

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.Ломоносова»

филиал в г. Северодвинске Архангельской области
институт судостроения и морской арктической техники

Кафедра “Физики и инженерной защиты среды ”

Камышева Е.А, Т.И. Белозерова, Т.Е. Бойкова

Химия

Методические указания и контрольные задания
для студентов-заочников инженерно-технических
(нехимических) специальностей

Направление 26.03.02

Северодвинск
2014

Общие методические указания

Химия является одной из фундаментальных естественно-научных дисциплин. Как и всякая фундаментальная наука, она вооружает техникой решения специфических (химических) задач.

Особенность занятий студентов-заочников – самостоятельность при работе над учебным материалом. В курсе химии используются следующие виды занятий и контроля знаний: изучение дисциплины по учебникам и учебным пособиям; выполнение лабораторного практикума; индивидуальные консультации; посещение установочных лекций и сдача зачета по всему курсу.

Изучать курс нужно по темам в соответствии с программой. В предлагаемом пособии теоретический материал дан очень сжато, поэтому желательно пользоваться не одним, а несколькими учебниками. Рекомендуется также после усвоения теории разбирать и решать типовые задачи и упражнения.

К зачету допускаются студенты, которые имеют рабочий журнал по лабораторным и практическим занятиям, подписанный преподавателем. Примерный перечень экзаменационных вопросов приводится в конце этого пособия.

Программа

Содержание курса и объем требований, предъявляемых студенту при изучении химии, определяет государственный образовательный стандарт.

1. Введение. Химия и периодическая система элементов. Химическая связь. Окислительно-восстановительные свойства веществ. Кислотно-основные свойства веществ.

Значение химии в изучении природы и развитии техники. Химия как раздел естествознания – наука о веществах и их превращениях. Понятие о материи: вещество и поле. Предмет химии и связь ее с другими науками. Значение химии в формировании научного мировоззрения.

Развитие химии и химической промышленности. Специфическое значение химии в технологических и экономических вопросах различных отраслей хозяйства. Химия и охрана окружающей среды.

Основные химические понятия и законы. Законы сохранения массы, энергии и заряда. Стехиометрические законы и атомно-молекулярные представления. Основные газовые законы в химии. Химический эквивалент. Молекулярные и атомные массы. Стехиометрическая валентность. Степень окисления. Типы химических реакций. Уравнения химических реакций. Основные классы неорганических веществ и их номенклатура.

Основные характеристики химической связи и молекул: энергия, длина, валентный угол, оптические, электрические и магнитные свойства. Типы химической связи: модели металлической и ионной связей, степень ионности, поляризация атомов в молекуле.

Сущность и основные выводы метода валентных связей: валентность, насыщенность, направленность, гибридизация и делокализация атомных орбиталей.

Представление о методе молекулярных орбиталей.

Основные виды взаимодействия молекул: водородная связь, ван-дерваальсово взаимодействие, их влияние на свойства веществ.

2. Реакционная способность веществ.

2.1. Строение атома

Основные экспериментальные данные о сложном строении атома. Основные выводы волновой механики о строении атома: описание строения атомов с помощью квантовых чисел, атомные орбитали, их формы, принципы заполнения атомных орбиталей электронами, электронные формулы, основное и возбужденное состояние атома.

2.2. Периодическая система элементов и изменение свойств элементов

Периодическая система элементов Д.И.Менделеева. Общенаучное значение периодического закона. Изменение свойств химических элементов: радиусы атомов и ионов, потенциалы ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, металлические и неметаллические свойства.

3. Химическая термодинамика и кинетика.

3.1. Энергетика химических процессов

Энергетические эффекты и закон сохранения энергии в химических реакциях. Внутренняя энергия и энтальпия. Энтальпия образования химических соединений. Термохимические законы. Термохимические расчеты. Энтропия, и ее изменение при химических процессах и фазовых переходах. Энергия Гиббса как критерий направления процесса. Зависимость энергии Гиббса от температуры и концентрации. Равновесие. Константа равновесия и закон действующих масс для гомогенных и гетерогенных равновесий. Принцип Ле Шателье.

3.2. Скорость реакции и методы ее регулирования. Химическое и фазовое равновесие. Катализатор и каталитические системы.

Скорость химических реакций. Зависимость скорости реакций от концентрации реагирующих веществ: закон действующих масс для скорости реакции, молекулярность и порядок реакции. Зависимость скорости реакций от температуры: правило Вант-Гоффа, энергия активации, уравнение Аррениуса. Скорость гетерогенных химических реакций. Катализ гомогенный и гетерогенный. Сопряженные, цепные и фотохимические реакции. Химические и фазовые равновесия.

4. Химические системы.

4.1. Основные характеристики растворов и других дисперсных систем

Общие понятия о растворах и дисперсных системах. Растворение как химический процесс. Изменение энтальпии и энтропии при растворении. Способы выражения состава растворов. Растворимость. Образование твердых растворов.

Растворы неэлектролитов: давление паров растворителя над раствором, температуры кипения и замерзания, осмотическое давление, определение молярных масс по свойствам растворов.

4.2. Водные растворы электролитов

Особенности воды как растворителя. Электролитическая диссоциация; степень и константа диссоциации, изотонический коэффициент, взаимосвязь этих характеристик. Сильные и слабые электролиты. Амфотерные электролиты.

Ионные реакции и равновесия. Произведение растворимости. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель. Гидролиз солей.

5. Электрохимические системы.

5.1. Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительные процессы. Степень окисления. Важнейшие окислители и восстановители. Классификация реакций окисления-восстановления. Составление уравнений реакций (метод баланса степеней окисления, метод полуреакций). Окислительно-восстановительный эквивалент.

5.2. Химические источники электрического тока

Понятие об электродных потенциалах, их связь с энергией Гиббса. Стандартный водородный электрод и водородная шкала потенциалов. Ряд напряжения металлов и его свойства. Уравнение Нернста. Гальванические элементы и определение направления окислительно-восстановительных процессов. Электродвижущая сила и ее измерение.

Кинетика электродных процессов. Поляризация и перенапряжение. Концентрационная и электрохимическая поляризация. Топливные элементы.

5.3. Электролиз

Реакции на электродах. Последовательность электродных процессов. Электролиз растворов. Выход по току. Электролиз с нерастворимыми и растворимыми анодами. Законы Фарадея. Практическое применение электролиза: получение и рафинирование металлов, нанесение гальванических покрытий. Получение водорода, кислорода и других продуктов. Аккумуляторы.

5.4. Коррозия и защита металлов

Основные виды коррозии. Вред, наносимый коррозией народному хозяйству. Классификация коррозионных процессов. Химическая коррозия металлов. Электрохимическая коррозия металлов.

Методы защиты от коррозии: легирование, защитные покрытия, протекторная и катодная защита, ингибиторы.

6. Химическая идентификация. Качественный и количественный анализ.

6.1. Аналитический сигнал. Аналитические группы катионов и анионов. Физико-химические методы анализа. Хроматография, рН-метрия. Колориметрия. Спектральный анализ.

6.2 Титрование растворов. Определение жесткости, щелочности воды.

7. Высокомолекулярные соединения. Полимеры. Олигомеры.

Литература

Основная литература

1. Глинка Н.Л. Общая химия. – М.: Химия, 2012.
2. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Химия, 2005.
3. Курс химии / Под редакцией Н.В. Коровина, 2-е изд. – М.: Высшая школа, 2005.

Дополнительная литература

1. Фролов В.В. Химия. – М.: Высшая школа, 1986.
2. Лучинский Г.П. Курс химии. – М.: Высшая школа, 1985.
3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1988.
4. Романцева Л.М. и др. Сборник задач и упражнений по общей химии. – М.: Высшая школа, 1980.

Перечень лабораторных работ

1. Основные классы неорганических соединений.
2. Зависимость скорости химической реакции от концентрации и температуры.
3. Приготовление растворов различных концентраций.
4. Окислительно-восстановительные реакции.
5. Электролиз растворов.
6. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты металлов от коррозии.
7. Определение степени очистки вод от ионов хрома (VI).
8. Общие свойства металлов.

Перечень практических занятий

1. Стехиометрические законы.
2. Термохимические расчеты. Химическое равновесие. Принцип Ле Шателье.
3. Растворы. Концентрации растворов.
4. Электрохимические процессы. Гальванические элементы. Электролиз.

Основные газовые и стехиометрические законы.

Пример 1. Какому количеству вещества соответствует 56 г азота и сколько молекул азота содержится в этом количестве?

Решение. Молярная масса атома азота (N) равна 14 г, молярная масса молекулы азота (N₂) равна 28 г/моль. Следовательно, 56 г соответствует двум моль.

$$v = \frac{m}{M}, \quad (1)$$

где v – количество вещества;
 m – масса вещества;
 M – молярная масса вещества.

$$v = \frac{56 \text{ г}}{28 \text{ г/моль}} = 2 \text{ моль}$$

Пример 2. Найти массу 200 л хлора при н. у.

