 2 \cdot 60 \text{ с}) = 4 \text{ А};$$

2) определим массу растворившегося Fe:

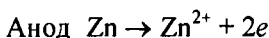
$$m_{\text{Fe}} = n_{3, \text{Fe}} M_{3, \text{Fe}} = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 28 = 0,14 \text{ г}.$$

IX.11. Напишите уравнение электрохимической коррозии пары $\text{Cu} - \text{Zn}$ при $\text{pH} 12$ и $T = 298 \text{ К}$. Сколько и какого металла прородировало, если в процессе коррозии поглотилось 56 мл кислорода и выделилось 22,4 мл водорода. Определите, чему равен коррозионный ток, если продолжительность коррозии 2 мин. Предложите анодное покрытие для защиты сплава от электрохимической коррозии.

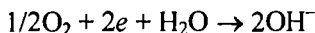
Решение. Потенциалы указанных металлов составляют:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В}, \quad E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}.$$

Принимая, что коррозия протекает избирательно и что цинк более электроотрицателен, чем медь, он и будет корродировать в соответствии с реакцией



На катоде протекают реакции



В соответствии с заданием количество моль эквивалентов кислорода составляет: $n_{\text{O}_2} = V_{\text{O}_2}/V_{\text{э, O}_2}$; $n_{\text{O}_2} = 56 \text{ мл}/(5,6 \cdot 10^3 \text{ мл}) = 10^{-2}$.

Аналогично: $n_{\text{H}_2} = 22,4 \text{ мл}/(11,2 \cdot 10^3 \text{ мл}) = 2 \cdot 10^{-3}$.

Таким образом, на катоде претерпело изменение (выделилось) $1,2 \cdot 10^{-2}$ моль-эквивалентов вещества. По закону эквивалентов такое же количество цинка растворится на аноде.

Масса прокорродировавшего цинка равна:

$$m_{\text{Zn}} = n_{\text{э, Zn}} M_{\text{э, Zn}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 32,5 = 0,39 \text{ г.}$$

Величина коррозионного тока определяется по закону Фарадея из следующего соотношения:

$$96500 \text{ А} \cdot \text{с/моль экв} \text{---} 1 M_3$$

$$I \cdot 120 \text{ с} \text{---} 1,2 \cdot 10^{-2} M_3$$

откуда

$$I = (96500 \text{ А} \cdot \text{с/моль экв} \cdot 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль экв})/120 \text{ с} = 9,65 \text{ А.}$$

IX.12. Процесс коррозии стальной (железной) детали при pH 14 идет с кислородной деполяризацией, определяемой диффузией кислорода. Ток коррозии равен предельному диффузионному току восстановления кислорода, который составляет 4,5 А. По коррозионной диаграмме определите новый коррозионный потенциал, если за счет снижения диффузии кислорода удалось снизить предельный ток до 3 А. Угол наклона поляризационных прямых к оси ординат составляет 60°.

Решение. Для определения положения точки пересечения анодной прямой и вертикальной частью катодной прямой воспользуемся рис. 9.1 (точка 1). Как следует из условия задачи, величина коррозионного тока $I_{\text{кор,1}}$ совпадает с величиной предельного тока $I_{\text{пр,1}}$ и равна 4,5 А. Потенциал корродирующего металла (коррозионный потенциал) составляет -0,1 В. Из диаграммы следует, что при уменьшении предельного тока до 3 А коррозионный потенциал смещается в сторону более электроотрицательных значений и составляет -0,2 В (рис. 9.1, точка 2).

IX.13 Определите коррозионный ток ($I_{\text{кор}}$) и коррозионный потенциал ($E_{\text{кор}}$) процесса электрохимической коррозии пары Cu — Zn, на-

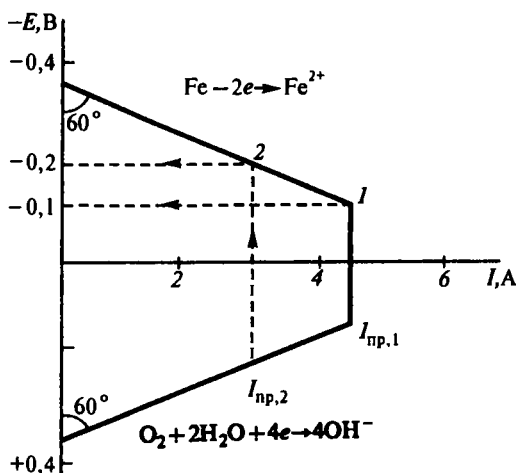


Рис. 9.1. Коррозионная диаграмма процесса коррозии стальной детали, протекающей с поглощением кислорода

ходящейся в грунте при рН 5. Как будет изменяться $I_{кор}$ при уменьшении рН? Углы наклона поляризационных прямых равны 60° .

Решение. В примере IX.11 определены потенциалы и электрохимические реакции, протекающие на аноде и катоде.

Строим коррозионную диаграмму с учетом только скорости выделения водорода, так как на цинке в кислых средах скорость восстановления кислорода мала по сравнению со скоростью выделения водорода и не зависит от предельного тока, определяемого диффузией кислорода (рис. 9.2). Точка 3 соответствует равновесному потенциалу цинка

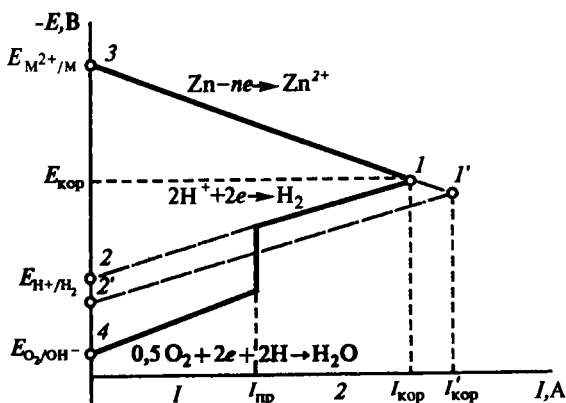
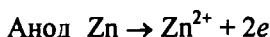


Рис. 9.2. Коррозионная диаграмма процесса со смешанной деполаризацией



На катоде протекают реакции



В соответствии с заданием количество моль эквивалентов кислорода составляет: $n_{\text{O}_2} = V_{\text{O}_2}/V_{\text{O}_2}$; $n_{\text{O}_2} = 56 \text{ мл}/(5,6 \cdot 10^3 \text{ мл}) = 10^{-2}$.

Аналогично: $n_{\text{H}_2} = 22,4 \text{ мл}/(11,2 \cdot 10^3 \text{ мл}) = 2 \cdot 10^{-3}$.

Таким образом, на катоде претерпело изменение (выделилось) $1,2 \cdot 10^{-2}$ моль-эквивалентов вещества. По закону эквивалентов такое же количество цинка растворится на аноде.

Масса прородированного цинка равна:

$$m_{\text{Zn}} = n_{\text{Zn}} M_{\text{Zn}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 32,5 = 0,39 \text{ г.}$$

Величина коррозионного тока определяется по закону Фарадея из следующего соотношения:

$$96500 \text{ А} \cdot \text{с/моль экв} \text{---} 1 M,$$

$$I \cdot 120 \text{ с} \text{---} 1,2 \cdot 10^{-2} M,$$

откуда

$$I = (96500 \text{ А} \cdot \text{с/моль экв} \cdot 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль экв})/120 \text{ с} = 9,65 \text{ А.}$$

IX.12. Процесс коррозии стальной (железной) детали при pH 14 идет с кислородной деполяризацией, определяемой диффузией кислорода. Ток коррозии равен предельному диффузионному току восстановления кислорода, который составляет 4,5 А. По коррозионной диаграмме определите новый коррозионный потенциал, если за счет снижения диффузии кислорода удалось снизить предельный ток до 3 А. Угол наклона поляризационных прямых к оси ординат составляет 60°.

Решение. Для определения положения точки пересечения анодной прямой и вертикальной частью катодной прямой воспользуемся рис. 9.1 (точка 1). Как следует из условия задачи, величина коррозионного тока $I_{\text{кор},1}$ совпадает с величиной предельного тока $I_{\text{пр},1}$ и равна 4,5 А. Потенциал корродирующего металла (коррозионный потенциал) составляет -0,1 В. Из диаграммы следует, что при уменьшении предельного тока до 3 А коррозионный потенциал смещается в сторону более электроотрицательных значений и составляет -0,2 В (рис. 9.1, точка 2).

IX.13 Определите коррозионный ток ($I_{\text{кор}}$) и коррозионный потенциал ($E_{\text{кор}}$) процесса электрохимической коррозии пары Cu — Zn, на-

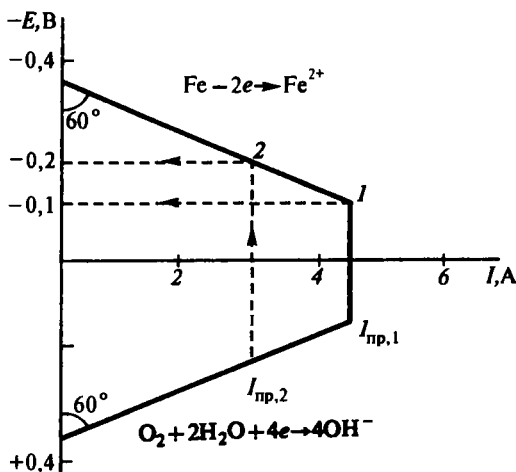


Рис. 9.1. Коррозионная диаграмма процесса коррозии стальной детали, протекающей с поглощением кислорода

ходящейся в грунте при pH 5. Как будет изменяться $I_{кор}$ при уменьшении pH? Углы наклона поляризационных прямых равны 60° .

Решение. В примере IX.11 определены потенциалы и электрохимические реакции, протекающие на аноде и катоде.

Строим коррозионную диаграмму с учетом только скорости выделения водорода, так как на цинке в кислых средах скорость восстановления кислорода мала по сравнению со скоростью выделения водорода и не зависит от предельного тока, определяемого диффузией кислорода (рис. 9.2). Точка 3 соответствует равновесному потенциалу цинка

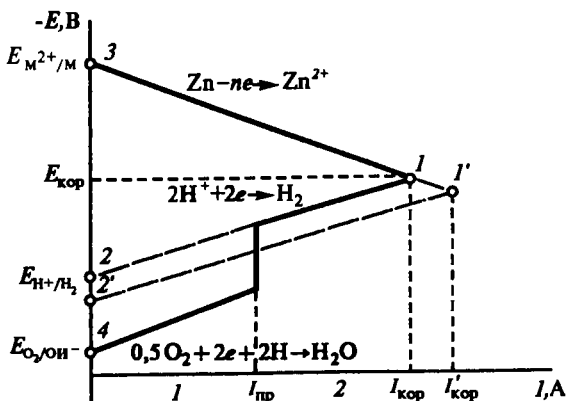


Рис. 9.2. Коррозионная диаграмма процесса со смешанной деполаризацией

($-0,765$ В), а равновесные потенциалы водородного и кислородного электродов равны соответственно $-0,295$ В и $-0,932$ В.

Точка пересечения анодной и катодной прямых (I) соответствует величине коррозионного тока $I_{\text{кор}} = 2,5$ А, при этом величина коррозионного потенциала $E_{\text{кор}}$ составляет приблизительно $-0,5$ В. При уменьшении рН потенциал водородного электрода смещается в более электроположительную сторону, и, как видно из рис. 9.2, скорость коррозии ($I_{\text{кор}}$) возрастает, а коррозионный потенциал смещается в сторону более электроположительных значений.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

9.1. Определите скорость равномерной коррозии алюминия в (мм/год) и в $[\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{сут}]$, если плотность коррозионного тока составляет $0,062$ А/м².

9.2. Магний равномерно корродирует в морской воде со скоростью $1,45$ г/(м² · сутки). Каково значение скорости коррозии, выраженное в мм/год? Если с такой же скоростью корродирует свинец, то каково соответствующее значение в мм/год?

9.3. Во сколько раз возрастает толщина пленки при увеличении продолжительности равномерной газовой коррозии ванадия от 0 до 200 ч при 900°C .

9.4. Определите термодинамическую возможность газовой коррозии изделия из углеродистой стали (Fe) до Fe_2O_3 под действием кислорода, находящегося под относительным давлением $\bar{p}_{\text{O}_2} = 0,2$ и температуре 350°C .

9.5. Определите термодинамическую возможность газовой коррозии изделия из никеля (Ni) до NiO под действием кислорода с относительным давлением $\bar{p}_{\text{O}_2} = 1,4$ и температуре 800°C . Определите парциальное давление кислорода, при котором прекращается газовая коррозия при указанной температуре.

9.6. Определите область температур, в которой невозможна коррозия железа (Fe) под действием H_2S до FeS в стандартном состоянии. Составьте уравнения процессов.

9.7. Определите область температур, при которой невозможна газовая коррозия алюминия (Al) под действием хлора в стандартном состоянии. Составьте уравнения процессов.

9.8. Объясните, почему в атмосферных условиях цинк корродирует, а золото нет? Ответ подтвердите расчетами.

9.9. Возможна ли коррозия олова в водном растворе с рН 6 при контакте с воздухом? При каких значениях рН возможна коррозия с выделением водорода?

9.10. Возможна ли электрохимическая коррозия свинца (Pb) в водном растворе при pH 6 при контакте с воздухом. Напишите уравнения реакций анодного и катодного процессов. При каких значениях pH возможна коррозия с выделением водорода?

9.11. Определите, будет ли корродировать медь (Cu) в деаэрированном (без содержания кислорода) растворе при pH 0.

9.12. Магний (Mg) корродирует в морской воде (pH 8) при контакте с воздухом. Напишите уравнения реакций анодного и катодного процессов.

9.13. Назовите металлы, которые могут корродировать с выделением водорода в водном растворе, имеющем pH: а) 2,0; б) 7,0; в) 10,0.

9.14. Назовите металлы, которые могут корродировать с поглощением кислорода в водном растворе, имеющем pH: а) 2,0; б) 5,0; в) 8,0.

9.15. Определите возможность электрохимической коррозии изделия из Pb в 0,02 М растворе $Pb(NO_3)_2$ при комнатной температуре при следующих относительных парциальных давлениях водорода и кислорода: $\bar{p}_{H_2} = 1,2$; $\bar{p}_{O_2} = 0,8$. Напишите уравнения анодного и катодного процессов.

9.16. Будет ли протекать электрохимическая коррозия изделия из Al в 0,02 М растворе $AlCl_3$ при комнатной температуре, если относительные парциальные давления водорода и кислорода равны $\bar{p}_{H_2} = 1,2$ и $\bar{p}_{O_2} = 0,2$? Напишите уравнения анодного и катодного процессов.

9.17. Изделие из цинка погрузили в 0,03 М раствор $ZnSO_4$ при 70°C. Будет ли цинк корродировать?

9.18. Определите возможность электрохимической коррозии гальванической пары Fe — Cd, погруженной в 0,01 М раствор $FeCl_2$ при комнатной температуре, принимая коррозию избирательной. Как изменится ЭДС коррозионного элемента, если концентрация раствора возросла до 0,02 моль/л?

9.19. Будет ли протекать электрохимическая коррозия изделия пары Ni — Cu в растворе $NiSO_4$, имеющего концентрацию 0,04 моль/л при 25°C. Как изменится ЭДС коррозионного элемента, если концентрация ионов Ni^{2+} возросла до 0,06 моль/л?

9.20. Изделие из железа с алюминиевым покрытием погрузили в 0,01 М раствор $AlCl_3$. Будет ли протекать коррозия этого изделия при комнатной температуре? Будет ли изменяться ЭДС и как, если концентрация раствора возрастет до 0,03 моль/л?

9.21. Какое покрытие металла называется анодным и какое катодным? Назовите металлы, которые можно использовать для анодного и катодного покрытия железа во влажном воздухе и сильноокислой среде.

9.22. Приведите примеры катодных и анодных покрытий для кобальта. Составьте уравнения катодных и анодных процессов во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты при нарушении целостности покрытия.

9.23. К какому типу покрытий относятся олово на меди и на железе? Какие процессы будут протекать при атмосферной коррозии указанных пар при нейтральной среде? Напишите уравнения катодных и анодных реакций.

9.24. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие — анодное или катодное? Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении целостности покрытий во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты.

9.25. Какой металл может служить протектором при защите железа от коррозии в водном растворе с pH 10 в контакте с воздухом. Напишите уравнения протекающих реакций.

9.26. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия? Составьте уравнения анодной и катодной реакций.

9.27. В чем сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

9.28. Напишите уравнения реакций электрохимической коррозии пары Fe — Pd при pH 10 и 25°C. Сколько и какого металла прокорродировало, если в процессе коррозии поглотилось 28 мл O₂ и выделилось 112 мл H₂. Определите, чему равен коррозионный ток, если продолжительность коррозии составляет 3,5 мин. Предложите анодное и катодное покрытие для защиты сплава от электрохимической коррозии.

9.29. Сколько и какого металла прокорродировало, если пара Cu — Zn находилась при pH 12 в течение 2,5 мин при комнатной температуре. Установлено, что при этом выделилось 28 мл H₂ и поглотилось 56 мл O₂. Предложите анодное и катодное покрытия для защиты сплава от электрохимической коррозии.

9.30. Какие анодные и катодные процессы протекают при коррозии Ni — Pt сплава при комнатной температуре, если поглотилось 56 мл O₂ и выделилось 56 мл H₂ в течение 4 мин. Сплав помещен в среду с pH 2. Сколько металла (в г) прокорродировало? Предложите анодные и катодные покрытия для защиты сплава от электрохимической коррозии.

ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ

9.31. Блуждающий ток силой в 0,7 А проходит через подземный участок трубы, имеющей диаметр 50,8 мм и длину 0,6096 м. Какова начальная скорость коррозии (в мм/год), обусловленная этим током?

9.32. В железной емкости находится природная вода, содержащая кислород $2 \cdot 10^{-3}$ моль/м³ и имеющая рН 10. Какой тип коррозии металла внутренней поверхности емкости возможен при 298 К? Ответ подтвердите расчетом. Рассчитайте время, которое потребуется для полной равномерной коррозии металла толщиной 1 мм, принимая диффузионный контроль процесса при $\delta = 10^{-4}$ м, $D = 10^{-9}$ м²/с, $\rho = 7,9$ г/см³ и равномерный характер коррозии.

9.33. Начертите коррозионную диаграмму для подземной стальной трубы, соединенной с магниевым анодом. Укажите на диаграмме потенциал вблизи поверхности трубы по отношению к потенциалам анодных и катодных участков трубы при разомкнутой цепи.

9.34. Определите ток катодной защиты, если известно, что металлическая труба корродирует в грунте без доступа кислорода, а коррозионный ток составляет 5 А. Примите, что коррозионные кривые анодного и катодного процессов идут под углом 45°. Грунт имеет рН 5.

9.35. По коррозионной диаграмме для корродирующего металла сравните приложенный ток, необходимый для полной катодной защиты, с обычным коррозионным током при: а) анодном контроле коррозионного процесса; б) катодном контроле коррозионного процесса.

9.36. Железо корродирует в морской воде со скоростью 2,5 г/(м² · сутки). Рассчитайте минимальную начальную плотность тока (в А/м²), необходимую для полной катодной защиты. Принять, что коррозия идет с кислородной деполяризацией.

9.37. Известно, что процесс коррозии стальной (железной) детали при рН 14 протекает с кислородной деполяризацией, определяемой диффузией кислорода. По коррозионной диаграмме определите коррозионный ток и коррозионный потенциал, если угол наклона поляризационных прямых составляет 45°. Определите также перенапряжение выделения кислорода при коррозионном токе. Как изменится коррозионный ток, если перенапряжение выделения кислорода уменьшится вдвое?

9.38. Как будет изменяться коррозионный ток при условии задачи 9.37, если рН будет уменьшаться? Постройте коррозионную диаграмму для: а) рН 7; б) рН 0. Определите новые значения коррозионного тока и потенциала.

9.39. Изменится ли коррозионный ток и коррозионный потенциал (если изменится, то как) при условиях задачи 9.37, если покрытие изделия: а) анодное; б) катодное?

МНГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

Для пары металлов:

1) определите, возможна ли коррозия металла из данной пары в среде с pH ... при контакте с воздухом;

2) напишите уравнения анодного и катодного процессов;

3) предложите для данной пары анодное и катодное покрытие. Изменятся ли и если изменятся, то как коррозионные процессы при нарушении сплошности покрытий. Запишите уравнения реакций.

Вариант	Пары металлов	pH	Вариант	Пара металлов	pH
1	Pb — Sn	12	16	Zn — Cd	7
2	Sn — Cu	6	17	Fe — Sn	5
3	Fe — Co	10	18	Fe — Cd	4
4	Cu — Co	4	19	Zn — Cu	2
5	Fe — Ni	5	20	Fe — Cu	2
6	Sn — Cd	4	21	Fe — Co	4
7	Cd — Cu	12	22	Fe — Ni	8
8	Zn — Ag	10	23	Sn — Ag	10
9	Cd — Pb	6	24	Cd — Cu	7
10	Fe — Cu	5	25	Pb — Cu	12
11	Fe — Pb	3	26	Cd — Ni	4
12	Sn — Ag	4	27	Zn — Ag	11
13	Zn — Ni	5	28	Pb — Sn	4
14	Mg — Ni	10	29	Cu — Zn	2
15	Zn — Sn	8	30	Sn — Cu	9

10. ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

Многие задачи и упражнения по химии металлов были представлены в других главах данного пособия. В данной главе будут приведены задачи и упражнения на темы, которые либо не были рассмотрены, либо в недостаточной мере представлены в предыдущих главах. Учитывая, что краткое изложение теории, на основе которой решались задачи и выполнялись упражнения, было приведено в предыдущих главах данного пособия, теоретического введения в данной главе не предусмотрено. При возникновении вопросов по теории химических процессов, в которых участвуют металлы, или по тем или иным закономерностям рекомендуется обращаться к учебнику [1] (см. гл. 11, а также параграфы 1.3 — 1.5, 2.1 — 2.5, 3.3, 3.4, 4.4 — 4.6, 5.1 — 5.5, 6.1 — 6.3, 7.1, 7.2, 7.5, 8.6, 8.7, 9.1 — 9.8 и 10.1 — 10.4). В связи с тем, что химия металлов в программе для технических направлений и специальностей вузов относится к разделам, изучаемым по выбору вуза, в данной главе не представлены многовариантные задачи, так как они разрабатываются соответствующими кафедрами вуза.

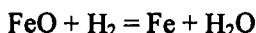
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Ж.1. Какие из металлов (Au, Sn и Mn) могут быть окислены кислородом при 298 К, рН 7 и стандартных состояниях всех веществ?

Решение. Как показано в [1, § 10.3], окисление металла возможно при условии $E_{\text{Ox/Red}} > E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}$. Потенциал кислородного электрода при 298 К, относительном парциальном давлении кислорода, равном 1, и рН 7 равен 0,8 В. Стандартные потенциалы металлов равны $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,136$ В, $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,18$ В и $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^0 = 1,498$ В. Отсюда следует, что указанное выше условие соблюдается для олова и марганца, которые могут быть окислены кислородом при рН 7.

Х.2. Можно ли получить железо восстановлением оксида FeO водородом с образованием водяного пара при 298 К и стандартных состояниях всех веществ? Определите области температур, при которых эта реакция может протекать самопроизвольно при стандартных состояниях веществ.