Решение. Из закона Авогадро следует, что один моль любого газа при н. у. занимает объем 22,4 л (молярный объем). Один моль газообразного хлора Cl₂ имеет массу 71 г (молярная масса атома хлора – 35,5 г/моль).

$$\begin{array}{l} 71 \text{ г} - 22,4 \text{ л} \\ x \text{ г} - 200 \text{ л} \end{array}$$

$$x = \frac{200 \cdot 71}{22,4} = 633,2 \text{ г.}$$

Задания

1. Сопоставить числа молекул, содержащихся в 1 г NH₃ и в 1 г N₂. В каком случае и во сколько раз число молекул больше?
2. Сколько молекул содержится в 1,00 мл водорода при нормальных условиях?

3. Исходя из молярной массы углерода и воды, определить абсолютную массу атома углерода и молекулы воды.
4. Выразить в молях: а) $6,02 \cdot 10^{22}$ молекул C_2H_6 ; б) $1,8 \cdot 10^{24}$ атомов азота; в) $3,01 \cdot 10^{23}$ молекул NH_3 . Чему равны молярные массы указанных веществ?
5. Определить массу (в граммах) порции гидроксида бария, в котором содержится $1,806 \cdot 10^{23}$ атомов водорода.
6. Определить массовую долю кислорода (в процентах) в оксиде азота (IV).
7. Определить количество вещества (моль) в порции аммиака, содержащей $2,408 \cdot 10^{23}$ молекул.
8. Определить массу 11,2 л (н.у.) хлороводорода.
9. Определить число атомов водорода в 6,72 л (н.у.) метана (CH_4).
10. Определить массовую долю (в процентах) кислорода, входящего в состав хлората калия.
11. Определить массу (в граммах) порции сульфата калия, в котором содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов кислорода.
12. Сколько литров водорода, взятого при н.у., можно получить из 360 г воды?
13. Определить количество вещества (моль) в порции оксида натрия, содержащей $1,806 \cdot 10^{23}$ атомов натрия.
14. Определить молярную массу хлора, если масса 500 мл (н.у.) его равна 1,585 г.
15. Определить число атомов азота в 52,2 г нитрата бария.
16. Какой объем при н.у. занимает смесь 1,35 моль H_2 и 0,6 моль O_2 ?
17. Какой из газов легче воздуха: 1) фтор; 2) оксид азота (II); 3) аммиак; 4) кислород; 5) оксид азота (IV). Ответ подтвердите расчетом.
18. Рассчитайте массовую долю кальция в карбонате кальция (%).
19. Вычислите массовую долю кристаллизационной воды в дигидрате сульфата кальция (в процентах) – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.
20. Какова масса водорода, содержащего $1 \cdot 10^{23}$ молекул?
21. Какой объем займет смесь, состоящая из хлора количеством вещества 0,5 моль и кислорода количеством вещества 1,25 моль?

Моль – количество простого или сложного вещества, содержащее такое число структурных частиц: атомов, молекул, ионов или электронов, которое равно числу атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C и составляет $6,022 \cdot 10^{23}$ (постоянная Авогадро, N_A).

1 моль – $6,022 \cdot 10^{23}$ молекул

2 моль – x

$$x = \frac{2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{1} = 12,044 \cdot 10^{23} \text{ молекул.}$$

Гибридизация орбиталей и определение валентностей.

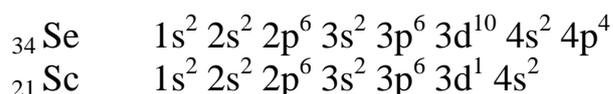
2.1. Строение атома

Пример 1. Один из изотопов урана имеет массовое число $A = 238$. Каков заряд ядра его атома? Сколько электронов находится на электронных оболочках атома? Сколько протонов и нейтронов содержит ядро атома этого изотопа?

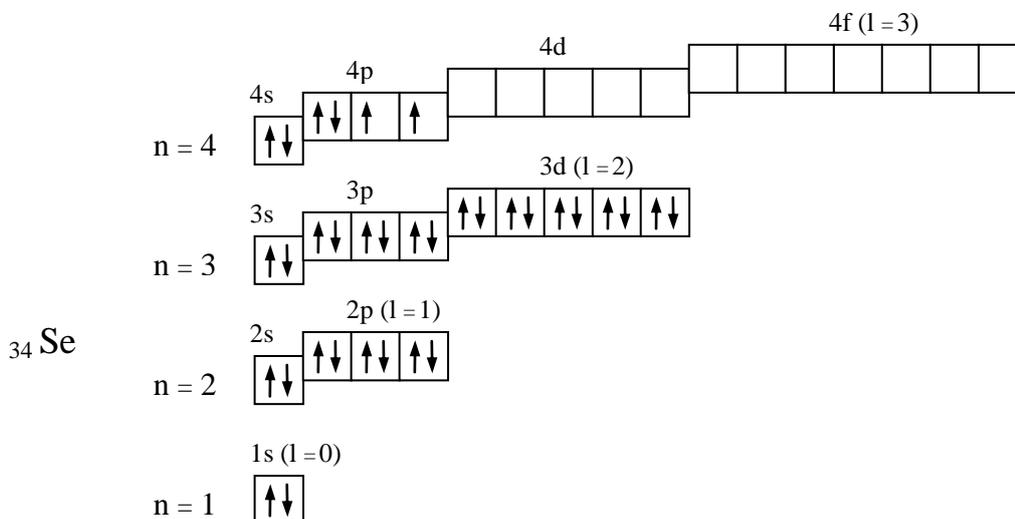
Решение. Заряд ядра атома Z равен числу протонов в ядре и числу электронов на электронных оболочках и совпадает с порядковым номером элемента. Для урана $Z = 92$. Ядро состоит из протонов, заряженных положительно, и нейтронов, не имеющих электрического заряда. Массы протона и нейтрона примерно одинаковы. Массовое число A равно сумме числа протонов Z и нейтронов N : $A = Z + N$. Отсюда число нейтронов в данном изотопе: $N = A - Z = 238 - 92 = 146$.

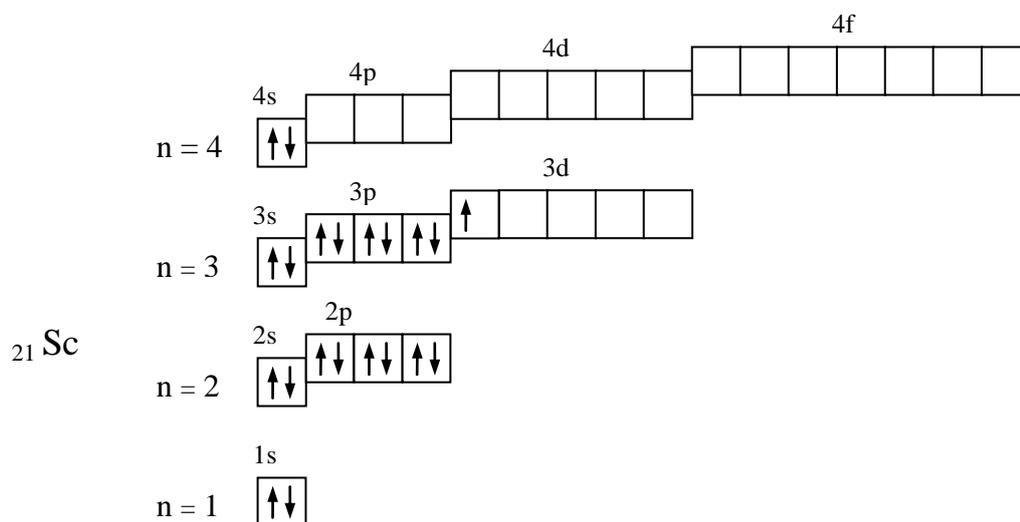
Пример 2. Составьте электронные формулы невозбужденных атомов селена и скандия. Приведите графические схемы распределения электронов по квантовым ячейкам (орбиталям). К каким электронным семействам относятся эти элементы? Укажите валентные электроны их атомов. Для каждого из валентных электронов приведите значения всех квантовых чисел.

Решение. Электронные формулы:



Графические схемы распределения электронов по квантовым ячейкам:





У селена происходит застройка p-подуровня, поэтому он относится к электронному семейству p-элементов; у скандия – застройка d-подуровня, он относится к электронному семейству d-элементов.

Валентными электронами p-элементов являются s и p электроны внешнего квантового уровня. Для селена это $4s^2 4p^4$. Валентными электронами d-элементов являются s-электроны внешнего квантового уровня и d-электроны предвнешнего. Для скандия это $3d^1 4s^2$. Номер группы указывает максимальное число валентных электронов. Значения квантовых чисел, характеризующих валентные электроны, очевидны из выше приведенных графических схем.

${}_{34}\text{Se}$

| Номер электрона | Подуровень | Квантовые числа | | | |
|-----------------|------------|-----------------|---|-------|----------------|
| | | n | l | m_l | m_s |
| 29 | 4s | 4 | 0 | 0 | $+\frac{1}{2}$ |
| 30 | | 4 | 0 | 0 | $-\frac{1}{2}$ |
| 31 | 4p | 4 | 1 | +1 | $+\frac{1}{2}$ |
| 32 | | 4 | 1 | +1 | $-\frac{1}{2}$ |
| 33 | | 4 | 1 | 0 | $+\frac{1}{2}$ |
| 34 | | 4 | 1 | -1 | $+\frac{1}{2}$ |

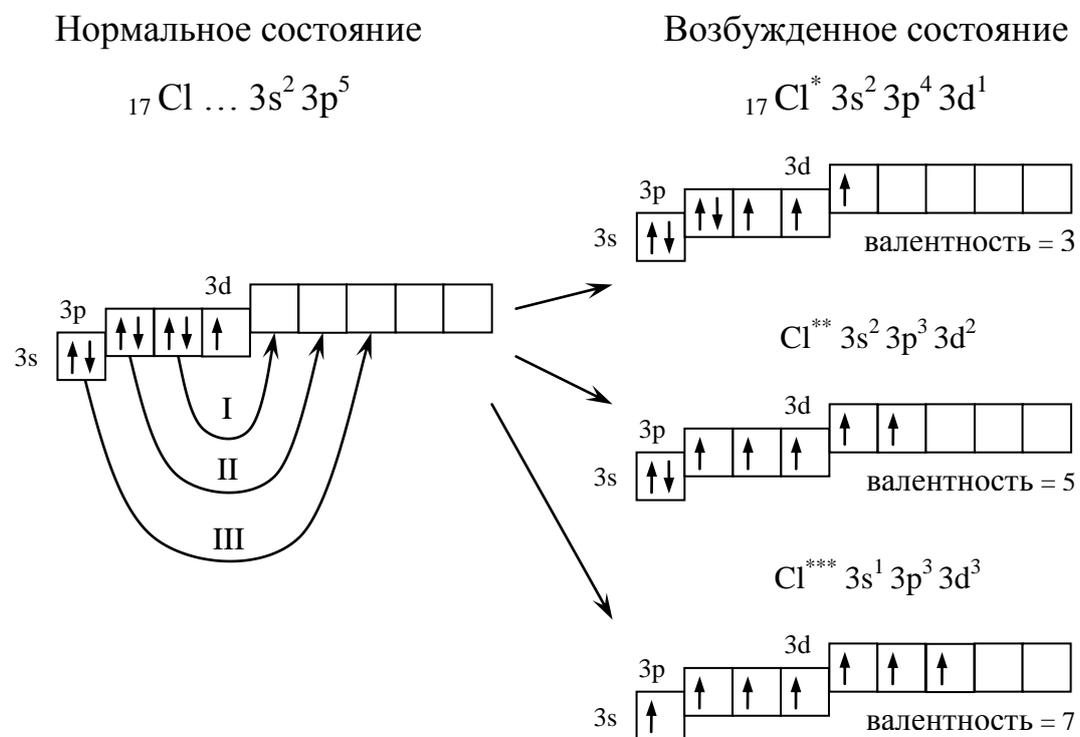
${}_{21}\text{Sc}$

| Номер электрона | Подуровень | Квантовые числа | | | |
|-----------------|------------|-----------------|---|-------|----------------|
| | | n | l | m_l | m_s |
| 19 | 4s | 4 | 0 | 0 | $+\frac{1}{2}$ |
| 20 | | 4 | 0 | 0 | $-\frac{1}{2}$ |
| 21 | 3d | 3 | 2 | +2 | $+\frac{1}{2}$ |

Пример 3. Определить возможные валентные состояния атома хлора ($_{17}\text{Cl}$).

Решение. Электронная формула $_{17}\text{Cl} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

В нормальном состоянии атом хлора содержит один неспаренный электрон и его валентность равна единице. Однако у хлора есть пять свободных орбиталей 3d подуровня, за счет этого число неспаренных электронов, а следовательно и валентность, может увеличиваться. При возбуждении атома спаренные электроны внешнего уровня могут распариваться и переходить на свободные орбитали другого подуровня в пределах того же уровня. При возбуждении атома хлора происходит переход 3p-электронов, затем 3s-электрона на свободные d-орбитали. Число неспаренных электронов становится равным соответственно 3, 5 и 7. Хлор проявляет переменную валентность равную 1, 3, 5, 7.



Задания

21-30. Выберите исходные данные в таблице и приведите обоснованные ответы на вопросы.

1). Один из изотопов элемента имеет массовое число A . Каков заряд ядра его атома? Сколько электронов находится на всех электронных оболочках атома? Сколько протонов и нейтронов содержит ядро атома этого изотопа?

2). Напишите электронную формулу невозбужденного атома этого элемента, приведите графическую схему распределения электронов по квантовым ячейкам (орбиталям).

3). К какому электронному семейству относится элемент?

4). Сколько имеется в атоме элемента электронов с орбитальным квантовым числом l ?

| Номер задачи | Элемент | A | l | Номер задачи | Элемент | A | l |
|--------------|--------------------|-----|---|--------------|----------------------|----|---|
| 21 | ${}_{26}\text{Fe}$ | 56 | 1 | 26 | ${}_{35}\text{Br}$ | 79 | 1 |
| 22 | ${}_{53}\text{I}$ | 127 | 2 | 27 | ${}_{42}\text{Mo}^*$ | 98 | 2 |
| 23 | ${}_{25}\text{Mn}$ | 55 | 2 | 28 | ${}_{24}\text{Cr}^*$ | 52 | 1 |
| 24 | ${}_{28}\text{Ni}$ | 58 | 0 | 29 | ${}_{16}\text{S}$ | 32 | 1 |
| 25 | ${}_{27}\text{Co}$ | 59 | 2 | 30 | ${}_{17}\text{Cl}$ | 35 | 0 |

* Следует учесть «провал» электрона с внешнего уровня.

31-40. Выберите исходные данные в таблице и приведите обоснованные ответы на вопросы.

1). Напишите электронную формулу невозбужденного атома элемента с зарядом ядра z , приведите графическую схему распределения электронов по квантовым ячейкам (орбиталям).

2). Укажите валентные электроны его атома. Для каждого из них приведите значения всех квантовых чисел.

3). Сколько в атоме данного элемента электронов с совокупностью главного и орбитального квантовых чисел n и l ?

| Номер задачи | z | n | l | Номер задачи | z | n | l |
|--------------|----|---|---|--------------|----|---|---|
| 31 | 38 | 5 | 0 | 36 | 39 | 3 | 1 |
| 32 | 22 | 3 | 1 | 37 | 23 | 3 | 2 |
| 33 | 41 | 4 | 2 | 38 | 33 | 3 | 2 |
| 34 | 50 | 5 | 1 | 39 | 13 | 2 | 1 |
| 35 | 20 | 4 | 0 | 40 | 51 | 4 | 2 |

2.2. Периодическая система элементов и изменение свойств элементов

Пример 1. У какого из атомов, строение энергетических уровней которых: 1) $\dots 3s^2 3p^2$; 2) $\dots 3s^2 3p^4$; 3) $\dots 3s^2 3p^6$; 4) $\dots 3s^2$, сильнее выражены неметаллические свойства?

Решение. Рассмотрим строение внешних энергетических уровней:

- 1) имеет 4 электрона;
- 2) имеет 6 электронов;
- 3) имеет 8 электронов – благородный газ;
- 4) имеет 2 электрона.

Неметаллические свойства проявляют атомы в том случае, когда на внешнем уровне содержится высокое число электронов (5, 6, 7), причем большая неметаллическость у атома с большим числом электронов. Следовательно, у второго атома будут самые сильные неметаллические свойства.

Пример 2. Как изменяются свойства оксидов и гидроксидов в периодах и группах периодической системы?

Решение. Атомы элементов с положительной степенью окисления образуют оксиды и гидроксиды, которые могут проявлять основные кислотные и амфотерные свойства, закономерно изменяющиеся как внутри периода, так и внутри группы.

В периоде слева направо основные свойства оксидов и гидроксидов постепенно сменяются амфотерными и затем, к концу периода, кислотными. Каждый период начинается элементом, оксид и гидроксид которого обладает ярко выраженными основными свойствами, и заканчивается элементами, гидроксиды которых при максимальной степени окисления центрального атома являются сильными кислотами.

В каждой главной подгруппе всех групп, кроме VIII, сверху вниз усиливается основной характер оксидов и гидроксидов, а кислотные свойства ослабевают. В главных подгруппах II-VI групп содержатся также элементы, оксиды которых обладают амфотерными свойствами. Если данный элемент проявляет переменную степень окисления и образует несколько оксидов и гидроксидов, то с увеличением степени окисления свойства последних меняются от основных через амфотерные к кислотным. Например, для оксидов хрома:

| | | |
|--------------|-------------------------|----------------|
| CrO | Cr_2O_3 | CrO_3 |
| основной | Амфотерный | кислотный |

Задания

41. Какие высшие степени окисления проявляют элементы третьего периода периодической системы: Na, Mg, Al, P, Cl? Напишите формулы оксидов и гидроксидов этих элементов в высшей степени окисле-

ния. Как изменяются в периоде кислотные свойства оксидов и гидроксидов с увеличением заряда ядра атомов этих элементов? Почему?

42. Как изменяются кислотные свойства оксидов и гидроксидов элементов II A подгруппы периодической системы? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения, доказывающие амфотерность бериллия.