Решение. Реакция протекает самопроизвольно при $\Delta G_{x,p} < 0$ [1, гл. 5]. Реакция восстановления FeO водородом может быть представлена уравнением



Расчет в соответствии с законом Гесса дает следующее значение стандартной энергии Гиббса этой реакции при 298 К: $\Delta G^0 = +15,7$ кДж/моль. Отсюда следует, что прямая реакция при указанных условиях самопроизвольно протекать не может. Для определения возможности самопроизвольного протекания реакции при других температурах рассчитаем значение стандартной энтропии реакции при 298 К

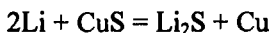
$$\Delta S_{x,p}^0 = S_{\text{Fe}}^0 + S_{\text{H}_2\text{O}(r)}^0 - S_{\text{FeO}}^0 - S_{\text{H}_2}^0 = 26,2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Так как стандартная энтропия реакции выше нуля, то с увеличением температуры энергия Гиббса реакции уменьшается и при некоторой температуре (T_p) наступает равновесие, ($\Delta G_{x,p} = 0$), при котором реакция возможна как в прямом, так и в обратном направлениях. Расчет T_p проводится по уравнению: $T_p = \Delta H_{x,p}^0 / \Delta S_{x,p}^0$. Принимая, что энтропия и энтальпия реакции не зависят от температуры, найдем температуру равновесия при стандартных состояниях всех веществ. Для этого необходимо сначала рассчитать стандартную энтальпию реакции $\Delta H_{x,p}^0 = +21,6$ кДж/моль.

Зная энтропию и энтальпию реакции, можно по вышеприведенной формуле найти T_p . При стандартных состояниях всех веществ она равна $21600/26,2 = 824$ К.

Таким образом, рассматриваемая реакция может протекать при стандартных состояниях всех веществ самопроизвольно при $T > 824$ К.

Х.3. Определите стандартную энергию Гиббса образования Li_2S , если известно, что стандартная ЭДС элемента с токообразующей реакцией



равна 2,3 В.

Решение. Стандартную энергию Гиббса для данной реакции можно рассчитать по уравнению

$$\Delta G_{x,p}^0 = -nFE_0^0 = -2 \cdot 96500 \cdot 2,3 = -443,9 \text{ кДж}/\text{моль}.$$

С другой стороны, энергия Гиббса этой реакции равна

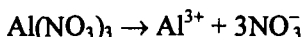
$$\Delta G_{\text{х.р}}^0 = \Delta_f G_{\text{Li}_2\text{S}}^0 - \Delta_f G_{\text{CuS}}^0$$

Отсюда

$$\Delta_f G_{\text{Li}_2\text{S}}^0 = \Delta G^0 + \Delta_f G_{\text{CuS}}^0 = -443,9 - 48,9 = -492,8 \text{ кДж/моль.}$$

Ж.4. Рассчитайте значения активностей ионов водорода и Al^{3+} и pH 0,001 М раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ при 298 К.

Решение. Соль является сильным электролитом, поэтому полностью диссоциирует на ионы

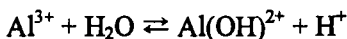


Концентрации ионов алюминия и нитрат-ионов соответственно равны 0,001 моль/л и $3 \cdot 0,001 = 0,003$ моль/л. Ионная сила раствора составляет

$$\begin{aligned} I &= 0,5 \sum c_j z_j^2 = 0,5(c_{\text{Al}^{3+}} z_{\text{Al}^{3+}}^2 + c_{\text{NO}_3^-} \cdot z_{\text{NO}_3^-}^2) = \\ &= 0,5(0,001 \cdot 3^2 + 3 \cdot 0,001 \cdot 1^2) = 0,006, \end{aligned}$$

а коэффициент активности (см. П. 11) ионов алюминия равен 0,53. Отсюда находим, что активность алюминия равна $0,001 \cdot 0,53 = 0,00053$ моль/л.

Ионы алюминия подвергаются гидролизу



константа которого определяется [1, § 8.6] по уравнению

$$K_r = K_{\text{г}}/K_{\text{дз}} = 10^{-14}/(1,38 \cdot 10^{-9}) = 7,2 \cdot 10^{-6},$$

где $K_{\text{дз}}$ — константа диссоциации гидроксида алюминия по 3-й ступени (см. П. 10).

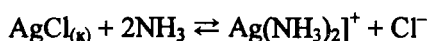
Концентрацию ионов водорода рассчитаем по уравнению

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= (K_r [\text{Al}^{3+}])^{1/2} = (7,2 \cdot 10^{-6} \cdot c_{\text{исх}})^{1/2} = \\ &= (7,2 \cdot 10^{-6} \cdot 0,001)^{1/2} = 0,85 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Коэффициенты активностей иона водорода для этого значения ионной силы (см. П. 11) равны: $\gamma_{\text{H}^+} = 0,96$. Соответственно активности ионов равны: $a_{\text{H}^+} = 0,96 \cdot 0,85 \cdot 10^{-4} = 0,81 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Значение pH раствора составляет $-\lg a_{\text{H}^+} = 3,91$.

Ж.5. Какое значение будет иметь равновесная концентрация ионов хлора при растворении осадка AgCl путем добавления аммиака в раствор с начальной концентрацией аммиака 1 моль/л?

Решение. При добавлении аммиака в раствор с осадком AgCl происходит образование аммиокомплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$



Константа равновесия этой реакции может быть представлена уравнением:

$$K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

Умножая числитель и знаменатель правой части уравнения на равновесную концентрацию ионов серебра, получаем:

$$K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Cl}^-] [\text{Ag}^+]}{[\text{NH}_3]^2 [\text{Ag}^+]}$$

Принимая для упрощения, что в данном случае активность ионов практически равна их концентрации, т.е. $a = c$, имеем

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{IP}_{\text{AgCl}} \text{ и } \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = K_{H, [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$$

и соответственно

$$K_c = \text{IP}/K_H.$$

Подставляя в последнее уравнение табличные значения констант (см. П. 12 и П. 13), получаем

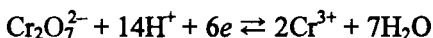
$$K_{c,298} = 1,6 \cdot 10^{-10} / (9,3 \cdot 10^{-8}) = 0,00149.$$

Обозначив равновесные концентрации $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Cl}^-]$ через x , найдем, что $[\text{NH}_3]$ равна $1-2x$. Отсюда следует, что

$$K_c = x^2 / (1 - 2x)^2 \text{ и } x = K_c^{1/2} / (1 + 2K_c^{1/2}) = 0,038 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, равновесная концентрация ионов хлора в растворе будет равна 0,038 моль/л. Следует отметить, что полученное значение имеет приближенный характер в связи с исходными допущениями.

Х.6. Рассчитайте значения потенциалов редокс-реакции



при рН 1,7 и 10 и стандартных состояниях ионов хрома. При каких значениях рН возможно окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} при стандартных состояниях ионов хрома и железа и температуре 298 К?

Решение. Редокс-потенциал рассматриваемой реакции при 298 К и стандартных состояниях ионов хрома равен

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + (0,059/6) \lg(a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}/a_{\text{Cr}^{3+}}^2) - (14/6)0,059\text{pH} = 1,33 - 0,138\text{pH}.$$

Отсюда находим, что редокс-потенциал данной реакции равен +1,19 В при рН 1, +0,36 В при рН 7 и -0,05 при рН 10. Окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} ионами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ возможно при условии $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} > E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$. Стандартный потенциал $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77$ В. Соответственно окисление возможно при условии $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} > 0,77$ В.

При стандартных состояниях ионов хрома и 298 К это условие имеет вид

$$1,33 - 0,138 \text{ рН} > 0,77 \text{ или } \text{рН} < (1,33 - 0,77)/0,138.$$

Из последнего уравнения следует, что $\text{рН} < 4,05$. Таким образом, окисление возможно в среде, имеющей рН ниже 4,05.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

10.1. Какие из металлов (Cu, Ag, Co, Mg) могут быть окислены кислородом в водном растворе при рН 10, 298 К и стандартных состояниях всех веществ?

10.2. Какие из металлов (Ni, Pt, Zn) могут быть окислены жидким бромом при стандартных состояниях всех веществ и 298 К?

10.3. Какие из металлов (Cd, Au, Cu) могут быть окислены хлором при стандартных состояниях всех веществ и 298 К?

10.4. Какие из металлов (Mn, Pd, Fe) могут быть окислены кислородом в водном растворе при стандартных состояниях всех веществ, рН 7 и 298 К?

10.5. Можно ли получить железо восстановлением водородом магнетита, Fe_3O_4 , с образованием водяного пара при стандартных состояниях всех веществ и 298 К? Определите области температур, при которых этот процесс может протекать самопроизвольно при стандартных состояниях всех веществ.

10.6. Можно ли получить железо восстановлением магнетита углеродом с образованием CO_2 при 298 К и стандартных состояниях всех веществ? Определите области температур, при которых этот процесс может протекать самопроизвольно при стандартных состояниях всех веществ.

10.7. Можно ли получить хром восстановлением Cr_2O_3 водородом с образованием водяного пара при стандартных состояниях всех веществ и при 298 К? При каких температурах этот процесс может протекать самопроизвольно при стандартных состояниях всех веществ?

10.8. Можно ли получить железо восстановлением Fe_3O_4 монооксидом углерода при стандартных состояниях всех веществ и 298 К? При каких температурах этот процесс может протекать самопроизвольно?

тричества теоретически можно получить при полном анодном окислении водорода из 1 кг интерметаллида?

10.38. Как вы можете объяснить существование в природе самородного золота и отсутствие самородного олова?

10.39. Как вы можете объяснить некоторые особые физические и химические свойства марганца по сравнению со свойствами соседних с ним *d*-металлов?

10.40. Почему платина не растворяется в соляной и азотной кислотах, но растворяется в их смеси («царской водке»)?

10.41. Как вы можете объяснить ионную проводимость смешанных кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$?

10.42. Почему никель растворяется, а платина не растворяется в соляной кислоте?

10.43. Почему комплекс $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ парамагнитен, а комплекс $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ диамагнитен?

10.44. При растворении в воде ZnSO_4 какой продукт гидролиза будет основным: ZnOH^+ или $\text{Zn}(\text{OH})_2$?

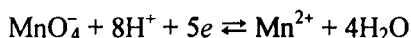
10.45. Могут ли ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ окислить ионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ при стандартных состояниях всех веществ и 298 К?

ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ

10.46. Напишите уравнения анодных и катодных реакций электрохимического рафинирования никеля, содержащего примеси цинка, меди и серебра в растворе H_2SO_4 . Где окажутся примеси после рафинирования? Рассчитайте, какое количество электричества необходимо для получения 1 т никеля при катодном выходе по току 80 %. Какой объем (при н. у.) и какого газа выделится на катоде? Какое количество электричества можно получить, если полностью использовать этот газ в водородно-воздушном топливном элементе?

10.47. Какая активность ионов SO_4^{2-} установится в растворе, содержащем осадок PbSO_4 , при добавлении в раствор пирофосфат ионов $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ с активностью 2 моль/л?

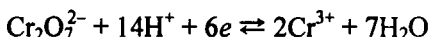
10.48. Рассчитайте значение редокс-потенциала реакции



при рН 1,6 и 9, стандартных состояниях ионов и 298 К.

10.49. При каких значениях рН возможно окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} ионами MnO_4^- при стандартных состояниях ионов железа и марганца, и 298 К?

10.50. Рассчитайте значения редокс-потенциала реакции



при рН 2, 5 и 11, стандартных состояниях ионов хрома и 298 К.

При каких значениях рН возможно окисление Cu^+ до Cu^{2+} ионами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при стандартных состояниях ионов меди и хрома, и 298 К?

10.51. Можно ли окислить 3*d*-элементы до ионов M^{2+} ионами Fe^{3+} при стандартных состояниях всех ионов и при 298 К? Напишите уравнения соответствующих реакций и рассчитайте стандартные энергии Гиббса этих реакций.

10.52. Какие из платиновых металлов могут быть окислены и какие не могут быть окислены ионами Fe^{3+} при стандартных состояниях ионов и 298 К? Напишите уравнения реакций растворения металлов и определите стандартные энергии Гиббса этих реакций. Для выполнения расчетов воспользуйтесь табл. 10.5 учебника [1], в которой значения потенциалов для всех металлов, кроме иридия и родия, приведены для степени окисления 2+, а для иридия и родия — 3+.

11. ХИМИЯ НЕМЕТАЛЛОВ. ХИМИЯ ВОДЫ

Роль неметаллов в жизни человека исключительно велика. Водород, кислород, азот, сера, хлор и другие неметаллы, а также их соединения широко используются в мировой экономике.

Физико-химические свойства неметаллов определяются их положением в периодической таблице элементов Д.И. Менделеева. Кислород и хлор являются сильными окислителями. Водород проявляет преимущественно восстановительные свойства. Азот и сера имеют промежуточные окислительно-восстановительные свойства. В обычных условиях водород, кислород, азот, хлор находятся в газообразном, сера — в твердом агрегатном состояниях.

Одним из самых распространенных в природе соединений неметаллов является вода. Вода — оксид водорода H_2O , молярная масса 18 г/моль. Чистая вода — жидкость без цвета, вкуса, запаха.

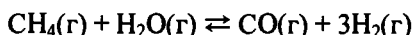
Природная вода находится в непрерывном взаимодействии с окружающей средой. Она реагирует с атмосферой, почвой, растениями, минералами. В результате природная вода представляет собой сложную многокомпонентную систему, в состав которой входят растворенные в воде минеральные вещества, газы, дисперсные частицы, микроорганизмы. Характер и количество примесей определяют качество воды и возможность использования ее для различных целей.

Основными показателями качества природной воды являются: содержание взвешенных грубодисперсных веществ, солесодержание, жесткость, концентрация растворенных газов, водородный показатель среды pH. Для того чтобы качество воды соответствовало нормам, проводится обработка природной воды. Водоподготовка — комплекс технологических процессов по очистке воды для приведения ее качества в соответствие с требованиями потребителя [см. 1, гл. 12].

В данном разделе будут рассмотрены примеры решения задач по определению термодинамических параметров химических процессов, связанных с неметаллами, рассмотрены типичные примеры, отражающие физико-химические свойства неметаллов, а также по определению исходных показателей качества природной воды и различные способы водоподготовки.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

XI.1. Расчет термодинамических параметров химической реакции. Определите область температур самопроизвольного процесса выделения водорода по химической реакции пароводяной конверсии метана



при стандартных давлениях газов.

Решение. Критерием, определяющим направление самопроизвольного протекания химического процесса, является изменение энергии Гиббса. Любая химическая реакция при заданных условиях самопроизвольно протекает в сторону уменьшения энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). Считая, что энтальпия (ΔH^0) и энтропия (ΔS^0) химической реакции мало зависят от температуры, зависимость энергии Гиббса (ΔG^0) от температуры при стандартных состояниях веществ можно вычислить по уравнению:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0. \quad \dots 1$$

По таблицам термодинамических констант определим стандартные значения энтальпии образования и энтропии всех компонентов заданного химического процесса:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 Дж/(моль · К)
CH_4 (г)	- 74,85	186,19
H_2O (г)	- 241,84	188,8
CO (г)	- 110,5	197,4
H_2 (г)	0	130,6

Энтальпию и энтропию химической реакции при стандартном давлении и 298 К вычислим, используя следствие из закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \Delta_f H_{298, \text{CO}}^0 + 3\Delta_f H_{298, \text{H}_2}^0 - \Delta_f H_{298, \text{CH}_4}^0 - \Delta_f H_{298, \text{H}_2\text{O}}^0 = \\ &= - 110,5 - (- 74,85) - (- 241,84) = 206,19 \text{ кДж} > 0, \end{aligned}$$

следовательно, процесс эндотермический, идет с поглощением теплоты

$$\begin{aligned}\Delta S_{298}^0 &= S_{298, \text{CO}}^0 + 3S_{298, \text{H}_2}^0 - S_{298, \text{CH}_4}^0 - S_{298, \text{H}_2\text{O}}^0 = \\ &= 197,4 + 3 \cdot 130,6 - 186,19 - 188,8 = 214,21 \text{ Дж/К.}\end{aligned}$$

Теперь рассчитаем стандартную энергию Гиббса заданного процесса при 298 К:

$$\Delta G_{298}^0 = 206,19 - 298 \cdot 214,21 \cdot 10^{-3} = 142,4 \text{ кДж} > 0,$$

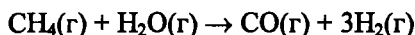
следовательно, при стандартном состоянии и 298 К самопроизвольно-го получения водорода по заданной реакции не происходит.

Рассчитаем температуру, соответствующую равновесному состоянию ($\Delta G_T^0 = 0$) заданного химического процесса:

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H_{298}^0}{\Delta S_{298}^0} = \frac{206,19 \cdot 10^3}{214,21} = 962,5 \text{ К.}$$

Таким образом, процесс самопроизвольного получения водорода по реакции пароводяной конверсии метана возможен самопроизвольно при стандартных давлениях газов и $T > 962,5 \text{ К}$.

XI.2. Рассчитайте, какой объем водорода можно получить путем пароводяной конверсии из 1,6 кг метана (условия считать нормальными) по реакции



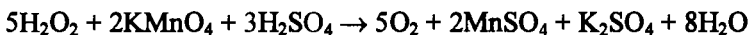
Решение. Молярная масса метана CH_4 составляет 16 г/моль. Следовательно, в 1,6 кг CH_4 содержится 100 молей ($1600 : 16 = 100$).

Согласно уравнению химической реакции, из 1 моль CH_4 получается 3 моль H_2 . Составив пропорцию, определим, что из заданного количества метана получится 300 моль водорода.

Известно, что при нормальных условиях (н. у.) 1 моль водорода занимает объем 22,4 л, а, соответственно, объем 300 моль —

$$V_{\text{H}_2} = 22,4 \cdot 300 = 6720 \text{ л.}$$

XI.3. Рассчитайте массовую долю (%) пероксида водорода H_2O_2 в растворе, если при действии перманганата калия KMnO_4 на 500 г раствора H_2O_2 выделился кислород объемом 16,8 л (н. у.). Реакция протекает в сернокислой среде



Решение. Исходя из того, что при нормальных условиях 1 моль кислорода занимает объем 22,4 л, то, согласно условиям задачи, в за-

данной химической реакции выделилось 0,75 моль кислорода (16,8 : 22,4 = 0,75).

Согласно стехиометрическим коэффициентам уравнения химической реакции, из 5 моль пероксида водорода получается 5 моль кислорода. Поэтому можно сказать, что 0,75 моль O_2 получаются из 0,75 моль H_2O_2 . Молярная масса H_2O_2 равна 34 г/моль. Масса 0,75 моль H_2O_2 составит:

$$m_{H_2O_2} = 34 \cdot 0,75 = 25,5 \text{ г.}$$

Массовую долю (%) H_2O_2 в 500 г раствора можно рассчитать из соотношения:

$$\omega_{H_2O_2} = \frac{m_{H_2O_2}}{m_{p-pa}} = \frac{25,5 \cdot 100}{500} = 5,1\%.$$

XI.4. Определите общую J_0 , карбонатную J_k и некарбонатную $J_{нк}$ жесткость воды, если на титрование ее 100 мл потребовалось 8 мл 0,1 н. раствора трилона Б и 5 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты.

Решение. Общую J_0 и карбонатную J_k жесткость воды можно определить методом титрования. Для определения J_0 производится комплексометрическое титрование пробы анализируемой воды раствором двузамещенной натриевой соли этилендиаминауксусной кислоты (трилон Б) в щелочной среде (рН 8) в присутствии индикатора хром темно-синий. Фиксируется переход окраски воды из розовой в голубую. Карбонатная жесткость J_k определяется кислотно-основным титрованием воды раствором соляной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого, фиксируется переход желтой окраски в оранжевую.

Расчет жесткости воды ведется по закону эквивалентов:

$$J = \frac{V_T c_{эв, T} 1000}{V_в}, \text{ ммоль экв / л,}$$

где $V_в$ — объем анализируемой пробы воды, мл; V_T — объем титрующего раствора, мл; $c_{эв, T}$ — молярная концентрация эквивалентов титрующего раствора, моль экв/л.

После подстановки заданных значений, получим:

$$J_0 = \frac{8 \cdot 0,1 \cdot 1000}{100} = 8 \text{ ммоль экв/л,}$$

$$J_k = \frac{5 \cdot 0,1 \cdot 1000}{100} = 5 \text{ ммоль экв/л,}$$

$$J_{\text{нх}} = J_0 - J_{\text{к}} = 8 - 5 = 3 \text{ ммоль экв/л.}$$

ХИ.5. Анализ воды показал, что в ней содержатся гидрокарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ массой 1386 мг, хлорид кальция CaCl_2 массой 610 мг, хлорид натрия NaCl массой 480 мг. Объем воды составил 5 л. Определите общую J_0 , карбонатную $J_{\text{к}}$, некарбонатную $J_{\text{нх}}$ жесткость, солесодержание, pH воды.

Решение. Общая жесткость воды J_0 — суммарная концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , выраженная в ммоль экв/л:

$$J_0 = \frac{m_1}{M_{3,1}V} + \frac{m_2}{M_{3,2}V} + \dots,$$

где m_1, m_2 — масса катионов $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ в воде или соответствующих им солей, мг; $M_{3,1}, M_{3,2}$ — молярная масса эквивалентов катионов $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ или соответствующих им солей, г/моль; V — объем воды, л.

Молярные массы эквивалентов солей, характеризующие жесткость воды:

$$M_{3\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2} = 81,05 \text{ г/моль экв}; M_{3\text{CaCl}_2} = 55 \text{ г/моль экв.}$$

Общую жесткость воды можно рассчитать:

$$J_0 = \frac{m_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2}}{M_3V} + \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{M_3V} = \frac{1386}{81,05 \cdot 5} + \frac{610}{55,5 \cdot 5} = 5,5 \text{ ммоль экв/л.}$$

Поскольку карбонатная жесткость $J_{\text{к}}$ — это часть J_0 , обусловленная содержанием в воде бикарбонатов кальция и магния, то она равна:

$$J_{\text{к}} = \frac{m_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2}}{M_3V} = \frac{1386}{81,05 \cdot 5} = 3,3 \text{ ммоль экв/л.}$$

Некарбонатная жесткость $J_{\text{нх}}$ исследуемой воды обусловлена содержанием в ней соли хлорида кальция:

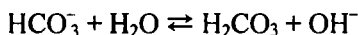
$$J_{\text{нх}} = \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{M_3V} = \frac{610}{55,5 \cdot 5} = 2,2 \text{ ммоль экв/л.}$$

Солесодержание — суммарная концентрация растворенных в воде солей, выраженная в г/л:

$$\rho = \frac{m_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2} + m_{\text{CaCl}_2} + m_{\text{NaCl}}}{V} = \frac{(1386 + 610 + 480) \cdot 10^3}{5} = 0,49 \text{ г/л.}$$

Расчет pH воды. Соли NaCl и CaCl_2 образованы сильными основаниями и сильными кислотами. Их растворы в воде имеют нейтральную реакцию среды, pH 7. Соль $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, образованная сильным ос-

нованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и слабой кислотой H_2CO_3 , при растворении в воде подвергается гидролизу, и ее раствор имеет основную реакцию среды:



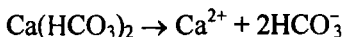
Константа равновесия этого процесса, помноженная на молярную концентрацию воды, называется константой гидролиза соли. Ее можно вычислить по формуле

$$K_r = \frac{K_b}{K_{д,1,\text{H}_2\text{CO}_3}}$$

где $K_b = 10^{-14}$ — ионное произведение воды; $K_{д,1,\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,45 \cdot 10^{-7}$ — константа диссоциации H_2CO_3 по 1-й ступени

$$K_r = \frac{10^{-14}}{4,45 \cdot 10^{-7}} = 2,25 \cdot 10^{-8}$$

Уравнение диссоциации соли бикарбоната кальция:



Исходная концентрация ионов HCO_3^- : $c_0 = 2c_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2} = 3,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Определяем степень гидролиза соли $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_r}{c_0}} = \sqrt{\frac{2,25 \cdot 10^{-8}}{3,3 \cdot 10^{-3}}} = 2,6 \cdot 10^{-3}$$

Находим концентрацию ионов OH^- в растворе и рН раствора соли:

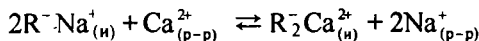
$$c_{\text{OH}^-} = \beta c_0 = 2,6 \cdot 10^{-3} \cdot 3,3 \cdot 10^{-3} = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л,}$$

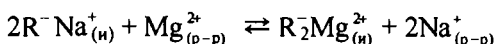
$$\text{pOH} = -\lg c_{\text{OH}^-} = -\lg 8,6 \cdot 10^{-6} = 5,06,$$

$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,06 = 8,94$ — основная реакция среды.