43. Какие степени окисления проявляет марганец? Напишите формулы оксидов и гидроксидов. Как и почему изменяются их кислотные свойства с возрастанием степени окисления марганца? С какими степенями окисления марганца вещество может проявлять а) только окислительные свойства; б) только восстановительные свойства; в) как окислительные, так и восстановительные свойства? Приведите примеры соответствующих веществ.

44. Какие высшие и низшие степени окисления проявляют элементы третьего периода периодической системы: Si, P, S, Cl? Приведите примеры – напишите формулы соответствующих веществ. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства простых веществ в этом ряду? Почему?

45. Марганец образует соединения, в которых он проявляет степень окисления +2, +3, +4, +6, +7. Составьте формулы его оксидов и гидроксидов, отвечающих этим степеням окисления. Укажите характер оксидов. Напишите уравнения реакций, доказывающие амфотерность гидроксида марганца (IV).

46. Почему марганец проявляет металлические свойства, а хлор – неметаллические? Ответ мотивируйте строением атомов этих элементов. Напишите формулы оксидов и гидроксидов хлора и марганца.

47. Какую низшую и высшую степени окисления проявляет углерод, фосфор, сера, йод? Почему? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

48. Что называется энергией ионизации и потенциалом ионизации? Как изменяется первый потенциал ионизации в подгруппе с увеличением порядкового номера элемента? Как изменяются восстановительные свойства элементов II A подгруппы от Be к Ra? Приведите обоснованные ответы.

49. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов второго периода (Li, Be, B, C, N) в их высших степенях окисления. Как изменяется в этом ряду кислотный характер гидроксидов? Приведите обоснованный ответ.

50. Какую низшую и высшую степени окисления проявляют кремний, фосфор, сера и хлор? Почему? Приведите примеры соединений этих элементов в высшей и низшей степенях окисления.

51. Какие степени окисления проявляет хром? Напишите формулы его оксидов и гидроксидов. Как и почему изменяются их кислотные свойства с возрастанием степени окисления хрома? Веще-

ства с какими степенями окисления хрома могут проявлять свойства: а) только окислительные; б) только восстановительные; в) как окислительные, так и восстановительные. Приведите примеры соответствующих веществ.

52. Какие высшие степени окисления проявляют элементы четвертого периода периодической системы: Ca, Ga, Ge, As, Se? Напишите формулы оксидов и гидроксидов этих элементов в высшей степени окисления. Как изменяются в этом ряду кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения, доказывающие амфотерность гидроксида галлия.

53. Что называется энергией сродства к электрону и электроотрицательностью? Как изменяется электроотрицательность р-элементов в подгруппе с увеличением порядкового номера элемента? Окислительные свойства какого из элементов – фосфора или сурьмы – выражены сильнее? Приведите обоснованный ответ.

54. Какой из двух сравниваемых элементов обладает более выраженными металлическими свойствами: а) ванадий или мышьяк; б) галлий или мышьяк; в) висмут или мышьяк? Почему?

55. Как изменяются в ряду NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 восстановительная активность и термическая устойчивость соединений? Почему?

56. Какую низшую и высшую степени окисления проявляют водород, хлор, фтор, кислород, сера? Дайте обоснованный ответ. Определите степени окисления атомов этих элементов в соединениях: CaH_2 , OF_2 , HF , H_2S , SO_3 , H_2O , Cl_2O_7 .

57. Какой из двух сравниваемых гидроксидов и почему проявляет в большей степени основные свойства: а) CuOH или $\text{Cu}(\text{OH})_2$; б) CuOH или KOH ; в) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или $\text{Ca}(\text{OH})_2$?

58. Каковы для s- и р-элементов одного периода тенденции изменения радиуса атомов, энергии ионизации, энергии сродства к электрону, электроотрицательности с увеличением порядкового номера элемента? Как изменяются окислительные и восстановительные свойства элементов третьего периода от натрия к хлору? Почему?

59. Приведите современную формулировку периодического закона. Объясните, почему первопричиной периодичности является заряд атома элемента, а не атомная масса или массовое число.

60. Как изменяется сила кислот в водных растворах галогеноводородов в ряду HF , HCl , HBr , HI ? Как изменяются восстановительные свойства анионов в ряду F^- , Cl^- , Br^- , I^- ? Могут ли эти анионы проявлять окислительные свойства? Приведите обоснованный ответ.

3. Химическая термодинамика и кинетика

3.1. Энергетика химических процессов

Пример 1. Определите стандартную энтальпию образования ацетилена, если при сгорании 11,2 л его выделилось 401 кДж тепла.

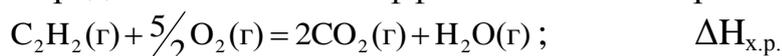
Решение. Термохимическими называются уравнения реакций, в которых около символов химических соединений указываются их агрегатное состояние (ж – жидкое, к – кристаллическое, г – газообразное), а также численное значение теплового эффекта реакции.

Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, равен изменению энтальпии системы ΔH . При экзотермических реакциях теплота выделяется $\Delta H < 0$. При эндотермических реакциях теплота поглощается, энергосодержание системы увеличивается и $\Delta H > 0$.

Теплотой образования (энтальпией) данного соединения называют тепловой эффект реакции образования одного моля этого соединения из простых веществ, взятых в их устойчивых состояниях, при стандартных условиях $t = 25^\circ\text{C}$ (298 К), $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па, и обозначают ΔH_{298}^0 , значения ΔH_{298}^0 приведены в табл. 1.

В основе термохимических расчетов лежит закон Гесса: тепловой эффект реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода.

1. Определяем тепловой эффект химической реакции.



а) находим количество молей C_2H_2

$$v(\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{V(\text{C}_2\text{H}_2)}{V_{\text{м}}}, \text{ где}$$

$$V_{\text{м}} - \text{молярный объем, } 22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}};$$

$$v(\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{11,2 \text{ л}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = 0,5 \text{ моль}$$

б) 0,5 моль $\text{C}_2\text{H}_2 - (-401 \text{ кДж})$

1 моль $\text{C}_2\text{H}_2 - x$

$$x = \frac{1 \cdot (-401)}{0,5} = -802 \text{ кДж } (\Delta H_{\text{х.р.}})$$

2. Определяем стандартную энтальпию образования $C_2H_2 - \Delta H_{298C_2H_2}^0$ реакции. Для этого используем следствие из закона Гесса: тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы образования исходных веществ с учетом коэффициентов, стоящих перед формулами этих веществ в уравнении реакции.

$$\Delta H_{x.p.}^0 = \sum_{\text{прод.}} \Delta H_{\text{обр.}}^0 - \sum_{\text{исх.}} \Delta H_{\text{обр.}}^0$$

$$\Delta H_{x.p.}^0 = (2\Delta H_{298CO_2}^0(\Gamma) + \Delta H_{298H_2O}^0(\Gamma)) - (\Delta H_{298C_2H_2}^0 + \frac{5}{2}\Delta H_{298O_2}^0)$$

Стандартные энтальпии образования определяем из табл. 1:

$$\Delta H_{298CO_2}^0 = -393,51 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta H_{298H_2O}^0(\Gamma) = -241,83 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Энтальпии образования простых веществ, находящихся в устойчивых при стандартных условиях агрегатных состояниях, приняты равными нулю ($\Delta H_{298O_2}^0(\Gamma) = 0$), следовательно,

$$\Delta H_{298C_2H_2}^0 = 2\Delta H_{298CO_2}^0 + \Delta H_{298H_2O}^0(\Gamma) - \Delta H_{x.p.}^0 - \frac{5}{2}\Delta H_{298O_2}^0 =$$

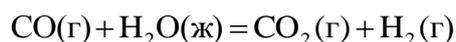
$$= 2 \cdot (-393,51) + 1 \cdot (-241,83) - (-802) - 0 = 226 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Ответ: $\Delta H_{298C_2H_2}^0 = 226 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$

Пример 2. Что имеет большую энтропию: один моль кристаллического вещества или один моль его паров при той же температуре?

Решение. Энтропия есть мера неупорядоченного состояния вещества. В кристалле частицы (атомы, ионы) имеют упорядоченное расположение и могут находиться лишь в некоторых точках пространства, а для газа таких ограничений нет. Один моль газа имеет гораздо больший объем, чем один моль кристалла, и возможность хаотичного движения молекул газа больше. А так как энтропию можно рассматривать как количественную меру хаотичности атомно-молекулярной структуры вещества, то энтропия моля паров вещества больше энтропии моля его кристаллов при одинаковой температуре.

Пример 3. На основании стандартных энтальпий образования (табл. 1) и абсолютных стандартных энтропий веществ (табл. 2) вычислите ΔG_{298}^0 изменение энергии Гиббса реакции, протекающей по уравнению:



Решение. Изменение энергии Гиббса в химической реакции при температуре (Т) можно вычислить по уравнению

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \text{ где}$$

ΔG – изобарно изотермический потенциал (энергия Гиббса).

ΔS – изменение энтропии в системе.

Изменение энтропии в системе в результате химической реакции равно сумме стандартных энтропий продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтропий исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулой этих веществ в уравнении реакции:

$$\Delta S = \sum S_{\text{прод.}}^0 - \sum S_{\text{исх.}}^0$$

Стандартной энтропией вещества называется энтропия одного моля вещества при стандартных условиях. Значения S^0 некоторых веществ приведены в табл. 2. Выпишем из табл. 1 и 2 значения стандартных энтальпий образования и энтропий веществ:

| Вещество | CO(г) | H ₂ O(ж) | CO ₂ (г) | H ₂ (г) |
|-------------------------------|--------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| ΔH_{298}^0 , кДж/моль | -110,5 | -285,8 | -393,5 | 0 |
| S_{298}^0 , Дж/моль·К | 197,6 | 70,1 | 213,5 | 130,6 |

Тепловой эффект химической реакции

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = \sum_{\text{прод.}} \Delta H_{\text{обр.}}^0 - \sum_{\text{исх.}} \Delta H_{\text{обр.}}^0$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{х.р.}}^0 &= (\Delta H_{298\text{CO}_2}^0(\text{г}) + \Delta H_{298\text{H}_2}^0) - (\Delta H_{298\text{CO}}^0(\text{г}) + \Delta H_{298\text{H}_2\text{O}}^0(\text{ж})) = \\ &= (-393,51 + 0) - (-110,5 + (-285,8)) = 2,85 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Изменение энтропии в химической реакции

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{х.р.}}^0 &= \sum S_{\text{прод.}}^0 - \sum S_{\text{исх.}}^0 = \\ &= (S_{298\text{CO}_2}^0(\text{г}) + S_{298\text{H}_2}^0(\text{г})) - (S_{298\text{CO}}^0(\text{г}) + S_{298\text{H}_2\text{O}}^0(\text{ж})) = \\ &= (213,5 + 130,6) - (197,6 + 70,1) = 76,39 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \end{aligned}$$

Изменение энергии Гиббса в химической реакции

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; T = 298 \text{ К}$$

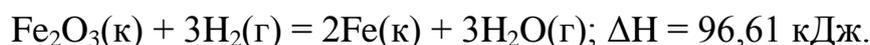
При расчете ΔG величину энтропии следует умножить на 10^{-3} , так как ΔH выражается в кДж, а ΔS в $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

$$\Delta G = 2,85 - 298 \cdot (76,39) \cdot 10^{-3} = -19,91 \text{ кДж}$$

Знак изменения свободной энергии Гиббса определяет направление химической реакции. Самопроизвольно протекают процессы, идущие в сторону уменьшения ΔG и чем более отрицательные значения имеет ΔG , тем сильнее стремление к протеканию реакции.

В примере $\Delta G < 0$, следовательно, в стандартных условиях самопроизвольное протекание данной реакции в прямом направлении возможно.

Пример 4. Восстановление Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии $\Delta S = 0,1387 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$? При какой температуре начнется восстановление Fe_2O_3 ?

Решение. Вычисляем ΔG^0 реакции:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 96,61 - 298 \cdot 0,1387 = +55,28 \text{ кДж.}$$

Так как $\Delta G > 0$, то реакция при стандартных условиях невозможна; наоборот, при этих условиях идет обратная реакция окисления железа (коррозия).

Найдем температуру, при которой $\Delta G = 0$:

$$\Delta H = T\Delta S; T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{96,61}{0,1387} = 696,5\text{К.}$$

Следовательно, при температуре 696,5К начнется реакция восстановления Fe_2O_3 .

Задания

61. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления одного моля Fe_2O_3 металлическим алюминием.

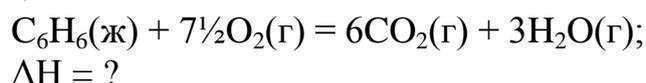
62. Газообразный этиловый спирт C_2H_5OH можно получить при взаимодействии этилена $C_2H_4(g)$ и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите ее тепловой эффект.

63. При взаимодействии газообразных сероводорода и диоксида углерода образуются пары воды и сероуглерод $CS_2(g)$. Напишите термохимическое уравнение: этой реакции и вычислите тепловой эффект.

64. Кристаллический хлорид аммония образуется при взаимодействии газообразных аммиака и хлорида водорода. Напишите термохимическое уравнение этой реакции. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 10 л аммиака в пересчете на нормальные условия?

65. Напишите термохимическое уравнение реакции горения одного моля этилового спирта, в результате которой образуются пары воды и диоксида углерода. Вычислите энтальпию образования $C_2H_5OH(ж)$, если известно, что при сгорании 11,5 г его выделилось 308,71 кДж теплоты.

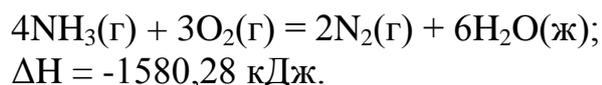
66. Реакция горения бензола выражается термохимическим уравнением:



Вычислите тепловой эффект этой реакции, если известно, что мольная теплота парообразования бензола равна -33,9 кДж.

67. Напишите термохимическое уравнение реакции горения одного моля этана $C_2H_6(g)$, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 м³ этана в пересчете на нормальные условия?

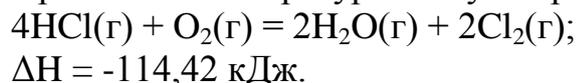
68. Реакция горения аммиака выражается термохимическим уравнением:



Вычислите энтальпию образования $NH_3(g)$.

69. Теплоты образования ΔH_{298}^0 оксида и диоксида азота соответственно равны +90,37 кДж и +33,85 кДж. Определите ΔS_{298}^0 и ΔG_{298}^0 для реакций получения NO и NO_2 из простых веществ. Можно ли получить эти оксиды при стандартных условиях? Какой из оксидов образуется при высокой температуре? Почему?

70. При какой температуре наступит равновесие системы:

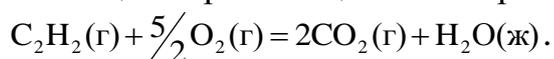


Что является более сильным окислителем: хлор или кислород в этой системе и при каких температурах?

71. Восстановление Fe_3O_4 оксидом углерода идет по уравнению $Fe_3O_4(к) + CO(g) = 3FeO(к) + CO_2(g)$.

Вычислите ΔG_{298}^0 и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях. Чему равно ΔS_{298}^0 в этом процессе?

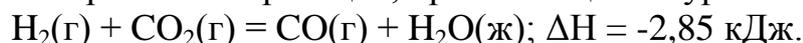
72. Реакция горения ацетилена протекает по уравнению



Вычислите ΔG_{298}^0 и ΔS_{298}^0 , и объясните уменьшение энтропии в результате этой реакции.

73. Уменьшается или увеличивается энтропия на переходах: а) воды в пар; б) графита в алмаз? Почему? Вычислите ΔS_{298}^0 для каждого превращения. Сделайте вывод о количественном изменении энтропии при фазовых и аллотропических превращениях.

74. Чем можно объяснить, что при стандартных условиях невозможна экзотермическая реакция, протекающая по уравнению



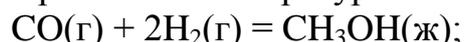
Зная тепловой эффект реакции и абсолютные стандартные энтропии соответствующих веществ, определите ΔG_{298}^0 реакции.

75. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе

$2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$? Ответ мотивируйте, вычислив ΔG_{298}^0 прямой реакции.

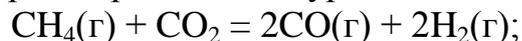
76. Исходя из значений стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению $\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{к})$. Может ли эта реакция при стандартных условиях идти самопроизвольно?

77. При какой температуре наступит равновесие системы



$$\Delta H = -128,05 \text{ кДж}.$$

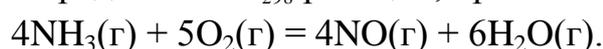
78. Эндотермическая реакция взаимодействия метана с диоксидом углерода протекает по уравнению



$$\Delta H = +247,37 \text{ кДж}.$$

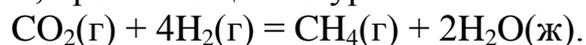
При какой температуре начнется эта реакция?

79. Определите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению



Вычисления сделайте на основании стандартных теплот и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях.

80. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

3.2. Химическая кинетика. Химическое равновесие. Правило Ле Шателье-Брауна

Характер смещения под влиянием внешних воздействий можно прогнозировать, применяя принцип Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии оказывается воздействие извне, то равновесие в системе смещается так, чтобы ослабить внешнее воздействие.

1. Влияние концентраций.

Повышение концентрации одного из реагирующих веществ смещает равновесие в сторону расходования вещества. Понижение концентрации – в сторону образования вещества.

2. Влияние температуры.

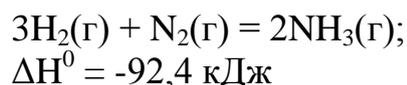
Повышение температуры смещает равновесие в сторону реакции, идущей с поглощением теплоты (эндотермической), а понижение температуры смещает равновесие в сторону реакции, идущей с выделением теплоты (экзотермической).

3. Влияние давления.

Повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением объема и, наоборот, понижение давления – в сторону реакции, идущей с увеличением объема.

Пример 1. Как сместится химическое равновесие при синтезе аммиака в экзотермической реакции?