XI.6 Природная вода имеет следующие исходные показатели качества: общая жесткость $J_0 = 5,15$ ммоль экв/л, солесодержание $\rho = 0,47$ г/л. Солевой состав воды: 1386 мг $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 500 мг MgCl_2 , 480 мг NaCl . Объем воды $V = 5$ л. Определите жесткость и солесодержание воды после Na-катионирования.

Решение. При Na-катионировании исходная вода пропускается через слой Na-катионита. При этом ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} из природной воды обмениваются на ионы Na^+ из катионита:





Обмен происходит по закону эквивалентов, т. е.

$$N_{3, Ca^{2+}, Mg^{2+}} = N_{3, Na^{2+}} \quad \text{или} \quad Ж_0 V = N_{3, Na^{2+}}$$

Молярные массы эквивалентов солей жесткости и солей натрия:

$$M_{3, Ca(HCO_3)_2} = \frac{M}{2} = \frac{162,11}{2} = 81,05 \text{ г/моль};$$

$$M_{3, MgCl_2} = \frac{M}{2} = \frac{95,21}{2} = 47,62 \text{ г/моль};$$

$$M_{3, NaHCO} = M = 84 \text{ г/моль}; \quad M_{3, NaCl} = M = 58,5 \text{ г/моль}.$$

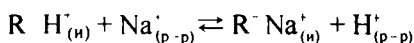
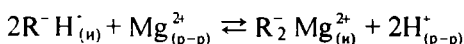
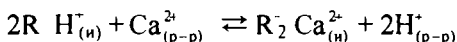
Тогда солесодержание Na-катионированной воды будет определяться содержанием в воде солей Na^+ :

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{m_{Ca(HCO_3)_2}}{M_3 V} M_{3, NaHCO_3} + \frac{m_{MgCl_2}}{M_3 V} M_{3, NaCl} + \frac{m_{NaCl}}{V} = \\ &= \frac{1386 \cdot 10^{-3}}{81,05 \cdot 5} \cdot 84 + \frac{500 \cdot 10^{-3}}{47,62 \cdot 5} \cdot 58,5 + \frac{480 \cdot 10^{-3}}{5} = 0,5 \text{ г/л}. \end{aligned}$$

Как видим, после полного Na-катионирования воды ее солесодержание осталось примерно, как в исходной воде. Жесткость воды $Ж_0$ стала практически нулевой.

XI.7. Определите жесткость, солесодержание и pH воды после ее обработки методом H-катионирования, если природная вода имеет следующий солевой состав: 1386 мг $Ca(HCO_3)_2$, 500 мг $MgCl_2$, 480 мг $NaCl$. Объем воды $V = 5$ л.

Решение. При H-катионировании природная вода пропускается через слой H-катионита. При этом Kat^{n+} из обрабатываемой воды обмениваются на ионы H^+ из катионита:



Как видим, после полного H-катионирования в обработанной воде практически не остается растворенных солей, т. е. солесодержание и жесткость воды становятся близкими к нулю: $\rho = 0$, $Ж_0 = 0$. Однако обработанная вода в результате образования избытка ионов H^+ стано-

вится более коррозионно-агрессивной, так как уменьшается рН среды. Обмен катионов происходит по закону эквивалентов:

$$\Sigma N_{э, \text{Кат}^{n+}} = N_{э, \text{H}^+},$$

поэтому концентрация ионов H^+ в обработанной воде будет равна

$$\begin{aligned} c_{\text{H}^+} = c_{\text{эв. H}^+} &= \frac{N_{э, \text{H}^+}}{V} = \frac{m_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2}}{M_3 V} + \frac{m_{\text{MgCl}_2}}{M_3 V} + \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_3 V} = \\ &= \frac{1386 \cdot 10^{-3}}{81,05 \cdot 5} + \frac{500 \cdot 10^{-3}}{47,62 \cdot 5} + \frac{480 \cdot 10^{-3}}{58,5 \cdot 5} = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Определим рН обработанной воды

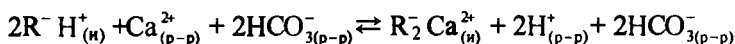
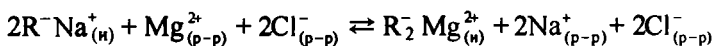
$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \approx -\lg c_{\text{H}^+} = -\lg 7,1 \cdot 10^{-3} = 2,2 \text{ — кислая реакция среды.}$$

XI.8. Определите жесткость, солесодержание и рН воды после параллельного Н — Na-катионирования. Природная вода имеет исходные показатели качества: жесткость карбонатная $J_{\text{к}} = 3,3$ моль экв/л, жесткость некарбонатная $J_{\text{нк}} = 2,2$ ммоль экв/л, солесодержание $\rho = 0,47$ г/л. Солевой состав воды: 1386 мг $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 500 мг MgCl_2 , 480 мг NaCl . Объем воды $V = 5$ л.

Решение. В методе параллельного Н — Na-катионирования весь объем воды делится на два потока, один из которых (эквивалентный $J_{\text{нк}}$) направляется на Na-катионирование, а другой (эквивалентный $J_{\text{к}}$) — на H-катионирование:

$$\frac{V_{\text{Na-Кат}}}{V_{\text{H-Кат}}} = \frac{J_{\text{нк}}}{J_{\text{к}}}.$$

После обработки потоки воды объединяются. Процессы в катионитах:



Как видно из уравнений процессов Н — Na-катионирования, при полном сдвиге равновесия вправо в воде не остается ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} следовательно, $J_0 = 0$. Солесодержание обработанной воды определяется растворенной в воде солью NaCl (исходная соль плюс продукт катионирования):

$$\rho = \frac{m_{\text{MgCl}_2}}{M_3 V} M_{3, \text{NaCl}} + \frac{m_{\text{NaCl}}}{V} = \frac{500 \cdot 10^{-3}}{47,62 \cdot 5} 58,5 + \frac{480 \cdot 10^{-3}}{5} = 0,22 \text{ г/л.}$$

Как видим, солесодержание воды после параллельного Н — Na-катионирования стало меньше, чем в исходной воде, но не стало равным нулю, как при Н-катионировании.

Водородный показатель среды после параллельного Н — Na-катионирования определяется наличием в обработанной воде избытка ионов H^+ , концентрация которых эквивалентна Ж_k исходной воды:

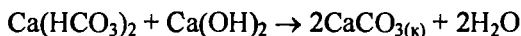
$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{эkvH}^+} = \text{Ж}_k = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \approx -\lg c_{\text{H}^+} = -\lg 3,3 \cdot 10^{-3} = 2,48 \text{ — кислая среда.}$$

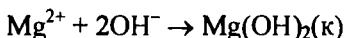
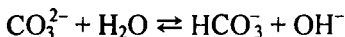
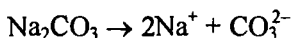
XI.9. Определите массы реагентов, требуемых для полного умягчения воды, если природная вода имеет следующие показатели жесткости (ммоль экв/л): $\text{Ж}_k = 3,3$; $\text{Ж}_{\text{нк}} = 2,2$. Объем воды $V = 5$ л. Солевой состав воды $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и MgCl_2 .

Решение. Умягчение воды методом осаждения — это обработка воды химическими реагентами: содой и известью. В результате образуются труднорастворимые вещества CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, выделяемые из воды фильтрованием.

При добавлении в воду извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ снижается карбонатная жесткость воды



При добавлении в воду соды Na_2CO_3 снижается некарбонатная жесткость воды



Массу используемых реагентов можно определить по закону эквивалентов:

$$m_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \text{Ж}_k 10^{-3} V M_{3, \text{Ca}(\text{OH})_2},$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \text{Ж}_{\text{нк}} 10^{-3} V M_{3, \text{Na}_2\text{CO}_3}.$$

Молярные массы эквивалентов реагентов

$$M_{3, \text{Ca}(\text{OH})_2} = 37 \text{ г/моль}; M_{3, \text{Na}_2\text{CO}_3} = 53 \text{ г/моль.}$$

Определим массы реагентов для умягчения воды

$$m_{\text{Ca(OH)}_2} = 3,3 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 37 = 0,611 \text{ г} = 611 \text{ мг},$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2,2 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 53 = 0,583 \text{ г} = 583 \text{ мг}.$$

XI.10. Общая жесткость воды $J_0 = 5,5$ ммоль экв/л, карбонатная жесткость $J_k = 3,3$ ммоль экв/л. Объем воды $V = 5$ л. Определите массу осадка, выпавшего при термическом умягчении воды.

Решение. При термическом умягчении воды происходит снижение карбонатной жесткости в соответствии с реакцией



Массу образовавшегося карбоната кальция CaCO_3 можно определить по закону эквивалентов:

$$m_{\text{CaCO}_3} = J_k \cdot 10^{-3} V M_{3,\text{CaCO}_3}.$$

Молярная масса CaCO_3 $M_{\text{CaCO}_3} = 100$ г/моль.

Молярная масса эквивалента CaCO_3 $M_{3,\text{CaCO}_3} = 50$ г/моль, тогда $m_{\text{CaCO}_3} = 3,3 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 50 = 0,825$ г.

Определим, сколько карбоната кальция растворится в 5 л воды. Согласно табличным данным, произведение растворимости $\text{PR}_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$. Предельная растворимость в воде карбоната кальция:

$$c_{\text{р, CaCO}_3} = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

предельная масса растворенного в 5 л воды карбоната кальция:

$$m_{\text{р, CaCO}_3} = c_{\text{р}} M_{\text{CaCO}_3} V = 6,9 \cdot 10^{-5} \cdot 100 \cdot 5 = 0,035 \text{ г}.$$

Таким образом, в осадок при термическом умягчении воды выпадет

$$\Delta m_{\text{CaCO}_3} = m_{\text{CaCO}_3} - m_{\text{р, CaCO}_3} = 0,825 - 0,035 = 0,79 \text{ г}.$$

Остаточная жесткость воды после ее термического умягчения будет практически равна некарбонатной жесткости, 2,2 ммоль экв/л.

XI.11. Рассчитайте изменение солесодержания воды, в которой были растворены соли NaCl — 1 ммоль/л и CaCl_2 — 1 ммоль/л после Н-катионирования и ОН-анионирования, если при этом образовалось 3 ммоль/л воды.

Решение. Рассчитаем исходное солесодержание воды по известным концентрациям и молярным массам солей ($M_{\text{NaCl}} = 58,5$ г/моль, $M_{\text{CaCl}_2} = 111$ г/моль):

$$\rho = M c_{\text{NaCl}} + M c_{\text{CaCl}_2} = 169,5 \text{ мг/л}.$$

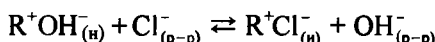
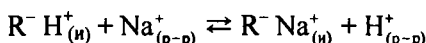
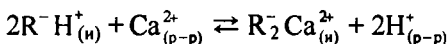
Согласно уравнениям диссоциации солей,



исходная концентрация растворенных в воде ионов составила:

$$c_{\text{Na}^+} = 1 \text{ ммоль/л}, c_{\text{Ca}^{2+}} = 1 \text{ ммоль/л}, c_{\text{Cl}^-} = 3 \text{ ммоль/л}.$$

При химическом обессоливании воды методом ионирования исходная вода пропускается через слой Н-катионита и слой ОН-анионита, при этом ионы Ca^{2+} , Na^+ и Cl^- из природной воды обмениваются на ионы H^+ и OH^- из ионита:



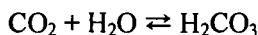
Согласно стехиометрическим коэффициентам уравнений ионного обмена, концентрация ионов H^+ и OH^- в воде составила:

$$c_{\text{H}^+} = 3 \text{ ммоль/л}, c_{\text{OH}^-} = 3 \text{ ммоль/л}.$$

В результате нейтрализации ионов H^+ и OH^- образуется H_2O в количестве 3 ммоль/л. Таким образом, методом ионного обмена произошло полное обессоливание воды, $\rho = 0$.

XI.12. Рассчитайте рН природной воды, если в 10 л растворено 11,2 л CO_2 (н.у.).

Решение. При растворении CO_2 в воде образуется раствор угольной кислоты H_2CO_3



Рассчитаем начальную молярную концентрацию (c_0) полученного раствора. Известно, что при нормальных условиях (н. у.) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л. Следовательно, концентрацию CO_2 в воде и концентрацию H_2CO_3 можно рассчитать из соотношения

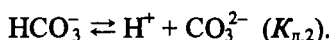
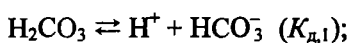
$$c_0 = \frac{V_r}{22,4V_n},$$

где V_n — объем воды; V_r — объем CO_2 .

Подставляя числовые значения, получаем

$$c_0 = \frac{11,2}{22,4 \cdot 10} = 0,05 \text{ моль/л}.$$

Угольная кислота является слабым электролитом и диссоциирует в воде по двум ступеням:



Константа диссоциации $K_{д,1} \gg K_{д,2}$, поэтому рН полученного раствора рассчитаем по первой ступени диссоциации. Согласно табличным данным, для угольной кислоты $K_{д,1} = 4,45 \cdot 10^{-7}$. Степень диссоциации

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{д,1}}{c_0}} = \sqrt{\frac{4,45 \cdot 10^{-7}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 3 \cdot 10^{-3}.$$

Концентрация ионов H^+ в растворе при растворении в воде углекислого газа

$$c_{\text{H}^+} = \alpha c_0 = 3 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Определим рН полученного раствора

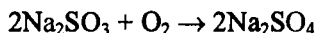
$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+} = -\lg 1,5 \cdot 10^{-4} = 3,8.$$

По величине рН можно сделать вывод, что при растворении в воде CO_2 получаем раствор с кислой реакцией среды.

XI.13. Для восстановления кислорода в воду вводят восстановители (Na_2SO_3 и/или N_2H_4). Пусть 20 м^3 природной воды содержат 14 мг/л кислорода O_2 . Для частичного восстановления кислорода в воду ввели 63 мг/л сульфита натрия Na_2SO_3 . Определите, сколько кислорода осталось в воде и сколько гидразина N_2H_4 нужно ввести в воду для полного ее обескислороживания.

Решение. Молярные массы реагентов: $M_{\text{O}_2} = 32 \text{ г/моль}$, $M_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 126 \text{ г/моль}$, $M_{\text{N}_2\text{H}_4} = 32 \text{ г/моль}$.

Реакция обескислороживания воды с помощью сульфита натрия протекает по уравнению



Из уравнения химической реакции видно, что 2 моль Na_2SO_3 взаимодействуют с 1 моль O_2 . Исходя из этого, можно составить пропорцию и определить изменение концентрации кислорода ρ_{O_2} , прореагировавшего с заданной массой сульфита натрия:

$$\rho_{\text{O}_2} = \frac{\rho_{\text{Na}_2\text{SO}_3} M_{\text{O}_2}}{2 M_{\text{Na}_2\text{SO}_3}} = \frac{63 \cdot 32}{2 \cdot 126} = 8 \text{ мг/л.}$$

Остаточное количество растворенного кислорода после частичной дегазации воды

$$\rho_{\text{O}_2}^{\text{ост}} = \rho_{\text{O}_2}^{\text{исх}} - \rho_{\text{O}_2} = 14 - 8 = 6 \text{ мг/л.}$$

Реакция обескислороживания воды с помощью гидразина протекает по уравнению



Из уравнения химической реакции видно, что 1 моль N_2H_4 взаимодействует с 1 моль O_2 . Составим пропорцию и определим концентрацию гидразина $\rho_{\text{N}_2\text{H}_4}$, необходимого для дегазации остаточного кислорода $\rho_{\text{O}_2}^{\text{ост}} = 6 \text{ мг/л}$

$$\rho_{\text{N}_2\text{H}_4} = \frac{M_{\text{N}_2\text{H}_4} \rho_{\text{O}_2}^{\text{ост}}}{M_{\text{O}_2}} = \frac{32 \cdot 6}{32} = 6 \text{ мг/л.}$$

В расчете на заданный объем воды 20 м^3 количество требуемого гидразина составит

$$m_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6 \cdot 10^{-3} \cdot 20 \cdot 10^3 = 120 \text{ г.}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

11.1. Определите тепловой эффект получения водорода из твердого гидрида натрия NaH с помощью жидкой воды при стандартном состоянии реагентов и 298 К . Энтальпия образования $\Delta_f H_{298, \text{NaH}}^0 = -57,3 \text{ кДж/моль}$.

11.2. Определите область температур, при которых возможна реакция получения жидкого метанола CH_3OH из водорода и монооксида углерода CO при стандартных состояниях реагентов.

11.3. Определите область температур, при которых возможен процесс получения газообразного аммиака NH_3 из газообразных азота и водорода при стандартных давлениях газов.

11.4. Сколько килограммов гидрида кальция CaH_2 необходимо израсходовать для получения 560 м^3 водорода (н.у.)?

11.5. Какой объем водорода можно получить из 3 кг твердого гидрида калия KH с помощью жидкой воды (н.у.)?

11.6. Какой объем водорода можно получить из алюмогидрида калия $\text{K}[\text{AlH}_4]$ массой 700 г при его взаимодействии с водой (н.у.)?

11.7. Какой объем водяного пара получается от взрыва смеси 220 мл водорода и 220 мл кислорода при 100°C и давлении $101,3 \text{ кПа}$?

11.8. Определите, при каких температурах при стандартном давлении термодинамически возможно разложение воды на водород и кислород.

11.9. Какой объем кислорода (н.у.) можно получить при разложении 200 мл 15,5%-ного раствора пероксида водорода H_2O_2 , плотность раствора 1,1 г/мл?

11.10. Рассчитайте, что имеет больший объем при одинаковых условиях: 1 кг O_2 или 1 кг O_3 ? Во сколько раз?

11.11. Определите массовую долю (%) пероксида водорода H_2O_2 в растворе, если при разложении его 500 г выделилось 5,6 л кислорода (н.у.)

11.12. Определите область температур, при которых происходит самопроизвольное окисление кислородом монооксида азота NO и превращение его в диоксид азота NO_2 при стандартном давлении газов.

11.13. Может ли реакция взаимодействия газообразных азота и кислорода с образованием монооксида азота NO самопроизвольно протекать при 298 К и стандартных давлениях газов? Определите область температур самопроизвольного протекания этой реакции.

11.14. Рассчитайте водородный показатель раствора азотистой кислоты HNO_2 , который образовался при растворении 2,24 л N_2O_3 в 10 л воды.

11.15. Сколько литров диоксида серы SO_2 при нормальных условиях можно получить при сжигании серы массой 500 г?

11.16. В 10 л воды растворили 2,24 л газообразного триоксида серы SO_3 . Рассчитайте молярную и нормальную концентрации полученного при этом раствора серной кислоты.

11.17. Рассмотрите термодинамическую возможность превращения сероводорода H_2S в элементарную серу по реакции окисления кислородом при стандартных давлениях газов и 298 К. Напишите уравнение реакции.

11.18. Рассчитайте, какое количество серы можно получить из 11,2 м³ сероводорода H_2S по реакции окисления его кислородом (н.у.).

11.19. Сколько литров хлористого водорода HCl (н.у.) содержится в 1 л 10%-ного раствора соляной кислоты (плотность 1,05 г/мл)? Определите нормальную концентрацию раствора.

11.20. Сколько металлического Zn прореагировало с соляной кислотой, если при этом выделилось 112 мл газообразного водорода (н.у.)?

11.21. Сколько металлического Al прореагировало с соляной кислотой, если при этом выделилось 336 мл газообразного водорода (н.у.)?

11.22. В результате разложения водой 15,6 г пероксида натрия Na_2O_2 выделился кислород. Рассчитайте, сколько перманганата калия KMnO_4 необходимо подвергнуть термическому разложению для получения такого же объема кислорода.

11.23. Смесь угля и серы массой 10 г сожгли в избытке кислорода, сера окислилась до SO_2 , уголь — до CO_2 . Полученная смесь газов была поглощена 1 л 1,2 М раствора NaOH . На нейтрализацию оставшейся щелочи было израсходовано 9,8 г H_2SO_4 . Рассчитайте массовые доли (%) компонентов в исходной смеси.

11.24. Рассчитайте, сколько литров хлора, приведенных к нормальным условиям, можно получить по реакции взаимодействия соляной кислоты и хлорной извести из 1 кг хлорной извести, содержащей 43% гипохлорита кальция?

11.25. В результате взаимодействия перманганата калия KMnO_4 массой 31,6 г с соляной кислотой был получен хлор. Рассчитайте, сколько диоксида марганца MnO_2 потребуется для получения такого же количества хлора по реакции взаимодействия MnO_2 с соляной кислотой.

11.26. Определите, сколько мл 0,1 н. раствора трилона Б и 0,1 н. раствора HCl израсходовано при определении жесткости воды методом комплексонометрии, если объем пробы воды равен 100 мл. Результаты анализа: общая жесткость $\text{Ж}_o = 3$ ммоль экв/л, карбонатная жесткость $\text{Ж}_к = 2,5$ ммоль экв/л.

11.27. Определите, сколько мл 0,1 н. раствора трилона Б и 0,05 н. раствора HCl израсходовано при определении жесткости воды методом комплексонометрии, если объем пробы воды равен 100 мл. Результаты анализа: общая жесткость $\text{Ж}_o = 2,5$ ммоль экв/л, карбонатная жесткость $\text{Ж}_к = 2$ ммоль экв/л.

11.28. Какую массу и каких реагентов нужно затратить на умягчение 7 л воды, имеющей следующие величины жесткости: $\text{Ж}_к = 4$ ммоль экв/л, $\text{Ж}_o = 5$ ммоль экв/л. Составьте уравнения процессов умягчения.