Решение. При повышении температуры в экзотермической реакции



реакция протекает с выделением теплоты, равновесие должно сдвигаться влево (в сторону исходных веществ).

Скорость реакции:

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot [\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2];$$

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot [\text{NH}_3]^2.$$

При увеличении давления в три раза концентрация веществ увеличивается также в три раза:

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot (3[\text{H}_2])^3 \cdot 3[\text{N}_2] = 81\bar{k} \cdot [\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2];$$

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot (3[\text{NH}_3])^2 = 9\bar{k} \cdot [\text{NH}_3]^2.$$

Такое изменение концентрации увеличивает скорость прямой реакции в 81 раз, а обратное в 9 раз, т.е. при увеличении давления в три раза состояние равновесия достигается быстрее в $81 : 9 = 9$ раз. В ле-

вой части уравнения участвуют в реакции $3 + 1 = 4$ моль веществ, а в правой части уравнения получается 2 моль, поэтому увеличение давления приводит к повышению выхода целевого продукта, что подтверждает принцип Ле Шателье.

Пример 2. При синтезе аммиака $N_2(г) + 3H_2(г) \rightleftharpoons 2NH_3(г)$ равновесие установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ, $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$: $[N_2] = 4$; $[H_2] = 2$; $[NH_3] = 6$. Рассчитайте константу равновесия этой реакции и исходные концентрации азота и водорода.

Решение. Константа равновесия реакции

$$K_{\text{равн}} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{6^2}{4 \cdot 2^3} = 1,1.$$

Начальная концентрация вещества складывается из равновесной концентрации этого вещества и количества вещества, израсходованного на образование равновесной концентрации продукта реакции. На основе уравнения реакции определяем количество израсходованного N_2 :

на образование 2 моль NH_3 расходуется 1 моль N_2 ;

на образование 6 моль NH_3 расходуется x моль N_2 .

$$\text{Отсюда } x = \frac{6 \cdot 1}{2} = 3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Начальная концентрация азота

$$C_{\text{нач.}N_2} = [N_2] + x = 4 + 3 = 7 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Аналогично составим пропорцию:

на образование 2 моль NH_3 расходуется 3 моль H_2 ;

на образование 6 моль NH_3 расходуется y моль H_2 .

$$\text{Отсюда } y = \frac{3 \cdot 6}{2} = 9 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Начальная концентрация водорода

$$C_{\text{нач.}H_2} = [H_2] + y = 2 + 9 = 11 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Ответ: начальные концентрации $C_{N_2} = 7 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$; $C_{H_2} = 11 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$

Задания

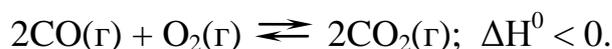
81-84. В гомогенной газовой системе установилось равновесие. Напишите выражение для константы равновесия. Дайте обоснованные ответы на вопросы: а) как и во сколько раз изменится скорость прямой реакции при увеличении давления в системе в два раза; б) как увеличение давления отразится на состоянии равновесия; в) в каком направлении сместится равновесие при увеличении температуры?

| Номер задачи | Уравнение реакции | |
|--------------|---|----------------|
| 81 | $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ | $\Delta H < 0$ |
| 82 | $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ | $\Delta H > 0$ |
| 83 | $2\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightleftharpoons 2\text{A}_2\text{B}$ | $\Delta H < 0$ |
| 84 | $2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ | $\Delta H > 0$ |

85-88. В гетерогенной системе установилось равновесие. Напишите выражение для константы равновесия. Дайте обоснованные ответы на вопросы: а) как уменьшение давления отразится на состоянии равновесия; б) в каком направлении сместится равновесие при уменьшении температуры; в) как и во сколько раз изменится скорость прямой реакции при уменьшении давления в системе в два раза?

| Номер задачи | Уравнение реакции | |
|--------------|---|----------------|
| 85 | $\text{C}_{(\text{графит})} + \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{г})$ | $\Delta H > 0$ |
| 86 | $\text{MgO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{MgCO}_3(\text{к})$ | $\Delta H < 0$ |
| 87 | $\text{FeO}(\text{к}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}$ | $\Delta H > 0$ |
| 88 | $\text{CaO}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{к})$ | $\Delta H < 0$ |

89. Напишите выражения для скоростей прямой и обратной реакций и для константы равновесия:



Как следует изменить в реакционном сосуде: а) температуру; б) давление, чтобы сместить равновесие в прямом направлении?

90. Напишите выражения для скоростей прямой и обратной реакций и константы равновесия:



В каком направлении сместится равновесие: а) по мере накопления в реакторе MgO; б) при увеличении в реакторе давления; в) при увеличении температуры?

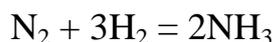
91. Напишите выражения для скоростей прямой и обратной реакций:



Как изменятся эти скорости: а) при увеличении концентрации NO в три раза; б) при увеличении давления в реакционном сосуде в два раза?

Как эти воздействия повлияют на состояние равновесия и величину константы равновесия? Напишите выражение для константы равновесия.

92. Константа равновесия гомогенной системы



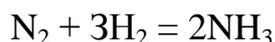
при температуре 400°C равна 0,1. Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,2 моль/л и 0,08 моль/л. Вычислите равновесную и начальную концентрации азота.

93. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы



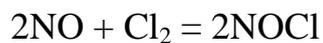
установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{NO}] = 0,2$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,1$ моль/л; $[\text{NO}_2] = 0,1$ моль/л. Вычислите константу равновесия и концентрацию NO и O₂.

94. Почему при изменении давления смещается равновесие системы



и не смещается равновесие системы $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$? Напишите выражения для констант равновесия каждой из данных систем.

95. Исходные концентрации NO и Cl₂, в гомогенной системе



составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20% NO.

96. Реакция идет по уравнению $N_2 + O_2 = 2NO$. Концентрации исходных веществ до начала реакции были: $[N_2] = 0,049 \text{ моль/л}$; $[O_2] = 0,01 \text{ моль/л}$. Вычислите концентрацию этих веществ в момент, когда $[NO]$ стала равной $0,005 \text{ моль/л}$.

97. Реакция идет по уравнению $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$. Концентрации участвующих в ней веществ были: $[N_2] = 0,80 \text{ моль/л}$; $[H_2] = 1,5 \text{ моль/л}$; $[NH_3] = 0,10 \text{ моль/л}$. Вычислите концентрацию водорода и аммиака, когда $[N_2]$ стала равной $0,50 \text{ моль/л}$.

98. Реакция идет по уравнению $H_2 + I_2 = 2HI$. Константа скорости этой реакции при 508°C равна $0,16$. Исходные концентрации реагирующих веществ были: $[H_2] = 0,04 \text{ моль/л}$; $[I_2] = 0,05 \text{ моль/л}$. Вычислите начальную скорость реакции и скорость ее, когда $[H_2]$ стала равной $0,03 \text{ моль/л}$.

99. Вычислите, во сколько раз уменьшится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от 120 до 80°C . Температурный коэффициент скорости реакции равен трем.

100. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры на 60 град, если температурный коэффициент скорости данной реакции равен двум?

101. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при понижении температуры на 30 град, если температурный коэффициент скорости данной реакции равен трем?

102. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$. Как изменится скорость прямой реакции – образования серного ангидрида, если увеличить концентрацию SO_2 в три раза?

4. Растворы. Концентрации растворов

Пример 1. В водном растворе хлорида бария объемом 0,800 л с плотностью $1,20 \frac{\text{г}}{\text{л}}$ содержится BaCl_2 массой 192 г. Вычислите массовую долю и молярную концентрацию.

Решение. а) Массовая доля (ω), выраженная в процентах, показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 100 г раствора.

$$\omega = \frac{m}{m_p} = \frac{m}{V \cdot \rho} = \frac{192}{800 \cdot 1,2} = 0,2 \text{ или } 20\%,$$

где m – масса BaCl_2 ;

m_p – масса раствора, г ($m_p = V \cdot \rho = 800 \cdot 1,2 = 960$ г);

V – объем раствора, мл (0,8 л = 800 мл);

ρ – плотность раствора, $\frac{\text{г}}{\text{мл}}$.

б) Молярная концентрация показывает число молей растворенного вещества в 1 л раствора и выражается в $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Массу BaCl_2 в 1 л раствора находят из соотношения

в 800 мл раствора содержится 192 г BaCl_2

в 1000 мл раствора содержится x г BaCl_2

$$x = \frac{1000 \cdot 192}{800} = 240 \text{ г } \text{BaCl}_2$$

Молярная масса BaCl_2 равна ($M(\text{BaCl}_2) = 137 + (35,5 \cdot 2) = 208 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$), следовательно, число молей BaCl_2 , содержащихся в 1 л раствора, равно

$$v = \frac{m(\text{BaCl}_2)}{M} = \frac{240 \text{ г}}{208 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 1,15 \text{ моль.}$$

Молярная концентрация

$$C_M = \frac{v}{V} = 1,15 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Пример 2. Какой объем раствора (1) КОН с массовой долей $\omega_1 = 34,9\%$ ($\rho_1 = 1,34 \text{ г/мл}$) следует взять для приготовления раствора (2) объемом $V_2 = 250 \text{ мл}$ с $\omega_2 = 11,0\%$ ($\rho_2 = 1,1 \text{ г/мл}$). Чему равна молярная концентрация C_2 , полученного раствора?