11.29. Какую массу и каких реагентов нужно затратить на умягчение 30 л воды, имеющей следующие величины жесткости: $\text{Ж}_к = 1,6$ ммоль экв/л, $\text{Ж}_o = 2,75$ ммоль экв/л. Составьте уравнения процессов умягчения.

11.30. На умягчение 10 л воды израсходовано Ca(OH)_2 массой 3,7 г и Na_2CO_3 массой 1,06 г. Рассчитайте общую жесткость Ж_o исходной воды. Составьте уравнения процессов умягчения.

11.31. На умягчение 150 л воды израсходовано Ca(OH)_2 массой 5,57 г и Na_2CO_3 массой 26,6 г. Рассчитайте общую жесткость Ж_o исходной воды. Составьте уравнения процессов умягчения.

11.32. При термическом умягчении 10 л воды образовался осадок массой 2 г. Определите остаточную $\text{Ж}_{\text{нк}}$, если исходная общая жесткость воды Ж_o составляла 6,5 ммоль экв/л. Составьте уравнение процесса умягчения.

11.33. При термическом умягчении 20 л воды образовался осадок массой 2 г. Определите остаточную $J_{нк}$, если исходная общая жесткость воды J_0 составляла 5 ммоль экв/л. Напишите уравнение процесса умягчения.

11.34. В 4 м³ воды содержатся $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ массой 648 г и CaCl_2 массой 1335 г. Определите жесткость, солесодержание и pH воды.

11.35. В 10 м³ воды содержатся $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ массой 2430 г и CaCl_2 массой 1110 г. Определите жесткость, солесодержание и pH воды.

11.36. Сколько литров 2 М раствора сульфита натрия Na_2SO_3 необходимо израсходовать для восстановления кислорода, растворенного в 50 м³ питательной воды, содержащей 3,2 мг/л O_2 ?

11.37. Сколько литров 1 М раствора сульфита натрия Na_2SO_3 необходимо израсходовать для восстановления кислорода, растворенного в 500 м³ питательной воды, содержащей 0,4 мг/л O_2 ?

11.38. Сколько литров 1,5 М раствора гидразина N_2H_4 необходимо израсходовать для восстановления кислорода, растворенного в 50 м³ питательной воды, содержащей 3,2 мг/л O_2 ?

11.39. Сколько литров 1 М раствора гидразина N_2H_4 необходимо израсходовать для восстановления кислорода, растворенного в 325 м³ питательной воды, содержащей 0,64 мг/л O_2 ?

11.40. В 3 л воды растворен 1 л CO_2 . Рассчитайте pH раствора.

11.41. В 7 л воды растворено 4 л CO_2 . Рассчитайте pH раствора.

11.42. Рассчитайте, как изменилась в воде концентрация ионов Ca^{2+} , если в воду после фильтрования через Na-катионит перешло 23 мг/л Na^+ .

11.43. Рассчитайте изменение жесткости воды в результате Na-катионирования, если концентрация ионов Na^+ в воде увеличилась на 46 мг/л. Составьте уравнение процесса. Изменилось ли солесодержание воды?

11.44. Рассчитайте изменение жесткости воды в результате Na-катионирования, если концентрация ионов Na^+ в воде увеличилась на 23 мг/л. Составьте уравнение процесса. Изменилось ли солесодержание воды?

11.45. Общая жесткость воды равна 4,1 ммоль экв/л. Через ионообменный фильтр пропущено 100 л H_2O . Сколько молей эквивалентов Ca^{2+} , Mg^{2+} задержано фильтром, если жесткость воды при этом снизилась до 0,1 ммоль экв/л? Составьте уравнения процессов.

11.46. Общая жесткость воды равна 6 ммоль экв/л. Через ионообменный фильтр пропущено 10 л H_2O . Сколько молей эквивалентов Ca^{2+} , Mg^{2+} задержано фильтром, если жесткость воды при этом снизилась до 0,5 ммоль экв/л? Составьте уравнения процессов.

11.47. Рассчитайте изменение жесткости воды в результате Н-катионирования, если в воду перешло 10 мг/л ионов H^+ . Составьте уравнение процесса.

11.48. Рассчитайте массу гидразина N_2H_4 , которую нужно ввести для обескислороживания 1 куб. м воды, содержащей 64 мг/л кислорода, если в воду предварительно было введено 126 мг/л сульфита натрия Na_2SO_3 . Составьте уравнения процессов.

11.49. Рассчитайте массу гидразина N_2H_4 , которую нужно ввести для обескислороживания 20 м³ воды, содержащей 32 мг/л кислорода, если в воду предварительно было введено 63 мг/л сульфита натрия Na_2SO_3 . Составьте уравнения процессов.

11.50. В 5 л воды растворено 2 л CO_2 и 3 л NH_3 . Рассчитайте pH раствора.

11.51. Рассчитайте солесодержание воды, в которой было растворено 162 мг/л $Ca(HCO_3)_2$ после Н-катионирования и ОН-анионирования, если при этом образовалось 1,95 ммоль/л воды.

11.52. Рассчитайте солесодержание воды, в которой было растворено 222 мг/л $CaCl_2$ после Н-катионирования и ОН-анионирования, если при этом образовалось 3,8 ммоль/л воды.

ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ

11.53. Согласно анализу, жесткость воды составила: $J_0 = 2,5$ ммоль экв/л, $J_x = 2$ ммоль экв/л. Исходя из анализа жесткости, считая, что в воде содержатся только соли $CaCl_2$ и $Ca(HCO_3)_2$, рассчитайте: а) солесодержание и pH исходной воды; б) солесодержание воды после Na-катионирования; в) pH воды после Н-катионирования; г) солесодержание и pH воды после параллельного Н — Na-катионирования.

11.54. Согласно анализу, жесткость воды составила: $J_0 = 3,5$ ммоль экв/л, $J_x = 2$ ммоль экв/л. Исходя из анализа жесткости воды, считая, что в воде содержатся только соли $CaCl_2$ и $Ca(HCO_3)_2$, рассчитайте: а) солесодержание и pH исходной воды; б) солесодержание воды после Na-катионирования; в) pH воды после Н-катионирования; г) солесодержание и pH воды после параллельного Н — Na-катионирования.

11.55. Согласно анализу, жесткость воды составила: $J_0 = 5$ ммоль экв/л, $J_x = 4$ ммоль экв/л. Исходя из анализа жесткости воды, считая, что в воде содержатся только соли $CaCl_2$ и $Ca(HCO_3)_2$, рассчитайте: а) солесодержание и pH исходной воды; б) солесодержание воды после Na-катионирования; в) pH воды после Н-катионирования; г) солесодержание и pH воды после параллельного Н — Na-катионирования.

11.56. При упаривании 100 л воды на дне сосуда осталось 50 г CaCO_3 . Общее умягчение воды при этом составило 83 %. Определите массу реагента, который нужно ввести в воду для полного ее умягчения. Напишите уравнения термического и реагентного умягчения.

11.57. В 10 л воды содержатся $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ массой 3240 мг, MgCl_2 массой 950 мг и NaCl массой 29 мг. После реагентного умягчения воды ее жесткость снизилась: J_k — на 70 %, $J_{\text{нк}}$ — на 75%. Рассчитайте остаточные жесткость J_0 и солесодержание обработанной воды.

11.58. В 1 м³ воды содержатся $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ массой 162 г, MgCl_2 массой 95 г и NaCl массой 29 г. После реагентного умягчения воды ее жесткость снизилась: J_k — на 85 %, $J_{\text{нк}}$ — на 80 %. Рассчитайте остаточные жесткость J_0 и солесодержание обработанной воды.

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

Т а б л и ц а . Результаты анализа природной воды

Номер варианта	$V, \text{ м}^3$	$J_k, \text{ ммоль экв/л}$	$J_0, \text{ ммоль экв/л}$
1	10	2,5	4,0
2	75	3,0	4,0
3	100	3,0	4,5
4	15	2,5	4,0
5	10	2,5	5,5
6	20	3,5	4,0
7	2	1,0	1,5
8	50	2,0	3,0
9	10	2,0	3,5
10	2	1,5	4,0
11	2	2,5	4,5
12	45	2,0	3,5
13	150	2,0	4,0
14	7	1,5	3,5
15	1	2,5	3,0
16	5	1,0	2,5
17	50	1,5	2,5
18	3	1,5	3,0
19	30	1,0	2,0
20	25	2,0	2,5

Считая, что в воде содержатся только соли $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и CaCl_2 , рассчитайте: а) солесодержание и рН исходной воды; б) массу осадка после термического умягчения воды; в) количество реагентов, необходимых для умягчения воды методом осаждения (расчет вести на 100 %-ные растворы умягчающих реагентов); г) солесодержание и рН воды после Na-катионирования; д) солесодержание и рН воды после H-катионирования; е) солесодержание и рН воды после H-катионирования и OH-анионирования.

12. ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ

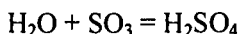
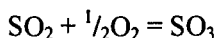
Многие процессы, вызывающие вредное воздействие на окружающую среду, имеют химический характер. Понимание законов химии и их использование, применение химических веществ и новых технологий помогают решать многие экологические проблемы, например, такие, как «кислотные» дожди, «парниковый» эффект, фотохимический смог, выбросы транспортных средств и предприятий. В данной главе будут представлены упражнения и задачи по некоторым экологическим проблемам, связанным с химическими процессами и веществами. Описание рассматриваемых процессов и некоторых путей решения проблем [см. 1, гл. 15].

Для характеристики токсичности веществ введено понятие предельно допустимой концентрации (ПДК). Под ПДК понимается такая концентрация элемента или химического соединения, которая при ежедневном воздействии в течение длительного времени на организм человека не вызывает каких-либо патологических изменений или заболеваний, а также не нарушает биологического оптимума для человека. Для санитарной оценки воздушной среды используется несколько видов ПДК, в том числе ПДК вещества в воздухе рабочей зоны (ПДКр.з.), и среднесуточная ПДК вещества в воздухе населенных мест (ПДКс.с.). Минимальные значения ПДКр.з. имеют следующие неорганические вещества (мг/м^3): Be (0,001), карбонил никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (0,0005), растворимые соли родия (0,001 на Rh), платины (0,002 на Pt), ртуть и ее соединения (0,01 на Hg), свинец, кадмий, серебро, теллур и их соединения (0,01 соответственно на Pb, Cd, Ag и Te), галогениды таллия (0,01), оксид хрома (VI) (0,01), литий и его соединения (0,03 на Li). ПДКс.с. обычно на 1—2 порядка ниже ПДКр.з. Для водоемов также принято несколько видов ПДК. Значения предельно допустимой концентрации неорганических веществ в воде водоемов ПДКв приведены в (П. 18).

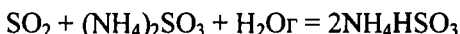
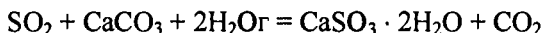
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ И ОТВЕТОВ НА ВОПРОСЫ

ХИ.1. После дождя обнаружено подкисление почвы и увеличение содержания в ней сульфат-ионов. Чем обусловлено это явление и каким образом можно его предотвратить или хотя бы уменьшить его вредное воздействие?

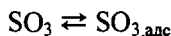
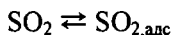
Ответ. Подкисление почвы обусловлено «кислотным» дождем. Повышенное содержание ионов SO_4^{2-} свидетельствует о том, что капли дождя содержали H_2SO_4 , которая образовалась по реакциям из оксидов серы, выброшенных электростанциями или предприятиями



Для предупреждения вредных выбросов оксидов серы необходимо изменить технологию генерации электроэнергии, например на электрохимическую, проводить предварительное удаление серы из топлива или производить серную кислоту на металлургических заводах параллельно с получением металлов. Содержание оксидов серы в отходящих газах можно снизить путем нейтрализации, например по реакциям



или адсорбцией на некоторых адсорбентах [1, § 6.3]



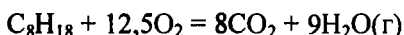
ХИ.2. К общепланетарным явлениям относится «парниковый» эффект. Чем он вызван? Какие пути решения проблемы «парникового» эффекта вы знаете?

Ответ. «Парниковый» эффект обусловлен повышением содержания в атмосфере газов (CO_2 , CH_4 и др.), прозрачных для солнечных лучей, но отражающих инфракрасное излучение [1, гл. 15]. Это вызывает повышение температуры на Земле с очень неприятными последствиями. Диоксид углерода является продуктом сжигания органического топлива, метан выделяется из болот при добыче нефти и газа, а также при таянии ледников. Для снижения выбросов CO_2 необходимо применять новые технологии генерации энергии, например электрохимические, обеспечивающие более высокий КПД или использовать энергию возобновляемых источников (солнечную и ветровую).

ХИ.3. Если заменить автомобиль мощностью 40 кВт, работающий на бензине (условного состава C_8H_{18}) с КПД 20%, на электромобиль на топливных элементах, работающем на том же топливе, но с КПД 40%, то насколько снизится объем (при н. у.) выбрасываемого CO_2 на расстоянии 120 км при движении со скоростью 60 км/ч?

Решение. Время, за которое машины пройдут 120 км, равно двум часам. Соответственно теоретическая потребность в энергии составляет $40 \text{ кВт} \times 2 \text{ ч} = 80 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ или 288 МДж.

Реакцию горения топлива указанного состава можно представить уравнением



Энтальпию реакции можно рассчитать по закону Гесса [1, § 5.2]

$$\Delta H_{x.p} = -5065 \text{ кДж/моль.}$$

Соответственно мольный расход топлива автомобилем N_A и электромобилем N_B составят:

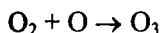
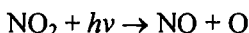
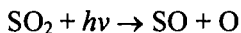
$$N_A = 288 / (0,2 \cdot 5,065) = 284,3 \text{ моль} \text{ и } N_B = 288 / (0,4 \cdot 5,065) = \\ = 142,15 \text{ моль, т.е. } \Delta N = 142,15 \text{ моль.}$$

Так как на 1 моль C_8H_{18} приходится 8 моль CO_2 , а объем моль газа при н. у. равен 22,4 л, то уменьшение объема выбросов CO_2 составит

$$\Delta V = 142,15 \cdot 8 \cdot 22,4 = 25473 \text{ л.}$$

ХИ.4. Что такое фотохимический смог? Каким образом он образуется? Какие имеются пути его предотвращения?

Ответ. Смог образуется в некоторых крупных городах и представляет собой скопление ядовитых газов, жидких капель и твердых частиц. Образование смога наблюдается в слабо вентилируемых городах с атмосферой, загрязненной выхлопными газами автомобилей и выбросами предприятий. Под действием солнечных лучей в нижних слоях атмосферы образуется активный кислород, например по реакциям

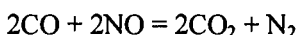


Атомарный кислород и озон окисляют углеводороды до альдегидов, кетонов и других токсичных соединений. Смесь токсичных органических соединений, оксидов серы и азота, озона и других частиц и образуют чрезвычайно вредный для здоровья людей смог. Для преду-

преждения его образования необходимо снизить уровень загрязнений атмосферы городов, например, заменив (хотя бы частично) автомобили на электромобили, использовать каталитические нейтрализаторы выхлопных газов [1, § 7.5], предотвращать вредные выбросы предприятий (см. предыдущие примеры), научно планировать застройку городов.

ХII.5. В ХII.4 показано, что для снижения вредных выбросов из автомобилей используются каталитические нейтрализаторы. Возможна ли окислительно-восстановительная реакция между CO и NO с образованием нетоксичных продуктов при 350 К и стандартных состояниях компонентов?

Решение. Реакция между CO и NO может быть представлена уравнением



Рассчитаем стандартные энергию Гиббса, энтальпию и энтропию этой реакции при 298 К с использованием закона Гесса и значений стандартных энергий Гиббса и энтальпий образования, а также энтропий исходных веществ и продуктов реакций (см. П.4). В результате получаем, что $\Delta G_{\text{х.р}298}^0 = -687,88$ кДж, т. е. при 298 К и стандартных состояниях веществ реакция возможна. Значение стандартной энергии Гиббса реакции при 350 К находим по уравнению

$$\Delta G_{350}^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0.$$

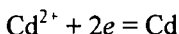
В результате находим, что $\Delta G_{350}^0 = -677,7$ кДж, т.е. реакция возможна.

ХII.6. В сточной воде находятся ионы Be^{2+} (0,003 моль/л). Во сколько раз необходимо разбавить сточную воду, чтобы ее можно было сливать в водоем?

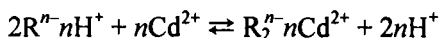
Решение. Содержание вредных примесей в воде, сливаемой в водоем, не должно превышать предельно допустимую концентрацию (ПДК), которая для Be^{2+} составляет 0,0002 мг/л (см. П. 18). В соответствии с условием, концентрация ионов бериллия равна $0,003$ (моль/л) $\cdot 9$ г/моль = $0,027$ г/л = 27 мг/л. Для достижения ПДК воду необходимо разбавить в $27/0,0002 = 135000$ раз.

ХII.7. В сточной воде имеются ионы Cd^{2+} и CN^- . Какие способы вы можете предложить для снижения их содержания или практически полного удаления? Напишите уравнения реакций.

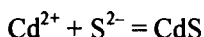
Ответ. Согласно [1, § 15.3] катионы можно удалить электроосаждением на электродах с высокоразвитой поверхностью



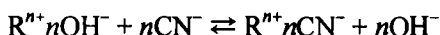
методом ионного обмена



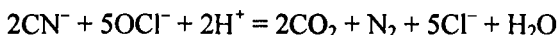
или осаждения в виде малорастворимой соли



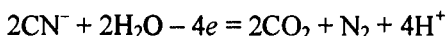
Анионы CN^- можно удалить ионным обменом



окислением, например гипохлоритом



или электроокислением



ХИ.8. Если в сточной воде объемом 100 л имеются ионы Cd^{2+} (0,01 г/л), то какая масса ионов Na^+ должна перейти в раствор из Na -катионита, чтобы удалились все ионы Cd^{2+} ?

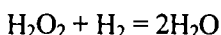
Решение. В соответствии с законом эквивалентов (см. с. 6—8) вещества реагируют в эквивалентных отношениях, т. е. 1 моль эквивалентов Cd^{2+} обменивается с 1 моль эквивалентов Na^+ . Масса моля эквивалента Cd^{2+} составляет $112,4/2 = 56,2$ г/моль экв. Соответственно концентрация ионов Cd^{2+} равна $0,01/56,2 = 0,000178$ моль экв/л, а в 100 л содержится 0,0178 моль экв Cd^{2+} . Такое же количество ионов Na^+ должно перейти в раствор. Масса моль эквивалентов Na^+ равна 23 г/моль экв. Поэтому для полного удаления ионов кадмия в раствор должна перейти масса ионов натрия, равная $0,0178 \cdot 23 = 0,41$ г.

ХИ.9. Если ионы Cd^{2+} удалять из сточных вод методом электроосаждения, то какое количество электричества необходимо для удаления 0,01 г/л ионов из 100 л сточных вод при выходе по току 60 %?

Решение. В предыдущем примере было рассчитано количество ионов кадмия — 0,0178 моль экв. В соответствии с законом Фарадея [1, § 9.2], для осаждения моль эквивалентов вещества на катоде теоретически необходимо количество электричества, равное $1F$ или 96500 Кл. Соответственно для осаждения 0,0178 моль экв. теоретически необходимо $0,0178 \cdot 96500 = 1717,8$ Кл. Так как выход по току составляет 60 %, то практически необходимо $1717,8/0,6 = 2863$ Кл.

ХИ.10. В 1000 л сточной воды имеется пероксид водорода, H_2O_2 (0,34 г/л). Какой способ очистки от пероксида водорода вы можете предложить? Какое количество реагентов необходимо для его полного удаления?

Решение. Пероксид водорода является сильным окислителем, поэтому его можно восстановить, например водородом

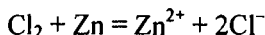


Эта реакция при стандартных состояниях и 298 К протекает самопроизвольно ($\Delta G_{x,p} = -354$ кДж/моль). Молярная концентрация пероксида водорода равна $0,34$ (г/л)/ 34 (г/моль) = $0,01$ моль/л. В соответствии с приведенным выше уравнением реакции расход водорода также будет составлять $0,01$ моль/л или 10 моль на 1000 л. Объем водорода при н.у. будет равен $22,4 \cdot 10 = 224$ л.

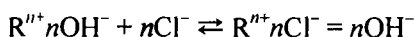
Пероксид водорода также можно разложить на катализаторах по реакции $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

ХИ.11. В 10 м^3 сточной воды растворен Cl_2 с концентрацией $0,00709$ г/л. Какой способ очистки воды от хлора вы можете предложить и какая масса реагентов для этого потребуется?

Решение. Хлор является окислителем, поэтому его можно восстановить, например цинком



Затем ионы цинка и хлора можно удалить химическим обессоливанием, которое заключается в последовательном Н-катионировании и ОН-анионировании (см. [1, § 8.6]):

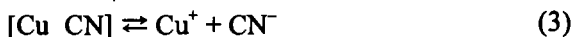
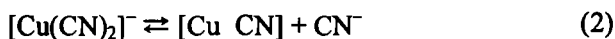


Эквивалентом хлора в реакции взаимодействия с цинком является $0,5 \text{ Cl}_2$, масса моль эквивалента равна $70,9/2 = 35,45$ г/моль экв. Концентрация хлора равна $0,0709/35,45 = 0,002$ моль экв/л, а в 10 м^3 содержится 20 моль эквивалентов хлора. Такое же количество моль эквивалентов (или $20 \cdot 32,7 = 654$ г) должно быть израсходовано цинка для полного восстановления хлора. Такое же количество моль эквивалентов ионов H^+ и OH^- перейдет из ионитов в раствор. Такое же количество моль эквивалентов кислоты и щелочи теоретически необходимо израсходовать для регенерации ионитов, т. е. для проведения приведенных выше реакций ионного обмена в обратном направлении.

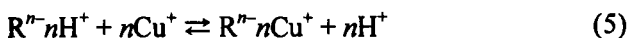
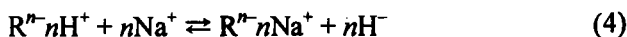
ХИ.12. В 1000 л сточной воды содержится $0,1385$ г/л $\text{Na}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$. Какое количество ионов H^+ и OH^- перейдет в воду из ионитов и сколько образуется воды при химическом обессоливании этой сточной воды?

Решение. Комплексное соединение в растворе полностью диссоциирует на внешнюю и внутреннюю сферы, комплекс (внутренняя

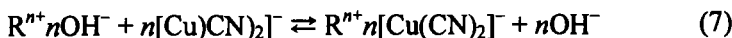
сфера) — ступенчато на комплексные ионы, ионы комплексобразователя и лиганды.



Соответственно, в растворе будут находиться ионы Na^+ , Cu^+ , CN^- и $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$. Реакции Н-катионирования можно представить уравнениями



Реакции ОН-анионирования можно представить уравнениями



По мере протекания реакций (4) — (7) равновесия реакций (1) — (3) будут смещаться в правую сторону. Соответственно на моль эквивалентов ионов Na^+ и Cu^+ в раствор будет переходить по моль эквивалентов ионов H^+ , а на моль эквивалентов CN^- — моль эквивалентов ионов OH^- . Молярная концентрация комплексного соединения равна $0,1385/138,5 = 0,001$ моль/л. Соответственно концентрации ионов Na^+ и Cu^+ будут равны по $0,001$ моль экв/л, ионов CN^- $0,002$ моль экв/л. Суммарное количество анионов и катионов в 1000 л воды было по $0,002 \cdot 1000 = 2$ моль эквивалентов. Такие же количества ионов H^+ и OH^- перейдут в воду и молекул воды образуются после химического обессоливания.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

12.1. Для реакции нейтрализации диоксида серы карбонатом кальция (см. пример XII.1) определите: а) возможна ли эта реакция при 298 K и стандартных состояниях веществ; б) область температур, в которой реакция может протекать при стандартных состояниях веществ.

12.2. В XII.1 приведен другой способ (адсорбция) снижения содержания оксидов серы в выбросах. Какие условия благоприятствуют удалению оксидов серы по этому способу?

12.3. После дождя обнаружено подкисление почвы и увеличение содержания нитрат- и нитрит-ионов в почве. Как называется это явление, вызывающее подкисление почвы? Какими процессами оно вызывается? Какие способы предотвращения этого явления или уменьшения его масштаба вы можете предложить?

12.4. Основным способом решения проблемы «парникового» эффекта является снижение выбросов диоксида углерода. Если заменить тепловую электростанцию, работающую на метане с КПД 40 %, на электрохимическую электростанцию с КПД 60%, то насколько снизится выброс CO_2 на 1 МДж вырабатываемой энергии?

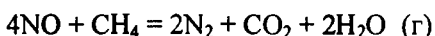
12.5. На сколько $\text{м}^3/\text{сутки}$ (при н. у.) снизится выброс диоксида углерода от электростанции мощностью 100 МВт, работающей на метане, при замене тепловой станции с КПД 40% на электрохимическую станцию с КПД 60%?

12.6. На сколько литров (при н. у.) снизится выброс CO_2 за 140 км пути из транспортного средства мощностью 80 кВт, работающего на метане и движущегося со скоростью 70 км/ч, при замене автомобиля с КПД 20%, на электромобиль с топливными элементами с КПД 40%?

12.7. На сколько литров (при н. у.) снизится выброс диоксида углерода транспортного средства мощностью 80 кВт, движущегося со скоростью 70 км/ч, за 140 км пути, при замене автомобиля, работающего на жидком метаноле с КПД 20 %, на электромобиль с топливными элементами, работающими на метаноле с КПД 40 %?

12.8. Возможна ли самопроизвольная реакция в нейтрализаторе автомобиля между CO и H_2O при 350 К с образованием нетоксичных веществ: а) при стандартных состояниях веществ; б) при относительных парциальных давлениях продуктов реакции, равных 1, и исходных веществ, равных двум? Какие факторы будут влиять на увеличение выхода продуктов реакции?

12.9. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции



в нейтрализаторе автомобиля при 350 К при стандартных состояниях всех веществ? Как будет влиять повышение температуры на положение равновесия этой реакции?

12.10. Как изменится состав продуктов реакции в выбросах автомобиля при замене октана C_8H_{18} на водород? Возможна ли самопроизвольная реакция между водородом и оксидом азота NO в нейтрализаторе автомобиля с образованием нетоксичных продуктов при 400 К и при стандартных состояниях всех веществ?

12.11. Если принять, что каменный уголь содержит (массовые доли в %): углерода — 85, водорода — 7, серы — 3 и воды — 5, то ка-

кие вредные компоненты и в каких объемных соотношениях они будут находиться в продуктах горения: а) при недостатке кислорода (углерод сгорает до CO); б) при полном сгорании компонентов?

12.12. Во сколько раз необходимо разбавить сточную воду, содержащую 0,001 моль/л Hg^{2+} , чтобы ее можно было сливать в водоем?

12.13. Во сколько раз необходимо разбавить сточную воду, содержащую 0,001 моль/л фенола, чтобы ее можно было сливать в водоем, если ПДКв фенола равна 0,001 мг/л?

12.14. Во сколько раз необходимо разбавить сточную воду, содержащую 0,001 моль/л KCN, чтобы ее можно было сливать в водоем?

12.15. Какое количество ионов Na^+ должно перейти в 1000 л сточной воды при удалении из нее способом Na-катионирования ионов Hg^{2+} , концентрация которых составляет 0,02 г/л?

12.16. Какое количество ионов Na^+ должно перейти в 1000 л сточной воды, содержащей 0,001 г/л Be^{2+} , при удалении вредных ионов методом Na-катионирования?

12.17. Рассчитайте уменьшение количества ионов NO_2^- в 1000 л сточной воды, в которую при OH^- анионировании перешло 17 г ионов OH^- .

12.18. Рассчитайте уменьшение концентрации радиоактивного иона Sr^{2+} после Na-катионирования, при котором концентрация ионов Na^+ возросла на 92 мг/л.

12.19. Какое количество электричества потребуется для электроосаждения свинца из 1000 л сточных вод, содержащих 0,03 г/л Pb^{2+} при выходе по току 70%?

12.20. Если в насыщенную по ионам свинца сточную воду добавить сульфат натрия с активностью ионов SO_4^{2-} , равной 0,03 моль/л, то какую активность будут иметь ионы свинца в этой воде?

12.21. В 10 м^3 сточной воде имеется гидразин N_2H_4 с концентрацией 0,032 г/л. Какой объем воздуха (при н.у.), продуваемого через сточную воду, необходим для полного окисления гидразина (при условии полного использования кислорода на окисление гидразина)?

12.22. В 1000 л сточной воды находится фенол с концентрацией 0,094 г/л и CH_3OH с концентрацией 0,032 г/л. Какая масса пероксида водорода необходима для полного окисления этих примесей?

12.23. Рассчитайте теоретический часовой расход гипохлорита натрия на окисление цианид-ионов в сточных водах, содержащих 26 г/л CN^- , при сбросе в час 45 т воды (пл. $1,02 \text{ г/см}^3$).

12.24. В 1000 л сточной воды находятся ионы Li^+ с концентрацией 0,0439 мг/л. Какое количество ионов натрия перейдет в воду в результате Na-катионирования при достижении ПДК в по Li^+ ?

12.25. Снизится ли концентрация Pb^{2+} до значения ПДК_в, если в сточную воду, насыщенную сульфатом свинца, добавить 10^{-2} моль/л ионов SO_4^{2-} ? При расчетах принимайте активности ионов равными концентрациям. Какая должна быть минимальная активность сульфат-ионов, чтобы концентрация свинца снизилась до значения ПДК_в?

12.26. Снизится ли концентрация Cu^{2+} до значения ПДК_в, если в сточную воду, насыщенную гидроксидом меди, добавить 10^{-3} моль/л гидроксид-ионов? При расчетах принимайте активности ионов равными концентрациям. Какая должна быть минимальная активность гидроксид-ионов, чтобы концентрация ионов меди снизилась до значения ПДК_в?

12.27. Какое количество электричества необходимо для электрохимического окисления фенола с целью снижения его концентрации с 0,01 мг/л до ПДК (0,001 мг/л) в сточной воде объемом 1000 л при условии 100 % выхода по току? Уравнение электрохимической реакции см. [1, § 15.3].

ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ

12.28. В сточной воде находится комплексная соль $Na_2[HgCl_4]$, концентрация которой равна 0,0388 г/л. Рассмотрите возможность удаления этой соли из воды методом химического обессоливания. Напишите уравнения химических реакций, протекающих в растворе и при ионном обмене. Рассчитайте количество молей воды, которое можно получить при химическом обессоливании 1000 л воды. Рассчитайте теоретические массы кислоты (H_2SO_4) и щелочи ($NaOH$), которые необходимы для регенерации ионитов.

12.29. В 1000 л сточной воды находится комплексная соль $Na_2[Cd(CN)_4]$, концентрация которой равна 0,262 г/л. Рассмотрите возможность удаления этой соли методом химического обессоливания. Напишите уравнения реакций диссоциации этой соли и ионного обмена. Рассчитайте количество молей воды, которое должно быть получено при полном удалении ионов соли. Рассчитайте теоретические массы H_2SO_4 и $NaOH$, которые необходимы для регенерации ионитов.

12.30. В сточной воде растворено 159,8 г Br_2 . Какая масса цинка необходима для восстановления брома? Какое количество ионов H^+ , OH^- и молекул воды перейдет в раствор при химическом обессоливании раствора? Какие массы H_2SO_4 и $NaOH$ теоретически необходимы для регенерации ионитов? Напишите уравнения всех рассмотренных реакций.

12.31. Тепловая электростанция мощностью 1000 МВт ежемесячно выбрасывает 4388 т SO_2 , 1800 т NO_2 и 6,7 т CO . Какие полезные

продукты можно получить из этих выбросов? Напишите уравнения химических реакций получения этих продуктов. Рассчитайте массы продуктов, которые теоретически можно ежемесячно получать из этих выбросов.

12.32. В выхлопах автомобилей имеется большое число различных компонентов, в том числе NO , NO_2 , CO , H_2O , CH_4 . Приведите уравнения реакций взаимодействия этих компонентов и продуктов реакций друг с другом с образованием нетоксичных продуктов. Возможны ли эти реакции при 298 К и стандартных состояниях веществ? Определите области температур, в которых эти реакции возможны. Укажите условия, благоприятствующие протеканию этих реакций в прямом направлении.

12.33. Предприятие выбрасывает в воздух NO , CO и SO_2 и в сточные воды — метанол, N_2H_4 , Cd^{2+} , CN^- и пероксид водорода. Предложите схему безотходного процесса утилизацией этих веществ. Напишите уравнения соответствующих реакций.

12.34. Разработайте комплексную систему снижения уровня вредных выбросов в атмосферу крупного промышленного города, имеющего электростанции, работающие на угле, предприятия цветной металлургии, автомобили и автобусы.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение I. Фундаментальные физические константы (по ГСССД 1—87)

Универсальные константы

Скорость света в вакууме	$c = 299\,792\,458$ м/с
Магнитная постоянная	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Н/А ² = $= 12,566\,370\,614 \cdot 10^{-7}$ Н/А ²
Электрическая постоянная	$\epsilon_0 = (\mu_0 c^2)^{-1} = 8,854\,187\,817 \cdot 10^{-12}$ Ф/м
Гравитационная постоянная	$G = 6,672\,59 \cdot 10^{-11}$ м ³ /(кг · с ²)
Постоянная Планка	$h = 6,626\,0755 \cdot 10^{-34}$ Дж · с
Планковская длина $h/(m_p c) = (hG/c^3)^{1/2}$	$l_p = 1,616\,05 \cdot 10^{-35}$ кг

Электромагнитные константы

Элементарный заряд	$e = 1,602\,177\,33 \cdot 10^{-19}$ Кл
Квант магнитного потока $h/2e$	$\Phi_0 = 2,067\,834\,61 \cdot 10^{-15}$ Вб
Магнетон Бора $eh/2m_e$	$\mu_B = 9,274\,0154 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл
Ядерный магнетон $eh/2m_p$	$\mu_N = 5,050\,7866 \cdot 10^{-27}$ Дж/Тл

Атомные константы

Постоянная тонкой структуры $\mu_0 c e^2 / 2h$	$\alpha = 7,297\,353\,08 \cdot 10^{-3}$ $\alpha^{-1} = 137,035\,9895$
Постоянная Ридберга $m_e c \alpha^2 / 2h$ в электрон-вольтах $R, hc/\{e\}$	$R_\infty = 10\,973\,731,534$ м ⁻¹ $13,605\,6981$ эВ
Боровский радиус $\alpha/(4\pi R_e)$	$a_0 = 0,529\,177\,249 \cdot 10^{-10}$ м
Масса покоя электрона	$m_e = 9,109\,3897 \cdot 10^{-31}$ кг
Отношение заряда электрона к его массе	$-e/m_e = -1,758\,819\,62 \cdot 10^{11}$ Кл/кг
Комптоновская длина волны электрона $h/(m_e c)$	$\lambda_c = 2,426\,310\,58 \cdot 10^{-12}$ м
Классический радиус электрона $\alpha^2 a_0$	$r_e = 2,817\,940\,92 \cdot 10^{-15}$ м
Масса покоя протона	$m_p = 1,672\,6231 \cdot 10^{-27}$ кг
Отношение массы протона к массе электрона	$m_p/m_e = 1836,152\,701$
Масса покоя нейтрона	$m_n = 1,674\,9286 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя дейтрона	$m_d = 3,343\,5860 \cdot 10^{-27}$ кг

Физико-химические константы

Постоянная Авогадро	$N_A = 6,022\ 1367 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Атомная единица массы $1 \text{ а.е.м.} = \frac{1}{12}m(^{12}\text{C}) = m_{\text{ат.м.}}$	$1 \text{ а.е.м.} = 1,660\ 5402 \cdot 10^{-27}$ кг
Постоянная Фарадея	$F = 96\ 485,309$ Кл/моль
Универсальная газовая постоянная	$R = 8,314\ 510$ Дж/(моль · К)
Постоянная Больцмана R/N_A	$k = 1,380\ 658 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Молярный объем идеального газа RT/p при нормальных условиях ($T = 273,15$ К, $p = 101\ 325$ Па)	$V_m = 22,414 \cdot 10^{-3}$ м ³ /моль
Постоянная Лшмидта N_A/V_m	$n_0 = 2,686\ 763 \cdot 10^{25}$ м ⁻³

Приложение 2. Важнейшие единицы СИ и их соотношения с единицами других систем

Величина	Единица СИ	Соотношение с единицами других систем
----------	------------	---------------------------------------

Основные единицы

Длина	Метр (м)	1 м = 100 сантиметров (см)
Масса	Килограмм (кг)	1 кг = 1000 граммов (г)
Время	Секунда (с)	1 час = 3600 с
Сила тока	Ампер (А)	
Температура	Кельвин (К)	0 К = -273,15°C
Сила света	Кандела (кд)	
Количество вещества	Моль	

Производные единицы

Объем	Кубический метр (м ³)	1 м ³ = 1000 литров (л)
Сила	Ньютон (Н) ($H = m \cdot \text{кг}/\text{с}^2$)	
Давление	Паскаль (Па) ($\text{Па} = \text{Н}/\text{м}^2$)	1 атмосфера (атм) = 101325 Па
Энергия	Джоуль (Дж) ($\text{Дж} = \text{Н} \cdot \text{м}$)	1 калория (кал) = 4,184 Дж 1 электронвольт (эВ) = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж

Приложение 3. Относительные электроотрицательности элементов

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 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 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 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,8	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 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2

Приложение 4. Термодинамические характеристики некоторых веществ при (298 К)

Вещество	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль · К)
Ag(к)	0,00	0,00	42,69
AgBr(к)	-99,16	-94,9	107,1
AgCl(к)	-127,07	-109,7	96,11
AgI	-64,2	-66,3	144,2
Ag ₂ O(к)	-30,56	-10,82	121,81
AgO(к)	-44,6	-40,8	57,78
Al(к)	0,00	0,00	28,32
Al ₂ O ₃ (к, корунд)	-1676	-1580	50,94
Au	0,00	0,00	47,65
AuCl ₃ (к)	-118,4	-48,53	146,4
Ba	0,00	0,00	66,94
BaO(к)	-557,9	-528,4	70,29
BaCO ₃ (к)	-1202	-1139	112,1
BaSO ₄ (к)	-1352	-1465	131,8
Be	0,00	0,00	9,54
BeO(к)	-598,7	-581,6	14,1
BeCO ₃ (к)	-983,6	-944,7	199,4
Bi	0,00	0,00	56,9
BiCl ₃ (к)	-379,1	-318,9	189,5
Br ₂ (ж)	0,00	0,00	152,3
Br ₂ (г)	30,92	3,14	245,35
C(алмаз)	1,83	2,85	2,38
C(графит)	0,00	0,00	5,74
CO(г)	-110,5	-137,14	197,54
CO ₂ (г)	-393,51	-394,38	213,68
COCl ₂ (г)	-219,5	-205,3	283,6
CCl ₄ (г)	-106,7	-63,95	309,7
CH ₄ (г)	-74,85	-50,79	186,19
C ₂ H ₂ (г)	226,75	209,2	200,8
C ₂ H ₄ (г)	52,28	68,11	219,4
C ₂ H ₆ (г)	-84,68	-32,89	229,5
C ₃ H ₆ (г)	20,42	62,7	226,9

Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	S° , Дж/(моль · К)
$C_3H_8(g)$	-103,85	-23,49	269,9
$C_4H_8(g)$	-0,13	71,5	307,4
$C_4H_{10}(g)$	-124,7	-17,15	310,0
$C_6H_6(g)$	82,93	129,7	269,2
$C_6H_6(ж)$	49	124,5	172,8
$CH_3OH(ж)$	-238,6	-166,23	126,8
$CH_3OH(g)$	-201,2	-161,9	239,7
$C_2H_5OH(g)$	-235,3	-167,4	278,0
$C_2H_5OH(ж)$	-277,7	-174,76	160,7
$CCl_4(g)$	-106,7	-64,0	309,7
$Ca(к)$	0,00	0,00	41,42
$CaCO_3(к)$	-1207,1	-1128,76	92,88
$CaCl_2(к)$	-785,8	-750,2	113,8
$CaO(к)$	-635,5	-605,2	39,7
$Ca(OH)_2(к)$	-986,2	-898,5	83,4
$CaSO_4(к)$	-1424	-1318,3	106,7
$CaSO_3 \cdot 2H_2O(к)$	-1762,3	-1565,2	184,1
$Cd(к)$	0,00	0,00	51,76
$CdO(к)$	-256,1	-225,0	54,8
$Cd(OH)_2(к)$	-553,2	-470,2	95,4
$Cl_2(g)$	0,00	0,00	222,96
$Cr(к)$	0,00	0,00	23,76
$Cr_2O_3(к)$	-1141	-1058	81,1
$CrO_3(к)$	-594,5	-505,8	72,0
$CuCl(к)$	-133,6	-116,0	91,2
$CuCl_2(к)$	-172,4	-131,4	118,8
$CuO(к)$	-165	-127,0	42,64
$CuS(к)$	-48,5	-48,9	66,5
$F_2(g)$	0,00	0,00	202,9
$Fe(к)$	0,00	0,00	27,15
$FeCO_3(к)$	-747,7	-673,9	92,88
$FeCl_2(к)$	-341,0	-301,7	120,1
$FeCl_3(к)$	-390,8	-328,7	154,4
$FeO(к)$	-263,8	-244,3	58,79
$Fe_2O_3(к)$	-822,16	-740,98	89,96
$Fe_3O_4(к)$	-1117,7	-1014,2	146,4
$FeS(к)$	-95,1	-97,6	67,4
$H(g)$	217,94	203,26	114,6
$H_2(g)$	0,00	0,00	130,58
$HBr(g)$	-35,98	-53,5	198,5

Вещество	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль · К)
HCl(г)	-92,3	-95,27	186,69
HCl(р)	-166,9	-131,2	56,5
HF(г)	-268,61	-270,7	173,51
HI(г)	25,94	1,3	206,3
HNO ₃ (ж)	-174,3	-80,3	156,6
H ₂ O(г)	-241,82	-228,61	188,7
H ₂ O(ж)	-285,84	-237,2	70,08
H ₂ O(к)	-291,85	-235,5	44,1
H ₂ O ₂ (ж)	-187,8	-120,4	109,6
H ₂ S(г)	-20,17	-33,01	205,6
H ₂ SO ₄ (ж)	-811,3	-690,3	156,9
H ₃ PO ₄ (ж)	-1271,9	-1147,25	200,8
Hg(ж)	0,00	0,00	77,4
HgO(к)	-90,8	-58,3	70,3
HgCl ₂ (к)	-230,1	-185,8	144,35
Hg ₂ Cl ₂ (к)	-264,85	-210,7	185,8
I ₂ (к)	0,00	0,00	116,73
I ₂ (г)	62,24	19,4	260,58
KCl(к)	-435,9	-408,3	82,7
K ₂ O(к)	-361,5	-333,5	94,0
KOH(к)	-425,8	-380,2	59,41
LiOH(к)	-487,8	-443,9	42,7
Li ₂ O(к)	-598,7	-562,1	37,9
Mg(к)	0,00	0,00	32,55
MgCl ₂ (к)	-641,6	-592,1	89,6
MgO(к)	-601,24	-569,4	26,94
Mg(OH) ₂ (к)	-924,7	-833,8	63,14
Mg(NO ₃) ₂ (к)	-789,6	-588,4	164,0
MgCO ₃ (к)	-1112,9	-1029,3	65,69
MgSO ₄ (к)	-1278,2	-1173,6	91,63
Mn(к)	0,00	0,00	31,76
MnO ₂ (к)	-519,4	-464,8	53,14
MnSO ₄ (к)	-1063,7	-956,0	112,1
Mo(к)	0,00	0,00	28,6
MoO ₃ (к)	-754,5	-677,6	78,2
N ₂	0,00	0,00	191,5
NH ₃ (г)	-46,19	-16,66	192,5
N ₂ H ₄ (ж)	50,4	149,2	121,3
NH ₄ OH(р)	-361,2	-254,2	165,4
NH ₄ Cl(к)	-314,4	-203,0	94,6

Вещество	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль · К)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{к})$	-1179,3	-900,3	220,3
NO(г)	90,37	86,71	210,62
NO ₂ (г)	33,5	51,8	240,45
N ₂ O ₄ (г)	9,66	98,28	304,3
Na(к)	0,00	0,00	51,0
NaCl(к)	-410,9	-384,0	72,33
Na ₂ O(к)	-415,9	-376,6	72,8
NaOH(к)	-427,8	-381,1	64,18
Na ₂ SO ₄ (к)	-1384,6	-1266,8	149,4
Na ₂ CO ₃ (к)	-1130,9	-1047,7	136,0
NaNO ₃ (р)	-446,2	-372,4	207,0
Ni(к)	0,00	0,00	29,86
NiO	-239,7	-211,7	38,0
O ₂ (г)	0,00	0,00	205,04
O ₃ (г)	142,3	163,4	238,8
O(г)	247,5	230,1	161,0
P(к, белый)	0,00	0,00	41,1
P(к, красный)	-18,4	-13,8	22,8
PCl ₃ (г)	-306,5	286,3	311,7
PCl ₅ (г)	-592,0	-545,2	324,6
Pb(к)	0,00	0,00	64,9
PbO(к)	-217,9	-188,5	69,45
PbSO ₄ (к)	-918,1	-811,2	147,28
PbO ₂ (к)	-276,6	-219,0	76,44
S(к, ромб.)	0,00	0,00	31,88
SO ₂ (г)	-296,9	-300,4	248,1
SO ₃ (г)	-395,2	-370,4	256,23
SO ₂ Cl ₂ (ж)	-381,1	-315,8	217,2
Si(к)	0,00	0,00	18,7
SiO ₂ (α-кварц)	-859,4	-805,2	41,84
SiCl ₄ (г)	-609,6	-569,9	331,4
SiH ₄ (г)	-61,9	-39,3	203,8
Sn (к, белый)	0,00	0,00	51,55
SnO ₂ (к)	-580,7	-418,4	52,3
Ta(к)	0,00	0,00	41,4
Ta ₂ O ₅ (к)	-2045,1	-1922,5	143,1
Ti(к)	0,00	0,00	30,6
TiCl ₄ (г)	-758,9	-714,0	353,1
TiCl ₄ (ж)	-800,0	-724,0	252,7
TiO ₂ (к, рутил)	-941,0	-881,6	50,2