Решение. К решению нужно подойти, исходя из неизменности в исходном и полученном растворах: 1) массы КОН, г; 2) количества КОН, моль. Более рационален второй подход.

Количество КОН

$$v = \frac{m(\text{KOH})}{M}$$

где m – масса КОН;

M – молярная масса КОН.

Учитывая, что $m = V_2 \cdot \rho_2 \cdot \omega_2$, получаем

$$v = \frac{V_2 \cdot \rho_2 \cdot \omega_2}{M} = \frac{250 \text{ мл} \cdot 1,10 \text{ г/мл} \cdot 0,110}{56 \text{ г/моль}} = 0,539 \text{ моль.}$$

Молярная концентрация

$$C = \frac{v}{V} = \frac{0,539 \text{ моль}}{0,250 \text{ л}} = 2,16 \text{ моль/л}$$

(обратите внимание на соответствие размерностей величин).

Для исходного раствора

$$v = \frac{V_1 \cdot \rho_1 \cdot \omega_1}{M},$$

Отсюда объем исходного раствора равен

$$V_1 = \frac{v \cdot M}{\rho \cdot \omega} = \frac{0,539 \cdot 56,1}{1,34 \cdot 0,349} = 64,7 \text{ мл.}$$

Задания

103. Вычислите молярную концентрацию раствора хлорида натрия ($\rho = 1,148 \text{ г/см}^3$) с массовой долей NaCl – 20%.

104. Какой объем раствора хлороводородной кислоты ($\rho = 1,100 \text{ г/см}^3$) с массовой долей HCl 20,01% требуется для приготовления 1 л раствора ($\rho = 1,050 \text{ г/см}^3$) с массовой долей 10,17%?

105. Смешали 10 мл раствора азотной кислоты ($\rho = 1,056 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$) с массовой долей HNO_3 10% и 100 мл раствора той же кислоты ($\rho = 1,184 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$) с массовой долей (%) HNO_3 в полученном растворе.

106-110. Водный раствор содержит массу m вещества А в объеме V . Плотность раствора ρ . Вычислите массовую долю (в %), молярную долю, молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалентов.

| Номер задачи | А | m , г | V , л | ρ , $\frac{\text{г}}{\text{мл}}$ |
|--------------|-------------------------|---------|---------|---------------------------------------|
| 106 | H_2SO_4 | 784 | 1,0 | 1,44 |
| 107 | H_3PO_4 | 735 | 2,5 | 1,15 |
| 108 | KOH | 718 | 2,0 | 1,27 |
| 109 | HNO_3 | 1250 | 3,0 | 1,21 |
| 110 | HCl | 112 | 0,5 | 1,10 |

111-115. Какой объем раствора вещества А с массовой долей ω_1 , (плотность ρ_1) следует взять для приготовления объема V_2 раствора с массовой долей ω_2 (плотность ρ_2)? Чему равна молярная концентрация полученного раствора?

| Номер задачи | А | ω_1 , % | ρ_1 , $\frac{\text{г}}{\text{мл}}$ | V_2 , л | ω_2 , % | ρ_2 , $\frac{\text{г}}{\text{мл}}$ |
|--------------|--------------------------|----------------|---|-----------|----------------|---|
| 111 | HNO_3 | 27,0 | 1,160 | 1,00 | 20,0 | 1,115 |
| 112 | Na_2CO_3 | 15,2 | 1,160 | 2,50 | 4,50 | 1,045 |
| 113 | NH_3 | 26,0 | 0,904 | 2,00 | 5,25 | 0,976 |
| 114 | NaOH | 40,0 | 1,430 | 5,00 | 10,00 | 1,110 |
| 115 | H_2SO_4 | 95,1 | 1,834 | 10,00 | 4,00 | 1,025 |

116-120. К раствору вещества А объемом V_1 с молярной концентрацией c_1 добавили воду объемом $V_{\text{H}_2\text{O}}$. Плотность полученного раствора ρ_2 . Чему равны молярная концентрация полученного раствора c_2 и массовая доля ω_2 ?

| Номер задачи | А | V_1 , мл | c_1 , $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ | $V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл | ρ_2 , $\frac{\text{г}}{\text{мл}}$ |
|--------------|-------------------------|------------|--|-------------------------------|---|
| 116 | H_3PO_4 | 10,0 | 2,00 | 50,0 | 1,015 |
| 117 | HCl | 25,0 | 11,00 | 100,0 | 1,035 |
| 118 | H_2SO_4 | 5,0 | 6,40 | 50,0 | 1,035 |
| 119 | KOH | 50,0 | 9,95 | 1000 | 1,020 |
| 120 | HClO_4 | 20,0 | 3,45 | 100,0 | 1,030 |

5. Электрохимические системы.

5.1 Окислительно-восстановительные реакции.

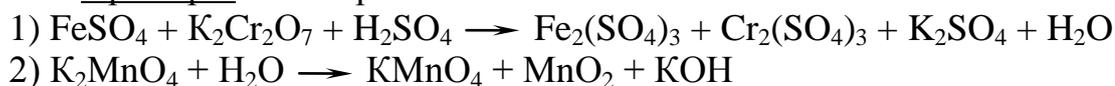
Пример 1. Исходя из степеней окисления хрома и селена, определите, какие из веществ (K_2CrO_4 , Cr , Cr_2O_3 , $Na_2Cr_2O_7$, SeO_3 , Na_2Se , Se) в процессе ОВР могут проявлять: а) только окислительные свойства; б) только восстановительные свойства; в) как окислительные, так и восстановительные свойства?

Решение. Только окислительные свойства могут проявлять вещества, содержащие атомы элемента в высшей степени окисления. Высшая степень окисления хрома (VI В-подгруппа, валентные электроны $3d^54s^1$) и селена (VI А-подгруппа, валентные электроны $4s^24p^4$) равна +6, так как атом каждого из этих элементов может отдать 6 электронов. Такая степень окисления имеется в K_2CrO_4 , $Na_2Cr_2O_7$, SeO_3 .

Только восстановительные свойства могут проявлять вещества, содержащие атомы элемента в низшей степени окисления. До образования устойчивой электронной структуры $4s^24p^6$ у атома селена не хватает двух электронов, которые он может принять, поэтому низшая степень окисления селена равна -2. Этому соответствует Na_2Se . Металлы, к которым относится и хром, могут только отдавать электроны, но не могут их принимать. Поэтому низшая степень окисления хрома равна нулю, т. е. это металлический хром Cr^0 .

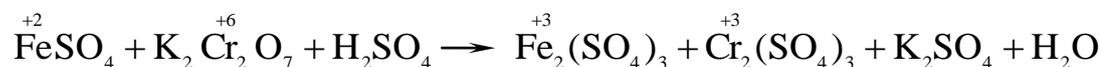
В соединениях Cr_2O_3 , Se^0 степени окисления хрома и селена промежуточные, поэтому возможны и окислительные, и восстановительные свойства.

Пример 2. ОВР протекают по схемам:

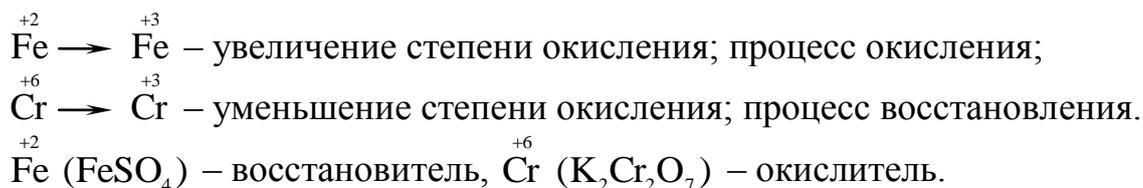


Для каждой реакции укажите: а) окислитель и восстановитель; б) какое вещество окисляется, какое вещество восстанавливается. Составьте электронные уравнения и на их основании расставьте коэффициенты в уравнениях реакций.

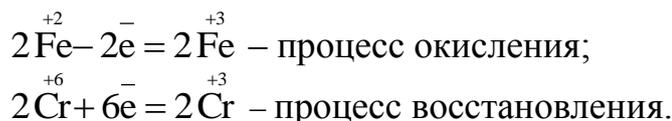
Решение. 1) В схеме реакции расставим изменяющиеся степени окисления:



Определим характер процессов:

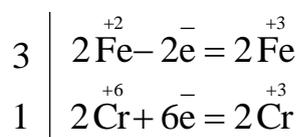


В данной реакции окислитель и восстановитель различные вещества. Такие реакции называются межмолекулярными. Составляем электронные уравнения:



(Коэффициенты удваиваем, так как в каждом моле $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ содержатся по два моля $\overset{+6}{\text{Cr}}$, $\overset{+3}{\text{Cr}}$, $\overset{+3}{\text{Fe}}$ соответственно).