Вещество	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль · К)
W(к)	0,00	0,00	33,5
WO ₃ (к)	- 840,3	- 763,4	83,3
Zn(к)	0,00	0,00	41,59
ZnO(к)	- 349,0	- 318,2	43,5
ZnCl ₂ (к)	- 415,9	- 369,2	108,4
ZnS(к)	- 201,0	- 239,8	57,7
ZnSO ₄ (к)	- 978,2	- 870,2	124,6
Zr(к)	0,00	0,00	38,4
ZrO ₂ (к)	- 1762,3	- 1565,2	184,1

Приложение 5. Термодинамические характеристики некоторых ионов в водных растворах (при 298 К)

Ион	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	Ион	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	$\Delta_f H^0$, кДж/моль
Ag ⁺	77,10	105,75	HSO ₃ ⁻	- 527,30	- 627,98
Al ³⁺	- 489,80	- 529,69	HSO ₄ ⁻	- 752,87	- 885,75
Ba ²⁺	- 547,50	- 524,05	I ⁻	- 51,76	- 55,94
Br ⁻	- 104,04	- 121,50	IO ₃ ⁻	- 135,60	- 230,10
CH ₃ COO ⁻	- 369,37	- 485,67	K ⁺	- 282,62	- 252,17
CN ⁻	171,58	150,62	Li ⁺	- 292,86	- 278,45
CO ₃ ²⁻	- 527,60	- 676,64	Mg ²⁺	- 455,24	- 461,75
Ca ²⁺	- 552,70	- 542,66	Mn ²⁺	- 229,91	- 220,50
Cd ²⁺	- 77,65	- 75,31	MnO ₄ ⁻	- 425,10	- 518,40
Cl ⁻	- 131,29	- 167,07	NH ₄ ⁺	- 79,50	- 132,80
ClO ₃ ⁻	- 0,19	- 92,56	NO ₂ ⁻	- 35,35	- 106,30
Co ²⁺	- 53,64	- 56,61	NO ₃ ⁻	- 110,80	- 206,57
Cr ³⁺	- 223,06	- 235,91	Na ⁺	- 261,90	- 229,94
CrO ₄ ²⁻	- 720,91	- 875,42	Ni ²⁺	- 45,56	- 53,14
Cs ⁺	- 291,96	- 258,08	OH ⁻	- 157,35	- 229,94
Cu ⁺	50,00	72,80	PO ₄ ³⁻	- 1025,50	- 1284,1
Cu ²⁺	65,56	66,94	Pb ²⁺	- 24,30	1,63
F ⁻	- 276,48	- 333,84	Rb ⁺	- 282,21	- 246,40
Fe ²⁺	- 84,88	- 87,86	S ²⁻	85,40	32,64
Fe ³⁺	- 10,54	- 47,70	Sn ²⁺	- 26,24	- 10,23
I ⁻	0,0	0,0	SO ₄ ²⁻	- 742,99	- 907,51
HCOO ⁻	- 334,70	- 410,00	Si ²⁺	- 560,97	- 545,51
HCO ₃ ⁻	- 587,06	- 691,11	Tl ⁺	- 32,43	5,52
Hg ²⁺	164,68	173,47	Zn ²⁺	- 147,16	- 153,64
HS ⁻	12,59	17,66			

Приложение. 6. Давление насыщенных паров воды

Температура, °С	Давление		Температура, °С	Давление	
	кПа	мм.рт.ст.		кПа	мм.рт.ст.
13	1,49	11,2	22	2,64	19,8
14	1,58	11,9	23	2,81	21,1
15	1,68	12,6	24	2,99	22,4
16	1,81	13,6	25	3,17	23,8
17	1,93	14,5	26	3,36	25,2
18	2,07	15,5	27	3,56	26,7
19	2,20	16,5	28	3,75	28,1
20	2,33	17,5	29	3,97	29,8
21	2,49	18,7	30	4,21	31,6

Приложение. 7. Способы выражения концентраций растворов

Концентрация	Обозначение	Количество, масса или объем вещества			Способ выражения концентрации или размерность
		растворимого	раствора	растворителя	
Молярная	c_B	x моль	$m^3, л$	до $1 м^3, 1 л$	моль/ m^3 , моль/л
Молярная концентрация эквивалентов	$c_{экв}(B)$	x моль экв	$m^3, л$	до $1 м^3, 1 л$	моль экв/ m^3 , моль экв/л
Моляльная (моляльность)	$c_m(B)$	x моль	—	1 кг	моль/кг
Массовая	ρ_B	x кг	$m^3, л$	до $1 м^3, до 1 л$	кг/ m^3 , кг/л
Титр	T_B	x г	мл, $см^3$	до 1 мл	г/мл, г/ $см^3$
Молярная доля*	x_B	x моль	$(x + y)$ моль	y моль	$x/(x + y)$
Массовая доля*	ω_B	x кг	$(x + y)$ кг	y кг	$x/(x + y)$
Объемная доля*	φ_B	x m^3	$(x + y)$ m^3	y m^3	$y/(x + y)$

*Молярная, массовая и объемная доли могут быть выражены в % (умножением на 100), промилле, ‰ (умножением на 1000), в частях на миллион, ppm (умножением на 10^6) и в частях на миллиард, ppb (умножением на 10^9)

Приложение. 8. Плотность растворов некоторых солей, кислот и оснований при 20°С

Массовая доля, %	Плотность растворов, г/ $см^3$					
	NaCl	KCl	NH ₄ Cl	(NH ₄) ₂ SO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	Na ₂ SO ₄
1	1,007	1,005	1,001	1,004	1,009	1,007
2	1,014	1,011	1,004	1,010	1,019	1,016
3	1,022	1,017	1,008	1,016	1,029	1,026
4	1,029	1,024	1,011	1,022	1,040	1,035
5	1,036	1,030	1,014	1,028	1,050	1,044

Массовая доля, %	Плотность растворов, г/см ³					
	NaCl	KCl	NH ₄ Cl	(NH ₄) ₂ SO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	Na ₂ SO ₄
6	1.044	1.037	1.017	1.034	1.061	1.053
7	1.051	1.043	1.020	1.040	1.072	1.063
8	1.058	1.050	1.023	1.046	1.083	1.072
9	1.065	1.056	1.026	1.051	1.094	1.082
10	1.073	1.063	1.029	1.057	1.105	1.091
11	1.081	1.070	1.031	1.063	1.117	1.101
12	1.089	1.077	1.034	1.069	1.129	1.111
13	1.096	1.083	1.037	1.075	1.140	1.121
14	1.104	1.090	1.040	1.081	1.152	1.131
16	1.119	1.104	1.046	1.092	1.176	1.141
18	1.135	1.113	1.051	1.104	1.201	
19	1.143	1.126	1.054	1.109	1.213	
20	1.151	1.133	1.057	1.115	1.226	
21	1.159	1.140	1.059	1.121	1.239	
22			1.062	1.127	1.252	
24			1.067		1.257	
26			1.073		1.306	

Массовая доля, %	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	NaOH	NH ₃
2	1.012	1.009	1.008	1.021	0.990
4	1.025	1.020	1.018	1.043	0.981
6	1.038	1.031	1.023	1.65	0.973
8	1.052	1.043	1.038	1.087	0.965
10	1.066	1.054	1.047	1.109	0.958
12	1.080	1.066	1.057	1.131	0.950
14	1.095	1.078	1.069	1.153	0.943
16	1.109	1.090	1.078	1.175	0.936
18	1.124	1.103	1.088	1.197	0.930
20	1.139	1.115	1.098	1.219	0.923
22	1.155	1.128	1.108	1.241	0.916
24	1.170	1.140	1.119	1.263	0.910
26	1.186	1.153	1.129	1.285	0.904
28	1.202	1.167	1.139	1.306	0.898
30	1.219	1.180	1.149	1.328	0.892
32	1.235	1.193	1.159	1.349	0.886
34	1.252	1.207	1.169	1.370	
36	1.268	1.221	1.179	1.390	

Массовая доля, %	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	NaOH	NH ₃
38	1,286	1,234	1,189	1,410	
40	1,303	1,246	1,198	1,430	

Приложение 9. Эбулископические (K_3) и криоскопические (K_k) постоянные некоторых растворителей

Постоянные растворителей, кг · К/моль	Вода	Этанол	Бензол	Тетрахлорид углерода
K_3	0,52	1,22	2,53	5,02
K_k	1,85	1,99	5,12	29,8

Приложение 10. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах (при 298 К)

Электролит	K_a	Электролит	K_a
Азотистая кислота HNO ₂	$4,6 \cdot 10^{-4}$	Аммония гидроксид NH ₄ OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Алюминиевая кислота HAlO ₂	$K_1 = 6 \cdot 10^{-13}$	Вода H ₂ O	$1,8 \cdot 10^{-16}$
Борная кислота H ₃ BO ₃	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$	Алюминия гидроксид Al(OH) ₃	$K_3 = 1,38 \cdot 10^{-9}$
Бромноватистая кислота HOBr	$2,1 \cdot 10^{-9}$	Железа (II) гидроксид Fe(OH) ₂	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$
Кремниевая кислота H ₂ SiO ₃	$K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$	Железа (III) гидроксид Fe(OH) ₃	$K_2 = 1,82 \cdot 10^{-11}$ $K_3 = 1,35 \cdot 10^{-12}$
Муравьиная кислота HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Меди гидроксид Cu(OH) ₂	$K_2 = 3,4 \cdot 10^{-7}$
Селеноводородная кислота H ₂ Se	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$	Никеля гидроксид Ni(OH) ₂	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$
Сернистая кислота H ₂ SO ₃	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$	Серебра гидроксид AgOH	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Сероводородная кислота H ₂ S	$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 1,10^{-14}$	Свинца гидроксид Pb(OH) ₂	$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 3 \cdot 10^{-8}$
Теллуристая кислота H ₂ TeO ₃	$K_1 = 3 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 2 \cdot 10^{-8}$		
Теллуrowодородная кислота H ₂ Te	$K_1 = 1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$		
Угольная кислота H ₂ CO ₃	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$	Хрома гидроксид Cr(OH) ₃	$K_3 = 1 \cdot 10^{-10}$
Уксусная кислота CH ₃ COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	Цинка гидроксид Zn(OH) ₂	$K_1 = 4,4 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 1,5 \cdot 10^{-9}$
Хлорноватистая кислота HOCl	$5 \cdot 10^{-8}$	Кадмия гидроксид Cd(OH) ₂ *	$K_2 = 5 \cdot 10^{-3}$

Электролит	K_a	Электролит	K_a
Фосфорная кислота H_3PO_4	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$	Марганца гидроксид $Mn(OH)_2^*$	$K_2 = 5 \cdot 10^{-4}$
Фтороводородная кислота HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$		
Циановодородная кислота HCN	$7,9 \cdot 10^{-2}$		
Щавелевая кислота $H_2C_2O_4$	$K_1 = 5,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$		

* K_a определены при 303 К.

Приложение 11. Приближенные значения коэффициентов активности ионов в водных растворах (при 298 К)

Ионы	Коэффициенты активности при ионной силе					
	0,001	0,01	0,02	0,05	0,07	0,1
Водорода	0,98	0,92	0,91	0,88	0,86	0,84
Однозарядные	0,98	0,92	0,89	0,85	0,83	0,80
Двухзарядные	0,77	0,58	0,50	0,40	0,36	0,30
Трехзарядные	0,73	0,47	0,37	0,28	0,25	0,21

Приложение 12. Произведения растворимости труднорастворимых в воде соединений (при 298 К)

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$Fe_2S^*_3$	$1,0 \cdot 10^{-88}$
Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$	MnS	$2 \cdot 10^{-15}$
AgI	$9,7 \cdot 10^{-17}$	$SrSO_4$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Ag_2SO_4	$7,7 \cdot 10^{-5}$	NiS*	$1,1 \cdot 10^{-27}$
AgBr	$4,4 \cdot 10^{-13}$	$PbCl_2$	$2,12 \cdot 10^{-5}$
Ag_2S	$1,6 \cdot 10^{-49}$	$PbCO_3$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$	PbI_2	$9,8 \cdot 10^{-9}$
$Ca(OH)_2$	$6 \cdot 10^{-6}$	$PbSO_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
$BaCrO_4$	$2,3 \cdot 10^{-10}$	PbS	$3,6 \cdot 10^{-29}$
$BaCO_3$	$8,1 \cdot 10^{-9}$	ZnS	$7,4 \cdot 10^{-27}$
$BaSO_4$	$1,08 \cdot 10^{-10}$	HgS*	$4,0 \cdot 10^{-58}$
$MgCO_3$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	AgOH	$1,93 \cdot 10^{-8}$
$CaCO_3$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$Al(OH)_3$	$5,1 \cdot 10^{-33}$
$CaSO_4$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$Cr(OH)_3$	$6,7 \cdot 10^{-31}$
CaF_2	$4 \cdot 10^{-11}$	$Fe(OH)_3$	$3,8 \cdot 10^{-38}$
CdS	$1,2 \cdot 10^{-28}$	$Mg(OH)_2$	$5,5 \cdot 10^{-12}$
CuS	$4 \cdot 10^{-38}$	$Ni(OH)_2$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$	$Cu(OH)^*_2$	$5,0 \cdot 10^{-19}$

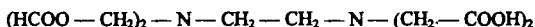
Вещество	ПР	Вещество	ПР
Pb(OH) ₂	1,0 · 10 ⁻¹⁵	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1 · 10 ⁻²⁵
Zn(OH) ₂	1,3 · 10 ⁻¹⁷		

* ПР определены при 293 К.

Приложение 13. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов при указанных температурах

Комплексный ион	t, °C	K _н	Комплексный ион	t, °C	K _н
[AgEn] ⁺	20	2,0 · 10 ⁻⁵	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	25	1 · 10 ⁻²⁴
[AgCl ₂] ⁻	25	1,76 · 10 ⁻⁵	[Fe(CN) ₆] ³⁻	25	1 · 10 ⁻³¹
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	30	9,3 · 10 ⁻⁸	[HgCl ₄] ²⁻	25	8,5 · 10 ⁻¹⁶
[AgBr ₂] ⁻	25	7,8 · 10 ⁻⁸	[Hg(NH ₃) ₄] ²⁺	22	5,3 · 10 ⁻²⁰
[AgEDTA] ³⁻	20	4,8 · 10 ⁻⁸	[HgBr ₄] ²⁻	25	1 · 10 ⁻²¹
[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	20	2,5 · 10 ⁻¹⁴	[HgI ₄] ²⁻	25	1,48 · 10 ⁻³⁰
[Ag(CN) ₂] ⁻	18	8 · 10 ⁻²²	[Hg(CN) ₄] ²⁻	25	4 · 10 ⁻⁴²
[AlF ₆] ³⁻	25	1,44 · 10 ⁻²⁰	[MgEDTA] ²⁻	20	2,4 · 10 ⁻⁹
[CaEDTA] ²⁻	20	2,58 · 10 ⁻¹¹	[Ni(NH ₃) ₄] ²⁺	25	1,12 · 10 ⁻⁸
[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺	25	7,56 · 10 ⁻⁸	[Ni(CN) ₄] ²⁻	25	1,8 · 10 ⁻¹⁴
[CdEDTA] ²⁻	20	3,3 · 10 ⁻¹⁷	[Ni(En) ₂] ²⁺	25	8,32 · 10 ⁻¹⁵
[Cd(En) ₂] ²⁺	25	6 · 10 ⁻¹¹	[NiEDTA] ²⁻	20	3,54 · 10 ⁻¹⁹
[Cd(CN) ₄] ²⁻	25	1,41 · 10 ⁻¹⁹	[PbBr ₄] ²⁻	25	1 · 10 ⁻³
[Co(NH ₃) ₄] ²⁺	30	2,8 · 10 ⁻⁶	[PbI ₃] ⁻	25	2,22 · 10 ⁻⁵
[Co(En) ₂] ²⁺	25	2,19 · 10 ⁻¹¹	[Pb(P ₂ O ₇) ₂] ⁶⁻	25	4,74 · 10 ⁻⁶
[CoEDTA] ²⁻	20	7,9 · 10 ⁻¹⁴	[Zn(P ₂ O ₇) ₂] ⁶⁻	25	3,4 · 10 ⁻⁷
[Cu(P ₂ O ₇) ₂] ⁶⁻	25	1,0 · 10 ⁻⁹	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	30	3,46 · 10 ⁻¹⁰
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	30	2,14 · 10 ⁻¹³	[Zn(En) ₂] ²⁺	25	8,5 · 10 ⁻¹²
[CuEDTA] ²⁻	20	1,6 · 10 ⁻¹⁹	[Zn(OH) ₄] ²⁻	25	3,6 · 10 ⁻¹⁶
[Cu(En) ₂] ²⁺	25	7,41 · 10 ⁻²¹	[ZnEDTA] ²⁻	20	3,2 · 10 ⁻¹⁷
[Cu(CN) ₄] ²⁻	25	9,6 · 10 ⁻²⁹	[Zn(CN) ₄] ²⁻	18	1,3 · 10 ⁻¹⁷

Примечание. En — этилендиамин NH₂ — CH₂ — CH₂ — NH₂; EDTA — этилендиаминотетрауксусная кислота (комплексон)



Приложение 14. Стандартные потенциалы металлических и газовых электродов ($T = 298 \text{ K}$)

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
Li ⁺ /Li	$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,045
Rb ⁺ /Rb	$\text{Rb}^+ + e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-2,925
K ⁺ /K	$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2,925
Cs ⁺ /Cs	$\text{Cs}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2,923
Ra ²⁺ /Ra	$\text{Ra}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ra}$	-2,916
Ba ²⁺ /Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,906
Ca ²⁺ /Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,866
Na ⁺ /Na	$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714
La ³⁺ /La	$\text{La}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{La}$	-2,522
Mg ²⁺ /Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,363
Be ²⁺ /Be	$\text{Be}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Be}$	-1,847
Al ³⁺ /Al	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662
Ti ²⁺ /Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,628
V ²⁺ /V	$\text{V}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{V}$	-1,186
Mn ²⁺ /Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,180
Cr ²⁺ /Cr	$\text{Cr}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,913
Zn ²⁺ /Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403
Co ²⁺ /Co	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
Fe ³⁺ /Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,036
H ⁺ /H ₂	$\text{H}^+ + e \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2$	0,000
Ge ²⁺ /Ge	$\text{Ge}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ge}$	+0,010
Cu ²⁺ /Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
O ₂ /OH ⁻	$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	+0,401
Cu ⁺ /Cu	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,521
Ag ⁺ /Ag	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,854
Pd ²⁺ /Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pd}$	+0,987
Br ₂ /Br ⁻	$1/2\text{Br}_2 + e \rightleftharpoons \text{Br}^-$	+1,065
Pt ²⁺ /Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,200
O ₂ /H ₂ O	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
Cl ₂ /Cl ⁻	$1/2\text{Cl}_2 + e \rightleftharpoons \text{Cl}^-$	+1,359

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⇌ Au	+ 1,498
Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e ⇌ Au	+ 1,691
H ₂ /H ⁺	1/2H ₂ + e ⇌ H ⁺	+ 2,200
F ₂ /F ⁻	1/2F ₂ + e ⇌ F ⁻	+ 2,866

Приложение. 15. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы ($T = 298$ К)

Электродная реакция	E^0 , В
Cr ³⁺ + e ⇌ Cr ²⁺	- 0,408
In ³⁺ + e ⇌ In ²⁺	- 0,450
Ti ³⁺ + e ⇌ Ti ²⁺	- 0,368
V ³⁺ + e ⇌ V ²⁺	- 0,256
Sn ⁴⁺ + 2e ⇌ Sn ²⁺	+ 0,150
Cu ²⁺ + e ⇌ Cu ⁺	+ 0,153
SO ₄ ²⁻ + 10H ⁺ + 8e ⇌ H ₂ S(p) + 4H ₂ O	+ 0,303
[Fe(CN) ₆] ³⁻ + e ⇌ [Fe(CN) ₆] ⁴⁻	+ 0,360
I ₃ ⁻ + 2e ⇌ 3I ⁻	+ 0,536
Fe ³⁺ + e ⇌ Fe ²⁺	+ 0,77
HNO ₃ (p) + 9H ⁺ + 8e ⇌ NH ₄ ⁺ + 3H ₂ O	+ 0,920
2Hg ²⁺ + 2e ⇌ Hg ₂ ²⁺	+ 0,920
NO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + 2e ⇌ NO ₂ + H ₂ O	+ 0,940
ClO ₄ ⁻ = 2H ⁺ + 2e ⇌ ClO ₃ ⁻ + H ₂ O	+ 1,190
Tl ³⁺ + 2e ⇌ Tl ⁺	+ 1,250
Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⇌ 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+ 1,330
PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⇌ Pb ²⁺ + 2H ₂ O	+ 1,455
MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⇌ Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+ 1,510
PbO ₂ + 4H ⁺ + SO ₄ ²⁻ + 2e ⇌ PbSO ₄ + 2H ₂ O	+ 1,685
H ₂ O ₂ (p) + 2H ⁺ + 2e ⇌ 2H ₂ O	+ 1,776
Co ³⁺ + e ⇌ Co ²⁺	+ 1,810
S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e ⇌ 2SO ₄ ²⁻	+ 2,010

Приложение. 16. Константы в уравнении Тафеля (В) для реакции катодного выделения водорода на металлах при 298 К и $i = 1$ А/см²

Металл	Константы в растворах, В				Металл	Константы в растворах, В			
	кислотных		щелочных			кислотных		щелочных	
	a	b	a	b		a	b	a	b
Pt	0,10	0,03	0,31	0,10	Ag	0,95	0,10	0,73	0,12
Pd	0,24	0,03	0,53	0,13	Sn	1,20	0,13	1,28	0,23
Co	0,62	0,14	0,60	0,14	Zn	1,24	0,12	1,20	0,12

Металл	Константы в растворах, В				Металл	Константы в растворах, В			
	кислотных		щелочных			кислотных		щелочных	
	a	b	a	b		a	b	a	b
Ni	0,63	0,10	0,65	0,10	Cd	1,40	0,18	1,05	0,16
Fe	0,70	0,12	0,76	0,11	Hg	1,41	0,11	1,54	0,11
Cu	0,86	0,12	0,96	0,12	Pb	1,56	0,11	1,36	0,25

Приложение 17. Приставки для дольных и кратных единиц СИ

Приставка	Символ	Множитель	Приставка	Символ	Множитель
Пико	п	10^{-12}	деци	д	10^{-1}
Нано	н	10^{-9}	кило	к	10^3
Микро	мк	10^{-6}	мега	М	10^6
Милли	м	10^{-3}	гекта	Г	10^9
Сантн	с	10^{-2}	терра	Т	10^{12}

Приложение 18. Предельно допустимые концентрации (ПДКв) вредных неорганических веществ в воде водоемов (мг/л)

Соединение	Формула	ПДК
Бериллия соединения в пересчете на Be^{2+}	—	0,0002
Ванадия соединения в пересчете на V (V)	—	0,1
Гидразингидрат	$N_2H_4 \cdot H_2O$	0,01
Кадмия хлорид в пересчете на Cd^{2+}	$CdCl_2$	0,01
Калия цианид в пересчете на CN^-	KCN	0,01
Лития гидроксид в пересчете на Li^+	LiOH	0,03
Меди сульфат в пересчете на Cu^{2+}	$CuSO_4$	0,1
Мышьяка оксид в пересчете на As^{3+}	As_2O_3	0,05
Соли никеля в пересчете на Ni^{2+}	—	0,1
Ртутн оксид в пересчете на Hg^{2+}	HgO	0,0005
Ртутн сульфат	$HgSO_4$	0,005
Свинца соединения в пересчете на Pb^{2+}	—	0,1
Селена соединения в пересчете на SeO_3^{2-}	—	0,001
Серебро	Ag	0,05
Сурьмы соединения в пересчете на Sb (V)	—	0,05
Теллура соединения в пересчете на Te^{2+}	—	0,01
Титана соединения в пересчете на Ti (IV)	—	0,1
Уран естественный	U	0,05
Хрома соединения в пересчете на Cr (VI)	—	0,1
Цианистоводородная кислота	HCN	0,1

**Приложение 19. Значения некоторых внесистемных единиц
в единицах СИ**

Величина	Единица	Содержит ед. СИ
Длина	ангстрем (Å)	10^{-10} м
	астрономическая единица (а.е.)	$1,495\ 978\ 70 \cdot 10^{11}$ м
	световой год (св. год)	$9,460\ 530 \cdot 10^{15}$ м
	парсек (пк)	$3,085\ 678 \cdot 10^{16}$ м
Масса	атомная единица массы (а.е.м.)	$1,660\ 5402 \cdot 10^{-27}$ Дж
Площадь	барн (б)	10^{-28} м ²
Объем	литр (л)	10^{-3} м ³
Сила	киллограмм-сила (кгс)	9,806 65 Н
Работа, энергия	килограмм-сила-метр (кгс · м)	9,806 65 Дж
	киловатт-час (кВт · ч)	$3,6 \cdot 10^6$ Дж
	лошадиная сила-час (л.с. · ч)	$2,647\ 80 \cdot 10^6$ Дж
	электрон-вольт (эВ)	$1,602\ 177\ 33 \cdot 10^{-19}$ Дж
Мощность	лошадиная сила (л.с.)	735,489 Вт
Количество электричества, электрический заряд	ампер-час (а · ч)	3600 Кл
Удельное электрическое сопротивление	ом-квадратный миллиметр	10^{-6} Ом · м
	на метр (Ом · мм ² /м)	
Количество теплоты	калория (кал)	4,1868 Дж
Температура Цельсия	градус Цельсия (°С)	$\frac{t}{^{\circ}\text{C}} = \frac{T}{\text{K}} - 273,15$
Удельная теплоемкость	калория на грамм-градус Цельсия (кал/(г · °С))	$4,1868 \cdot 10^3$ Дж/(кг · К)
Давление	миллиметр ртутного столба (мм рт. ст.), торр (Торр)	133,322 Па
	физическая атмосфера (атм)	101 325 Па
Оптическая сила	диоптрия (дптр)	$1\ \text{м}^{-1}$

**Приложение 20. Соотношение между единицами СИ
и гауссовой системы**

Величина	Единица		Отношение единиц
	СИ	гауссова система	
Длина	м	см	10^2
Время	с	с	1
Скорость	м/с	см/с	10^2
Ускорение	м/с ²	см/с ²	10^2
Частота колебаний	Гц	Гц	1
Круговая частота	с ⁻¹	с ⁻¹	1
Угловая скорость	рад/с	рад/с	1
Угловое ускорение	рад/с ²	рад/с ²	1

Величина	Единица		Отношение единиц
	СИ	гауссова система	
Масса	кг	г	10^3
Плотность	кг/м ³	г/см ³	10^{-3}
Сила	Н	дин	10^5
Давление, напряжение	Па	дин/см ²	10
Импульс	кг · м/с	г · см/с	10^5
Момент силы	Н · м	дин · см	10^7
Энергия, работа	Дж	эрг	10^7
Мощность	Вт	эрг/с	10^7
Плотность потока энергии	Вт/м ²	эрг/(с · см ²)	10^3
Момент импульса	кг · м ² /с	г · см ² /с	10^7
Момент инерции	кг · м ²	г · см ²	10^7
Вязкость	Па · с	П	10
Температура	К	К	1
Теплоемкость, энтропия	Дж/К	эрг/К	10^7
Количество электричества	Кл	СГСЭ-ед.	$3 \cdot 10^9$
Потенциал	В	СГСЭ-ед.	1/300
Напряженность электрического поля	В/м	СГСЭ-ед.	$1/(3 \cdot 10^4)$
Емкость	Ф	см	$9 \cdot 10^{11}$
Сила тока	А	СГСЭ-ед.	$3 \cdot 10^9$
Плотность тока	А/м ²	СГСЭ-ед.	$3 \cdot 10^5$
Сопротивление	Ом	СГСЭ-ед.	$1/(9 \cdot 10^{11})$
Удельное сопротивление	Ом · м	СГСЭ-ед.	$1/(9 \cdot 10^9)$
Проводимость	См	СГСЭ-ед.	$9 \cdot 10^{11}$
Магнитная индукция	Тл	Гс	10^4
Магнитный поток	Вб	Мкс	10^8
Индуктивность	Ги	см	10^9
Сила света	кд	кд	1
Световой поток	лм	лм	1

Приложение 21. Относительные атомные массы химических элементов

Элемент	Символ	Атомный номер	Относительная атомная энергия	Приближенная атомная масса
Азот	N	7	14,0067	14,0
Актиний	Ac	89	227,0278	227
Алюминий	Al	13	26,98154	27,0
Америций	Am	95	243,0614	243
Аргон	Ar	18	39,948	39,9
Астат	At	85	209,9871	210

Элемент	Символ	Атомный номер	Относительная атомная энергия	Приближенная атомная масса
Барий	Ba	56	137,33	137
Бериллий	Be	4	9,01218	9,01
Берклий	Bk	97	247,0703	247
Бор	B	5	10,811	10,8
Борий	Bh	107		
Бром	Br	35	79,904	79,9
Ванадий	V	23	50,9415	50,9
Висмут	Bi	83	208,9804	209
Водород	H	1	1,00794	1,01
Вольфрам	W	74	183,85	184
Гадолиний	Gd	64	157,25	157
Галлий	Ga	31	69,723	69,7
Гафний	Hf	72	178,49	178
Гелий	He	2	4,00260	4,00
Германий	Ge	32	72,59	72,6
Гольмий	Ho	67	164,9303	165
Диспрозий	Dy	66	162,50	162
Дубний	Db	105		(262)
Европий	Eu	63	151,96	152
Железо	Fe	26	55,847	55,8
Золото	Au	79	196,9665	197
Индий	In	49	114,82	115
Иод	I	53	126,9045	127
Иридий	Ir	77	192,22	192
Иттербий	Yb	70	173,04	173
Иттрий	Y	39	88,9059	88,9
Кадмий	Cd	48	112,41	112
Калий	K	19	39,0983	39,1
Калифорний	Cf	98	251,0796	251
Кальций	Ca	20	40,08	40,1
Кислород	O	8	15,9994	16,0
Кобальт	Co	27	58,9332	58,9
Кремний	Si	14	28,0855	28,1
Криптон	Kr	36	83,80	83,8
Ксеион	Xe	54	131,29	131
Кюрий	Cm	96	247,0703	247
Лантан	La	57	138,905	139
Литий	Li	3	6,941	6,94
Лоуренсий	Lr	103	260,1054	260
Лютеций	Lu	71	174,967	175

Элемент	Символ	Атомный номер	Относительная атомная энергия	Приближенная атомная масса
Магний	Mg	12	24,305	24,3
Марганец	Mn	25	54,9380	54,9
Медь	Cu	29	63,546	63,5
Мейтнерий	Mt	109		
Менделевий	Md	101	258,097	258
Молибден	Mo	42	95,94	95,9
Мышьяк	As	33	74,9216	74,9
Натрий	Na	11	22,98977	23,0
Неодим	Nd	60	144,24	144
Неон	Ne	10	20,1797	20,2
Нептуний	Np	93	237,0482	237
Никель	Ni	28	58,70	58,7
Ниобий	Nb	41	92,9064	92,9
Нобелий	No	102	259,1009	259
Олово	Sn	50	118,69	118,7
Осмий	Os	76	190,2	190
Палладий	Pd	46	106,42	106
Платина	Pt	78	195,08	195
Плутоний	Pu	94	244,0642	244
Полоний	Po	84	208,9824	209
Празеодим	Pr	59	140,9077	141
Прометий	Pm	61		(145)
Протактиний	Pa	91	231,0359	231
Радий	Ra	88	226,0254	226
Радон	Rn	86	222,0176	222
Резерфордий	Rf	104		(261)
Рений	Re	75	186,207	186
Родий	Rh	45	102,9055	103
Ртуть	Hg	80	200,59	201
Рубидий	Rb	37	85,468	85,5
Рутений	Ru	44	101,07	101
Самарий	Sm	62	150,36	150
Свинец	Pb	82	207,2	207
Селен	Se	34	78,96	79
Сера	S	16	32,066	32,1
Серебро	Ag	47	107,8682	108
Сиборгий	Sg	106		
Скандий	Sc	21	44,95591	45,0
Стронций	Sr	38	87,62	87,6
Сурьма	Sb	51	121,75	122

Элемент	Символ	Атомный номер	Относительная атомная энергия	Приближенная атомная масса
Таллий	Tl	81	204,383	204
Тантал	Ta	73	180,9479	181
Теллур	Te	52	127,60 + 3	128
Тербий	Tb	65	158,9253	159
Технеций	Tc	43	98,9062	98,9
Титан	Ti	22	47,90	47,9
Торий	Th	90	232,0381	232
Тулий	Tm	69	168,9342	169
Углерод	C	6	12,011	12,0
Уран	U	42	238,0289	238
Фермий	Fm	100	257,0951	257
Фосфор	P	15	30,9376	31,0
Франций	Fr	87	223,0197	223
Фтор	F	9	18,998403	19,0
Хассий	Hs	108		
Хлор	Cl	17	35,453	35,5
Хром	Cr	24	51,996	52,0
Цезий	Cs	55	132,9054	133
Церий	Ce	58	140,12	140
Цинк	Zn	30	65,38	65,4
Цирконий	Zr	40	91,22	91,2
Эйнштейний	Es	99	252,0828	252
Эрбий	Er	68	167,26	167

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ

V.1. КОН, HCl. **V.2.** 1 моль. **V.3.** 7,467 л. **V.4.** 120 г. **V.5.** 111 г. **V.6.** 0,06 моль.
V.7. 2,24 л. **V.8.** 11,2 л. **V.9.** Нейтральная. **V.10.** 22,4 л. **V.11.** 20 г/моль. **V.12.** 7,13 г.
V.13. 80 г. **V.14.** 0,5 моль. **V.15.** 0,5 моль. **V.16.** 137,4 г/моль, барий. **V.17.** Железо.
V.18. Нет, в случае Al объем больше. **V.19.** 0,327 г. **V.20.** 67,2 л, 22,4 л. **V.21.** 0,2 моль экв.
V.22. Раствор не будет щелочным. **V.23.** 100 г. **V.24.** 87,54 %. **V.25.** 127 г/моль. **V.26.** 16,8 л.
V.27. 15,95 г/моль. **V.28.** 1,74 г. **V.29.** 9,0 г/моль. **V.30.** 14,98 и 24,92 г/моль. **V.31.** 0,5 моль.
V.32. 9 г/моль, 27 г/моль. **V.33.** 40,95 г/моль. **V.34.** 104,0 г/моль. **V.35.** 18 г/моль, 9 г/моль.
V.36. 45 г/моль. **V.37.** 56,2 г/моль. **V.38.** 39 г/моль. **V.39.** 100,3 г/моль. **V.40.** 100,1 г/моль.
V.41. 114,82. **V.42.** 11,2 л, 22,4 л. **V.43.** 29,32 г/моль, 4,2 л. **V.44.** 35,5 г/моль. **V.45.** 0,1 г.
V.46. 2. **V.47.** 19 г/моль. **V.48.** 32,5 г/моль. **V.49.** Цинк. **V.50.** 19 г/моль. **V.51.** 3.
V.52. 24,25 %, 0,00168 м³. **V.53.** 32,7 г/моль. **V.54.** 103,6 г/моль. **V.55.** 56,2 г/моль. **V.56.** 2, 4, 6.
V.57. 1 : 2. **V.58.** 1,3 моль экв. **V.59.** 0,2 моль экв. **V.60.** 0,3 моль экв. **V.61.** 0,08 моль экв.

1.1. $9,98 \cdot 10^{-12}$ м. **1.2.** $1,58 \cdot 10^{-10}$ м. **1.3.** Выделяется. **1.4.** 1, 3, 5, 7 и два, шесть, де-
 сять, четырнадцать. **1.5.** Пять, нет. **1.6.** Да, $n \geq 4$. **1.7.** Да. **1.8.** $+3/2$. **1.9.** Правило Гунда.
1.10. Натрий, три и четыре. **1.11.** $3d^3 4s^2$, $n=3$, $l=2$, $m_l=-2, -1, 0$, две. **1.12.** $3s^2 3p^2$ и
 $6s^2 6p^2$, да. **1.13.** IV В. **1.14.** Гелий, неон, VIII А. **1.15.** Лантан, III В. **1.16.** Вторая. **1.17.** d.
1.18. V, 10. **1.19.** $3d^5 4s^1$, $4s^2 4p^4$, IV, VI. **1.20.** 7 электронов. **1.21.** $(n-1)d^9 4s^2$ и
 $(n-1)d^{10} 4s^1$ при $n \geq 4$. **1.22.** Затрачивается. **1.23.** Натрий, калий, кальций. **1.24.** Гелий,
 бериллий, бор, углерод и титан. **1.25.** Полоний. **1.26.** Cr, хром. **1.27.** Фтор, кислород, фос-
 фор, мышьяк. **1.28.** $[\text{Xe}]6s^0$ и $[\text{Xe}]6s^0$. **1.29.** $[\text{Ar}, 3d^{10}]4s^2 4p^6$ и $[\text{Ar}, 3d^{10}]4s^0 4p^0$. **1.30.** Cl,
 хлор. **1.31.** 7 и 1, азот и висмут. **1.32.** $[\text{Ar}, 3d^{10}]4s^2 4p^6$, увеличивается. **1.33.** $[\text{Ar}]3d^5 4s^0$ и
 $[\text{Ar}]3d^3 4s^0$, $I(\text{Mn}^{2+}) < I(\text{Mn}^{4+})$, $r(\text{Mn}^{2+}) > r(\text{Mn}^{4+})$. **1.34.** Уменьшаются. **1.35.** Может,
 $I(\text{Cl}) > I(\text{N})$. **1.36.** $6d^{10} 7s^2$ и $7s^2 7p^6$. **1.37.** $4d^4 5s^1$ и $4d^3 5s^2$, нет. **1.38.** $4d^{10} 5s^0$ и $4d^8 5s^2$, нет.
1.39. Уменьшаются, увеличивается. **1.40.** 4, фтор и кислород. **1.41.** 8, фтор и кислород.
1.42. Уменьшаются. **1.43.** Висмут, 1. **1.44.** Магний, нет. **1.45.** Фтор.

2.2. 2—7, 2—6. **2.3.** У азота нет возбужденного состояния. **2.5.** Нет. **2.8.** Ca — H.
2.9. Ионная. **2.11.** Энергия увеличивается, длина уменьшается. **2.15.** Плоский треуголь-
 ник. **2.16.** sp^3 . **2.17.** Гибридизацией АО. **2.18.** $d^3 s$. **2.19.** sp^3 . **2.20.** Отталкивание неподе-
 ленных пар электронов. **2.21.** sp^3 -Гибридизация, увеличение длины связи. **2.22.** $6,0 \cdot 10^{-11}$ м.
2.23. 0,030 нм, 0,038 нм, H₂O. **2.26.** Да. **2.28.** 1, 0,5, парамагнитны. **2.29.** n и F — умень-
 шаются. **2.30.** n и E — уменьшаются. **2.31.** n и E — увеличиваются, парамагнитны.
2.32. Ve_2^- , C_2^- . **2.34.** Парамагнитные. **2.40.** Нет. **2.41.** Дативной связью. **2.42.** sp^3 -Гибри-
 дизация. **2.43.** Треугольная пирамида, разная величина момента диполя связей. **2.44.** Ли-
 нейное. **2.45.** Отсутствие неспаренных электронов на MO. **2.47.** Да.

3.2. Водородные связи. 3.3. HF, H₂O. 3.4. H — F. 3.5. 4. 3.6. Водородные связи. 3.7. внутримолекулярная водородная связь. 3.8. Водородная связь. 3.10. Дисперсионное. 3.11. H₂O, NH₃. 3.12. Ориентационное и дисперсионное. 3.13. а) число лигандов; б) заряд комплекса; в) внешняя сфера; г) число лигандов; д) заряд комплекса. 3.14. + 3. 3.16. *sp*. 3.17. Нет. 3.19. d_{z^2} ; $d_{x^2-y^2}$. 3.21. Второй. 3.22. Второй. 3.23. Тетраэдр. 3.24. 1 — Плоский квадрат, 2 — тетраэдр. 3.25. 4 — 9. 3.26. 1, 3, 4 — окрашены, 2 — бесцветный. 3.27. Все внутрорбитальные. 3.28. Девятый электрон с 3d — АО переходит на 4d — АО. 3.29. Парамагнетики.

4.1. Mn₂O_{3(к)}. 4.2. $J_{2(к)}$, $\Delta_f H_{2(к)}^0 = 0$, $\Delta_f H_{2(г)}^0 = 62,24$ кДж/моль. 4.3. — 286 кДж/моль. 4.4. — 987,5 кДж/моль. 4.5. — 366,9 кДж/моль. 4.6. 3058,6 кДж. 4.7. 143,9 кДж. 4.8. — 78,7 кДж. 4.9. 0,33 кДж/моль. 4.10. — 187,97 кДж/моль. 4.11. — 289 кДж. 4.12. 5,95 кДж. 4.13. 295,68 л. 4.14. 837,84 кДж. 4.15. — 1530 кДж/моль. 4.16. — 535 кДж. 4.17. а) — 443,3 кДж, б) — 1037 кДж. 4.18. — 21,4 кДж/моль. 4.19. — 165,3 кДж/моль. 4.20. — 97,44 кДж/моль. 4.21. — 1410,92 кДж/моль. 4.22. 23,55 МДж/м³. 4.23. $E_{св} = 432,3$ кДж/моль. 4.24. 44,4 Дж/К; — 160,5 Дж/К. 4.25. 90,6 Дж/моль · К. 4.26. — 789,24 кДж/моль; 164,16 Дж/моль · К. 4.27. (1) 580,43 Дж/К; (2) 126 Дж/К; (3) — 1728 Дж/К. 4.28. 57,63 Дж/моль · К. 4.29. — 164,43 кДж, — 233 Дж/К. 4.30. — 549 Дж/К. 4.31. (2), (4). 4.32. (1) $\Delta S_{хр}^0 < 0$, невозможна; (2) $\Delta S_{хр}^0 < 0$, невозможна; (3) $\Delta S_{хр}^0 > 0$, возможна. 4.33. $T < 7081$ К. 4.34. Обе реакции возможны. 4.35. Невозможна. 4.37. $\Delta G_{хр}^0 < 0$, нельзя. 4.38. Можно, $\Delta G_{хр} < 0$. 4.39. В левую сторону. 4.40. $T > 1110$ К. 4.41. а) и в) в прямом направлении, б) в обратном. 4.42. Невозможны. 4.43. Невозможно. 4.44. Процесс (2). 4.45. 371 К. 4.46. Возможен. 4.47. P₂O₅. 4.48. Невозможен. 4.49. — 841,7 кДж; — 833 кДж. 4.50. Первая. 4.51. $K_c = 1,78$. 4.52. $K_c = 800$. 4.53. $K_p = 0,031$. 4.54. $K_c = 4$. 4.55. [CO] = 0,2 моль/л; [O₂] = 0,26 моль/л. 4.56. $K_p = 0,025$; $K_c = 7,62 \cdot 10^{-4}$. 4.57. [AB] = 0,392 моль/л; [A] = [B] = 0,108 моль/л. 4.58. $K_c = 0,167$. 4.59. $m_{HBr} = 110,2$ г. 4.60. [CO₂] = 0,425 моль/л; [H₂] = 0,925 моль/л; [CO] = [H₂O] = 0,575 моль/л. 4.61. [A] = 0,668 моль/л; [B] = 1,068 моль/л; [D] = 1,464 моль/л. 4.62. $\bar{p}_{COCl_2} = 0,006$, $\bar{p}_{CO} = \bar{p}_{H_2} = 0,094$. 4.63. $K_{p1000} = 2,56$; $K_{p1100} = 0,298$. 4.64. $\bar{p}_{PH_3} = 1,16$; $\bar{p}_{PH_2} = \bar{p}_{P_2} = 0,17$. 4.65. $T = 466$ К. 4.66. $\bar{p}_{PNO_2} = 0,58$, $\bar{p}_{PN_2O_4} = 1,71$. 4.67. $\bar{p}_{PA} = \bar{p}_{PB} = 1,865$; $\bar{p}_{PD} = 1,77$. 4.68. $\bar{p}_{PNO_2} = 0,728$; $\bar{p}_{PN_2O_4} = 1,136$. 4.69. $\Delta G_{885}^0 = -3593$ Дж. 4.70. $T = 3070$ К. 4.71. 371,5 К. 4.72. $\Delta G_{660}^0 = 18,757$ кДж. 4.73. Увеличится в 1,23 раза. 4.74. $K_c = 0,0065$; $m_{COCl_2} = 2,962$ г. 4.75. $p_{H_2O} = 2,45 \cdot 10^5$ Па. 4.76. $K_p = -4,86$; $K_c = 199$. 4.77. $\Delta G_{440}^0 = 7603$ Дж. 4.78. $K_p = 3,53$. 4.79. [CO] : [H₂O] : [CO₂] : [H₂] = 0,46 : 0,46 : 2,54 : 2,54. 4.80. $\Delta G_{375}^0 = 4,21$ кДж. 4.81. 48,1 кДж. 4.82. 300 г, 67,3 л. 4.83. — 977,5 кДж. 4.84. — 268,7 кДж. 4.88. $K_p = 1,5$. 4.89. [A] = 0,952 моль/л; [B] = 0,961 моль/л; [M] = 0,029 моль/л; [N] = 0,048 моль/л; [P] = 0,009 моль/л. 4.90. $T = 382$ К. 4.91. $K_{p600} = 9,06$. 4.92. $K_{p500} = 137$.

5.1. $7,5 \cdot 10^{39}$; 5.2. $8,3 \cdot 10^{12}$; 5.3. $2 \cdot 10^{54}$; 5.4. $3,9 \cdot 10^{-13}$; 5.5. $1,7 \cdot 10^{24}$; 5.6. $5,5 \cdot 10^{34}$; 5.7. $4,8 \cdot 10^{52}$; 5.8. $5,2 \cdot 10^{46}$; 5.9. $1,6 \cdot 10^{77}$; 5.10. $6,1 \cdot 10^{78}$; 5.11. Уменьшится в 10 раз; 5.12. Увеличится в 10 раз; 5.13. Уменьшится в 1000 раз. 5.14. Уменьшится в 10 раз. 5.15. Не изменится. 5.16. Увеличится в 8 раз. 5.17. Не изменится. 5.18. Уменьшится в 2 раза. 5.19. Увеличится в 4 раза. 5.20. Уменьшится в 2 раза. 5.21. Уменьшится на 99 кПа. 5.22. Уменьшится на 99 кПа. 5.23. Увеличится на 51 кПа. 5.24. Уменьшится на 33 кПа. 5.25. Увеличится на 100 кПа. 5.26. 121,3 л. 5.27. 5,75 кДж. 5.28. 15,54 кДж/моль. 5.29. 46 кДж/моль. 5.30. 29,3 кДж/моль. 5.31. 0,67. 5.32. 0,83. 5.33. 0,43. 5.34. 7. 5.35. 0,29. 5.36. 4,5 л. 5.37. $6,7 \cdot 10^{-5}$ молей. 5.38. $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/м². 5.39. $5 \cdot 10^{-6}$ моль/м². 5.40. $1,1 \cdot 10^{-4}$ м³/моль. 5.41. $2 \cdot 10^{-5}$ моль/м³. 5.42. $5 \cdot 10^2$ моль/м³. 5.43. 0. 5.44. 1. 5.45. 0.

5.46. $1,16 \cdot 10^5$ Па; уменьшить в 10 раз. 5.47. Уменьшится в 4 раза. 5.48. 50 кПа, 100 кПа. 5.49. $0,04$ моль/л, $0,01$ моль/л.

6.1. $4,86 \cdot 10^4$ с. 6.2. $8,2 \cdot 10^5$ моль/(л · с). 6.3. $4,2 \cdot 10^3$ с. 6.4. $2,67 \cdot 10^5$ с ($T = 293$ К); $6,06 \cdot 10^3$ с ($T = 323$ К); 99 кДж/моль. 6.5. $0,5$ моль/л; $0,05$ л/(моль · с). 6.6. $3,5 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$; $1,5$ моль/м 3 . 6.7. $3,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $6,3 \cdot 10^{-8}$ моль/(л · с). 6.8. 3770 с; увеличится в 2,6 раза; 6.9. $23,2$ мин. 6.10. $5,56 \cdot 10^{-4}$ л/(моль · с). 6.11. $1,2$ моль/л; $1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/(л · с); 6.12. $0,001$ с $^{-1}$. 6.13. Нулевой. 6.14. 77 Па/с; $14,8 \cdot 10^6$. 6.15. Третий; $1,39 \cdot 10^{-4}$ л 2 (моль 2 · с). 6.16. 311 кДж/моль; $2,03 \cdot 10^{-7}$ с. 6.17. $1,05 \cdot 10^{-5}$ с $^{-1}$. 6.18. $-dc_{O_3}/dt = 2k_1 \cdot k_2 c_{O_3}^2 / (k_1 c_{CO_2} + k_2 c_{CO_2})$. 6.19. $-dc_{SiH_4}/dt = k_1 c_{SiH_4} / (1 + k_3/k_2 c_{H_2})$. 6.20. $1,5$. 6.21. Нулевой. 6.22. $0,039$ кПа/с. 6.23. 30 мин. 6.24. Второй; $0,0383$ л/(моль · с). 6.25. 350 К. 6.26. $2,73 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$; 282 мин. 6.27. 65 мин. 6.28. $1,65$. 6.29. 1950 мин. 6.30. $4,5 \cdot 10^{-8}$ моль/(л · с).

7.1. $0,06$ моль-экв/л. 7.2. $0,02$ моль/л. 7.3. $0,49$ г. 7.4. $13,2$ г; $0,1$ моль-экв/л. 7.5. $0,5$ л. 7.6. 25 л. 7.7. $8,18\%$. 7.8. $98,28$ г. 7.9. $8,57\%$. 7.10. $0,92$ моль/л; $5,52$ моль-экв/л; $0,017$. 7.11. $0,125$ л; $0,25$ моль-экв/л. 7.12. $5,26\%$; $0,01$. 7.13. $3,61$ моль/л; $4,37$ моль/1000 г H $_2$ O; $0,073$; $0,354$ г/мл. 7.14. $8,92$ моль H $_2$ O; 1 моль NH $_4$ Cl. 7.15. $1,41$ моль. 7.16. $0,2$ моль/л = $4,6$ г/л Na $^+$; $0,1$ моль/л = $9,6$ г/л SO $_4^{2-}$. 7.17. $0,008$ моль = $0,216$ г Al $^{3+}$; $0,012$ моль = $1,152$ г SO $_4^{2-}$. 7.18. $11,5\%$. 7.19. 200 г; $9,35$ моль/1000 г H $_2$ O. 7.20. 440 г; $0,157$. 7.21. $273,84$ г Na $_2$ SO $_4$; $1437,66$ мл H $_2$ O; $1,29$ моль/л. 7.22. $0,36\%$. 7.23. На $9,06\%$. 7.24. а) 9 г; б) на $5,1$ г; 7.28. 2510 г. 7.29. а) $202,6$ кПа; б) $20,26$ кПа. 7.32. $156,06$ кПа. 7.33. 92 г/моль. 7.34. $2,3$ г/л. 7.35. Возрастает с $1238,2$ кПа до 1446 кПа. 7.36. $p_{\text{осм спирта}} > p_{\text{осм глюкозы}}$. 7.37. $11,16$ г. 7.38. а) $511,3$ кПа; б) $973,9$ кПа; в) $3822,7$ кПа. 7.39. 100 г/моль. 7.40. На $0,54$ кПа; $968,5$ кПа. 7.43. 94 г. 7.44. а) $T_{\text{зам}} = -3,72^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} = 101,3^\circ\text{C}$; б) $T_{\text{зам}} = -5,58^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} = 101,55^\circ\text{C}$; в) $T_{\text{зам}} = -9,3^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} = 102,58^\circ\text{C}$. 7.45. $\Delta T_{\text{кип}} = 0,91$ К; $\Delta T_{\text{зам}} = 3,26$ К. 7.46. $133,4$ г. 7.47. $152,2$ г/моль. 7.48. Камфара. 7.49. $2 : 1,5$. 7.50. $T_{\text{зам}} = -46,5^\circ\text{C}$. 7.51. $1,9 \cdot 10^{-2}$; $6 \cdot 10^{-3}$. 7.52. $11,96$; $10,63$. 7.53. $1,36$; $3,03$. 7.54. $2,51 \cdot 10^{-5}$; $4 \cdot 10^{-10}$. 7.55. 1) $I = 0,009$; $a_{H^+} = 0,0037$; $a_{SO_4^{2-}} = 0,0018$; $a_{R^+} = 0,00185$; 2) $I = 0,006$; $a_{OH^-} = 0,0019$; $a_{Ba^{2+}} = 0,0013$; $a_{Cl^-} = 0,0019$. 7.56. $0,087$ г; 7.57. $0,088$ г; 7.58. 1) $0,016$; $0,0046$; 2) $0,025$; $1,12 \cdot 10^{-12}$. 7.60. а) $0,025$ моль/л; б) $0,0016$ моль/л; в) $0,0673$ моль/л. 7.61. а) $0,034$ моль/л; б) $0,34$ моль/л. 7.62. $0,002$ моль/л. 7.63. а) $4,18 \cdot 10^{-4}$; $2,08 \cdot 10^{-11}$; б) $4,58 \cdot 10^{-6}$; $2,18 \cdot 10^{-9}$; в) $2,36 \cdot 10^{-11}$; $4,24 \cdot 10^{-4}$. 7.64. $[H^+] = 6,7 \cdot 10^{-5}$; $[HCO_3^-] = 6,7 \cdot 10^{-5}$; $[H_2CO_3] = 9,93 \cdot 10^{-3}$; $[CO_3^{2-}] = 5,67 \cdot 10^{-8}$. 7.65. $0,083$; 7.66. Увеличится с $1,67$ до $2,55$. 7.67. Уменьшится с $11,28$ до $11,2$. 7.68. Растворы: NaNO $_2$ — основная среда; K $_2$ CO $_3$ — основная; FeSO $_4$ — кислая; ZnCl $_2$ — кислая. 7.69. $K_{r2} = [HNO_2][OH^-]/[NO_2^-] = 2,2 \cdot 10^{-11}$; $K_{r1} = [HCO_3^-][OH^-]/[CO_3^{2-}] = 2,1 \cdot 10^{-4}$; $K_{r2} = [H_2CO_3][OH^-]/[HCO_3^-] = 2,2 \cdot 10^{-8}$; $K_{r1} = [ZnOH^+][H^+]/[Zn^{2+}] = 6,7 \cdot 10^{-6}$; $K_{r2} = [Zn(OH)_2][H^+]/[ZnOH^+] = 2,3 \cdot 10^{-10}$; $K_{r1} = [PbOH^+][H^+]/[Pb^{2+}] = 3,3 \cdot 10^{-7}$; $K_{r2} = [Pb(OH)_2][H^+]/[PbOH^+] = 1 \cdot 10^{-11}$. 7.70. а) $0,22$; б) $0,07$; в) $0,022$. 7.71. Na $_3$ BO $_3$. 7.72. $K_{r1} = 7,7 \cdot 10^{-3}$; $K_{r2} = 1,6 \cdot 10^{-7}$; $K_{r3} = 1,3 \cdot 10^{-12}$. 7.73. а) NH $_4$ Cl и NH $_4$ NO $_3$; б) Zn(NO $_3$) $_2$ и ZnCl $_2$. 7.74. Фиолетовая (рН 7.88). 7.75. $0,06$; $3,92$. 7.78. $0,014$ моль/л. 7.80. В 2500 раз. 7.81. а) $[Na^+] = 0,01$; $[HCN] = 3,5 \cdot 10^{-4}$; $[CN^-] = 9,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; б) $[NO_3^-] = 0,02$; $[CdOH^+] = 1,41 \cdot 10^{-7}$; $[Cd^{2+}] = 0,01$ моль/л. 7.82. $9 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 7.83. 1. 7.85. а) $8,4 \cdot 10^{-7}$; $9,17 \cdot 10^{-4}$; б) $1,9 \cdot 10^{-2}$; $1,38 \cdot 10^{-1}$; $1,67 \cdot 10^{-2}$; $1,3 \cdot 10^{-1}$. 7.86. $7,005$; $9,18$. 7.88. $5,56 \cdot 10^{13}$. 7.89. $[Ni^{2+}] \approx 3,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 7.90. $[Cl^-] = 0,02$; $[Co(NH_3)_6]^{2+} = 10^{-4}$; $[Co^{2+}] = 0,01$; $[NH_3] = 0,12$ моль/л. 7.91. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. 7.92. 1) возможно; 2) возможно; 3) невозможно; 4) возможно. 7.93. 1) выпадет; 2) выпадет; 3) не выпадет. 7.95. $[Fe^{2+}] = 10^{-19}$ моль/л. 7.96. 1) можно; 2) нельзя.

7.97. $2,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л. 7.98. 56 л. 7.99. Ag_2CrO_4 . 7.100. CaF_2 . 7.101. Можно. 7.102. Не выпадет. 7.103. $5,2 \cdot 10^{15}$ л. 7.104. а) $6,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л; б) $9,6 \cdot 10^{-8}$ моль/л. 7.105. 148,4 г. 7.106. 3 : 2. 7.107. а) 13,63 кПа; б) 30,66 кПа. 7.108. 12,36. 7.109. $V_1/V_2 = 0,11$, т. е. $V_1 : V_2 = 11 : 100$. 7.110. 0,45 л. 7.111. $\Delta\text{pH} = 0,06$. 7.112. Равные, если обе кислоты — сильные; не равные, если хотя бы одна из кислот — слабая. 7.113. 1) 11,47; 2) 12,15. 7.114. $1,8 \cdot 10^{-3}$. 7.115. 8,95. 7.116 α уменьшится с $2,24 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-7}$; pH возрастет с 4,65 до 6,98; 7.117. 0,1 моль/л. 7.118. 12,34; 29,96 кДж. 7.119. $K_{\text{Г1}} = 10^{-3}$, $K_{\text{Г2}} = 1 \cdot 10^{-11}$. 7.120. $\text{pH} > 3,25$. 7.121. Нельзя осадить; будет. 7.122. $1,214 \cdot 10^{-3}$ г.

8.1. 0,4 моль экв. 8.2. 7,84 л. 8.3. 90 %. 8.4. 10^{-4} моль/л. 8.5. 1,51 В. 8.6. 0,807 В. 8.7. 0,266 В. 8.8. — 0,817 В. 8.9. 0,118 В. 8.10. 1,86 В. 8.11. 0,686 В. 8.12. 0,3 В; 0,0295. 8.15. 10^{107} ; 610,23 кДж. 8.16. 1,04 В; 10^{140} . 8.17. 2,15 В. 8.18. 0,0295 В. 8.19. 0,732 В. 8.20. 205,45 кДж. 8.21. 10^{-2} моль/л. 8.22. 2,4 г. 8.23. 1,41 В; 0,57 В. 8.27. 0,13 В. 8.28. 64 г. 8.32. 2А. 8.33. Увеличится на 0,25 моль. 8.34. 112,2 г. 8.35. 0,1 А; $2,8 \cdot 10^{-3}$ г H_2O ; 90 %. 8.36. $\text{Ag} - 1$ моль, $\text{H}_2 - \frac{1}{2}$ моль, $\text{Cu} - \frac{1}{2}$ моль. 8.37. H_2 11,2 л, O_2 5,6 л. 8.38. а) Уменьшится на 8 моль экв. б) увеличится на 2 моль экв. 8.39. а) 5,36 ч; б) 107,2 ч. 8.40. 67 %. 8.41. 39,6 кг. 8.42. $3,23 \cdot 10^4$ Вт · ч. 8.43. 83,2%. 8.44. 0,09 моль экв. 8.45. а) $7,9 \cdot 10^5$ А; $3,32 \cdot 10^5$ л; б) 3,6 А; 152 л. 8.46. 1,09 А; 0,55 Вт · ч. 8.47. 4,5 мин. 8.48. 11,6 ч. 8.49. 0,85 В. 8.50. 2,09 л. 8.51. 53,6 А · ч; 79,33 Вт · ч; 0,43 Вт · ч/г. 8.52. 0,104 л; 4F; 131,9 Вт · ч. 8.53. 10,7 ч; 1,56 В. 8.54. 1,24 В; 99,26 ч. 8.55. 0,066 В. 8.56. 0,15 г/см³. 8.57. 10^{27} ; 10 моль экв.; да. 8.58. 10^{15} ; 43,93 г. 8.59. 0,08 моль/л. 8.60. 0,744 ч; 216,5 л H_2 ; 154,6 л O_2 . 8.61. $6,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 8.62. 27 г; 13,2 мкм. 8.63. 58,5 мкм. 8.64. 0,0009 В; 0,338 В; 11,9 г. 8.65. 54 А/м²; — 0,7898 В.

9.1. 0,0676 мм/год; 0,5 г/м² сутки. 9.2. 0,3 мм/год; 0,047 мм/год. 9.3. В 20 раз. 9.4. Коррозия возможна. 9.5. Коррозия возможна. Коррозия прекращается при $\bar{P}_{\text{O}_2} < 2,4 \cdot 10^{-14}$, т. е. идет практически при любых p_{O_2} . 9.6. $T < 10^4$ К. 9.7. $T < 3,57 \cdot 10^3$ К. 9.9. При $\text{pH} < 2,3$ процесс коррозии идет с выделением водорода. 9.10. При $\text{pH} < 2,14$ процесс коррозии идет с выделением водорода. 9.11. Не будет. 9.13. Будут корродировать все металлы, потенциал которых отрицательнее: а) — 0,118 В; б) — 0,413 В; в) — 0,59 В. 9.14. Будут корродировать все металлы, потенциал которых отрицательнее: а) 1,109 В; б) 0,932 В; в) 0,755 В. 9.15. Возможна. 9.16. Будет корродировать. 9.17. Будет корродировать. 9.18. ЭДС уменьшится на 9 мВ. 9.19. ЭДС уменьшится на 5 мВ. 9.20. ЭДС уменьшится на 5 мВ. 9.25. Протектором является металл с потенциалом отрицательнее — 0,44 В. 9.28. 0,42 г Fe, $I = 6,85$ А. 9.29. 0,4 г Zn. 9.30. 0,45 г Ni.

10.1. Cu, Co, Mg. 10.2. Ni, Zn. 10.3. Cd, Cu. 10.4. Mn, Fe. 10.5. При $T > 898$ К. 10.6. При $T > 942,4$ К. 10.7. При $T > 2961$ К. 10.8. Возможно при любых температурах. 10.9. Возможно. 10.10. Отсутствует. 10.11. — 522 кДж/моль; — 73 кДж/моль. 10.12. Процесс невозможен. 10.13. Процесс невозможен. 10.14. 2,05 В. 10.15. 2,25 В. 10.16. — 1208,6 кДж/моль. 10.22. $a_{\text{Al}^{3+}} = 1,48 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $a_{\text{H}^+} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\text{pH} 3,8$. 10.23. $a_{\text{H}^+} = 4,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $a_{\text{Fe}^{2+}} = 2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\text{pH} 4,47$. 10.24. $a_{\text{Zn}^{2+}} = 0,00071$, $a_{\text{H}^+} = 8 \cdot 10^{-5}$; $\text{pH} 4,1$. 10.29. $1,5 \cdot 10^{-10}$ моль/л. 10.37. 155,4 л; 371,8 Вт · ч. 10.46. 1141 кА · ч, 119,2 м³ л и 285,3 кА · ч. 10.47. 0,082 моль/К. 10.48. 1,42 В; 0,94 В и 0,66 В. 10.49. При $\text{pH} < 7,9$. 10.50. 1,05 В; 0,64 В и 0,18 В; при $\text{pH} < 8,5$.

11.1. 84,7 кДж/моль. 11.2. < 553 К. 11.3. < 473 К. 11.4. 525 кг. 11.5. 2240 л. 11.6. 8969 л. 11.7. 220 мл. 11.8. > 4000 К. 11.9. 12,5 л. 11.10. Кислород, в 1,5 раза. 11.11. 3,4 %. 11.12. < 783 К. 11.13. Нет, > 7317 К. 11.14. 2,5. 11.15. 350 л. 11.16. 0,01 М; 0,02 н. 11.17. — 203,9 кДж/моль. 11.18. 16 кг. 11.19. 64,5 л; 2,9 н. 11.20. 327 мг. 11.21. 4,1 г.

11.22. 15,8 г. 11.23. 60 %, 40 %. 11.24. 134,4 л. 11.25. 43,5 г. 11.26. 3 мл; 2,5 мл. 11.27. 2,5 мл; 4 мл. 11.28. 1,036 г; 0,371 г. 11.29. 1,776 г; 1,828 г. 11.30. 12 ммоль экв/л. 11.31. 4,30 ммоль экв/л. 11.32. 6,5 ммоль экв/л. 11.33. 5,0 ммоль экв/л. 11.34. 8,0 ммоль экв/л; 0,5 г/л; рН 8,8. 11.35. 5,0 ммоль экв/л; 0,35 г/л; рН 8,9. 11.36. 5 л. 11.37. 12,5 л. 11.38. 3,3 л. 11.39. 6,5 л. 11.40. 4.1. 11.41. 4,0. 11.42. 20 мг/л. 11.43. 2 ммоль экв/л. 11.44. 1 ммоль экв/л. 11.45. 400 ммоль экв. 11.46. 55 ммоль экв. 11.47. 10 ммоль экв/л. 11.48. 48 г. 11.49. 480 г. 11.50. 10,8. 11.51. 4,05 мг/л. 11.52. 11,1 мг/л. 11.53. а) 0,19 г/л; рН 8,8; б) 0,19 г/л; в) 2,6; г) 0,058 г/л; рН 2,4. 11.54. а) 0,245 г/л; рН 8,8; б) 0,256 г/л; в) 2,45; г) 0,029 г/л; рН 2,7. 11.55. а) 0,38 г/л; рН 9,0; б) 0,394 г/л; в) 2,3; г) 0,058 г/л; рН 2,4. 11.56. 10,65 г. 11.57. 1,75 ммоль экв/л; 0,124 г/л. 11.58. 0,7 ммоль экв/л; 72,3 мг/л.

12.1. От 0 К до 738 К. 12.4. На 23,3 л (н. у.). 12.5. На $2 \cdot 10^6 \text{ м}^3$. 12.6. На 40200 л. 12.7. На 50512 л. 12.12. В 41 000 раз. 12.13. В 94 000 раз. 12.14. В 6500 раз. 12.15. 0,2 моль экв. 12.16. 0,05 моль экв. 12.17. На 1 моль экв. 12.18. 175,24 мг/л. 12.19. 39 900 Кл. 12.20. $5,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л. 12.21. 1067 л. 12.22. 204 г. 12.23. 5,1 кг/ч. 12.24. 0,002 моль/л. 12.25. 0,033 моль/л. 12.26. $5,7 \cdot 10^{-7}$ моль/л. 12.27. 0,046 А · ч. 12.28. 0,4 моль; 9,8 г; 8 г. 12.29. 4 моль; 98 г; 80 г. 12.30. 64,4 г; по 2 моль; 98 г и 80 г. 12.31. 6719 т H_2SO_4 ; 1320 т HNO_3 ; 920 т HNO_2 и 478 кг H_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин Н.В. Общая химия. — М.: Высшая школа, 2005.
2. Коровин Н.В., Миигулина Э.И., Рыжова Н.Г. Лабораторные работы по химии. — М.: Высшая школа, 2001.
3. Суворов А.В. Никольский Л.Б. Общая химия. — Спб., Химия, 1995.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 2005.
5. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. — М.: Химия, 2003.

**Адамсон Борис Иванович, Гончарук Ольга Николаевна,
Камышова Валентина Константиновна, Коровин Николай Васильевич,
Кулешов Николай Васильевич, Ланская Ирина Игоревна,
Ляпшина Татьяна Васильевна, Удрис Елена Яновна,
Уламова Людмила Леонидовна, Яштулов Николай Андреевич**

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

**Редактор Т.С. Костян
Художник В.А. Дмитриев
Художественный редактор З.Е. Афиногенова
Технический редактор Л.А. Овчинникова
Корректоры О.Н. Шебашова, Н.Е. Жданова
Компьютерная верстка С.Н. Луговая
Оператор М.Н. Паскарь**

Лицензия ИД № 06236 от 09.11.01.

Изд. № РЕНТ-125. Подп. в печать 30.09.05.

Формат 60 × 88 ¹/₁₆. Бум. газетн. Гарнитура «Таймс». Печать офсетная.

Объем 15,68 усл. печ. л. 16,18 усл. кр.-отг. 14,21 уч.-изд. л.

Тираж 3000 экз. Зак. № 5609.

**ФГУП «Издательство «Высшая школа»,
127994, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.**

Тел.: (095) 200-04-56

<http://www.vshkola.ru> E-mail: info_vshkola@mail.ru

Отдел реализации: (095) 200-07-69, 200-31-47, факс: (095) 200-34-86.

E-mail: sales_vshkola@mail.ru

**Отпечатано на ФГУП ордена «Знак почета» Смоленская
областная типография им. В.И. Смирнова.
214000, г. Смоленск, пр-т. им. Ю. Гагарина, 2.**