Поскольку число электронов, отдаваемых восстановителем, должно равняться числу электронов, принимаемых окислителем, умножим электронные уравнения на соответствующие коэффициенты:



Подставляем эти коэффициенты в схему реакции

$$6\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$

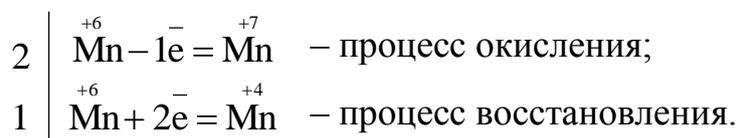
Находим подбором и расставляем остальные коэффициенты

$$6\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$$

Окончательная проверка правильности написания уравнения проводится по балансу атомов кислорода.

$$\begin{array}{l} 6 \cdot 4 + 7 + 7 \cdot 4 = 3 \cdot 3 \cdot 4 + 3 \cdot 4 + 4 + 7, \\ 59 = 59. \end{array}$$

2) В результате аналогичных действий получим:



Здесь и окислителем, и восстановителем является атом одного и того же элемента в промежуточной степени окисления, содержащийся в одной и той же молекуле (Mn^{+6} в K_2MnO_4). ОВР такого типа называются реакциями диспропорционирования.

Задания

121-140. Окислительно-восстановительные реакции протекают по приведенным схемам. Для каждой реакции укажите: а) окислитель и восстановитель; б) какое вещество окисляется, какое вещество восстанавливается. Составьте электронные уравнения и на основании их расставьте коэффициенты в уравнениях реакций.

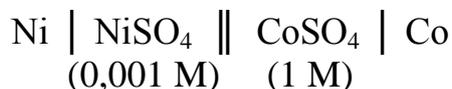
| Номер задачи | Схемы реакций |
|--------------|---|
| 121 | $\text{Ge} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{GeO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ |
| 122 | $\text{MgH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + \text{H}_2$ |
| | $\text{Si} + \text{HNO}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ |
| 123 | $\text{Ge} + \text{KOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{GeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{HCl} + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ |
| 124 | $\text{Mn(NO}_3)_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{P} + \text{KClO}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + \text{KCl}$ |
| 125 | $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ |
| 126 | $\text{Si} + \text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{HNO}_3 + \text{Bi} \rightarrow \text{NO} + \text{Bi(NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$ |
| 127 | $\text{K}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ |
| 128 | $\text{PH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$ |
| | $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ |
| 129 | $\text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ |
| | $\text{HNO}_3 + \text{Al} \rightarrow \text{Al(NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ |
| 130 | $\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{SO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4$ |
| 131 | $\text{Mn(OH)}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{PbS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{Pb(NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ |
| 132 | $\text{NaNO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{HNO}_3 + \text{Zn} \rightarrow \text{N}_2 + \text{Zn(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ |

| Номер задачи | Схемы реакций |
|--------------|--|
| 133 | $\text{CaH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2$ |
| | $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ |
| 134 | $\text{Au} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{CO} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnCO}_3$ |
| 135 | $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}$ |
| | $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{HCl}$ |
| 136 | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{NaBrO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaBr}$ |
| 137 | $\text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{HNO}_3 + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ |
| 138 | $\text{PdCl}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pd} + \text{CO}_2 + \text{HCl}$ |
| | $\text{P} + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HI}$ |
| 139 | $\text{NaCrO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{H}_2\text{O} + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{O}_2$ |
| 140 | $\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$ |
| | $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} + \text{Mg} \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ |

5.2. Химические источники электричества.

Электродные потенциалы. Гальванические элементы

Пример 1. Напишите уравнения анодного и катодного процессов, суммарные ионно-молекулярное и молекулярное уравнения этих процессов, протекающих в гальваническом элементе, схема которого:



(В скобках приведены молярные концентрации растворов соответствующих солей). Вычислите величину электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента.

Решение. Рассчитаем величины электродных потенциалов по уравнению Нернста:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg c_{\text{Me}^{n+}},$$

где $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартный электродный потенциал (см. в Приложении: табл. 6; $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$; $E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 = -0,28 \text{ В}$).

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 0,001 = -0,25 + \frac{0,059}{2} \cdot (-3) = -0,34 \text{ В.}$$

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,28 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 1 = -0,28 + \frac{0,059}{2} \cdot 0 = -0,28 \text{ В.}$$

На электроде, имеющем меньший потенциал, происходит отдача электронов, т. е. окисление. Этот электрод называется анодом. Поскольку $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} < E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}$, анодом является никелевый электрод.

На электроде, имеющем больший потенциал, происходит принятие электронов, т. е. восстановление. Этот электрод называется катодом. Им является кобальтовый электрод.

Процессы, протекающие в гальваническом элементе:



$$\text{ЭДС} = E_{(\text{к})} - E_{(\text{а})} = -0,28 - (-0,34) = 0,06 \text{ В.}$$

Пример 2. В каком направлении может самопроизвольно протекать реакция



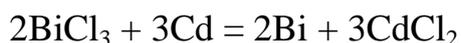
Составьте схему гальванического элемента, в котором протекает эта реакция. Напишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное ионно-молекулярное уравнение. Определите ЭДС при концентрациях потенциалобразующих ионов в анодном и катодном пространстве, равных 1 моль/л.

Решение. Окислительно-восстановительная реакция возможна, если потенциал предполагаемого окислителя больше потенциала предполагаемого восстановителя: $E_{\text{окисл}} > E_{\text{восст}}$. Для прямой реакции



окислителем должен являться ион Cd^{2+} , а восстановителем – металлический висмут $\overset{0}{\text{Bi}}$. Однако соотношение их электродных потенциалов: $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,40 \text{ В} < E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^0 = +0,22 \text{ В}$, т.е. электродный потенциал предполагаемого окислителя оказывается меньше потенциала предполагаемого восстановителя: $E_{\text{окисл}} < E_{\text{восст}}$. Прямая реакция невозможна.

Для обратной реакции окислителем оказывается ион Bi^{3+} , а восстановителем – металлический кадмий $\overset{0}{\text{Cd}}$, т.е. $E_{\text{окисл}} > E_{\text{восст}}$. Возможно самопроизвольное протекание обратной реакции



В гальваническом элементе на аноде (Cd) протекает процесс окисления кадмия, а на катоде (Bi) – процесс восстановления ионов Bi^{3+} :

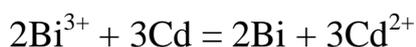
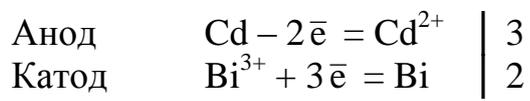


Схема гальванического элемента:



$$\text{ЭДС} = E_{(\text{K})} - E_{(\text{A})} = E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^0 - E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = +0,22 - (-0,40) = 0,62 \text{ В.}$$

Задания

141-150. Напишите уравнения анодного и катодного процессов, Суммарные ионно-молекулярное и молекулярное уравнения этих процессов, протекающих в гальваническом элементе. Вычислите величину электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента при указанных молярных концентрациях растворов соответствующих солей.

| Номер задачи | Схема гальванического элемента |
|--------------|--|
| 141 | $\text{Cu} \text{CuSO}_4 \parallel \text{AgNO}_3 \text{Ag}$ (1 M) (0,1 M) |
| 142 | $\text{Bi} \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \parallel \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \text{Cu}$ (0,001 M) (1 M) |
| 143 | $\text{Fe} \text{FeSO}_4 \parallel \text{CdSO}_4 \text{Cd}$ (0,001 M) (1 M) |
| 144 | $\text{Ni} \text{NiSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \text{Cu}$ (1 M) (0,01 M) |
| 145 | $\text{Cd} \text{CdSO}_4 \parallel \text{NiSO}_4 \text{Ni}$ (0,01 M) (1 M) |
| 146 | $\text{Zn} \text{ZnSO}_4 \parallel \text{AgNO}_3 \text{Ag}$ (1 M) (0,01 M) |
| 147 | $\text{Cd} \text{CdSO}_4 \parallel \text{CdSO}_4 \text{Cd}$ (0,01 M) (1 M) |
| 148 | $\text{Co} \text{CoSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \text{Cu}$ (1 M) (0,01 M) |
| 149 | $\text{Ni} \text{NiSO}_4 \parallel \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \text{Bi}$ (0,1 M) (1 M) |
| 150 | $\text{Pb} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \parallel \text{AgNO}_3 \text{Ag}$ (1 M) (0,01 M) |

151-160. Дайте обоснованный ответ, в каком направлении может самопроизвольно протекать заданная реакция? Составьте схему гальванического элемента, в котором протекает эта реакция. Напишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное ионно-молекулярное уравнение. Определите ЭДС при концентрациях потенциалобразующих ионов в анодном и катодном пространстве, равных $1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

| Номер задачи | Схема реакции |
|--------------|--|
| 151 | $\text{Cu} + \text{HgCl}_2 \rightleftharpoons \text{CuCl}_2 + \text{Hg}$ |
| 152 | $\text{Cu} + \text{NiCl}_2 \rightleftharpoons \text{CuCl}_2 + \text{Ni}$ |
| 153 | $\text{Pb} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Co}$ |

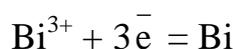
| Номер задачи | Схема реакции |
|--------------|--|
| 154 | $\text{Zn} + \text{NiSO}_4 \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + \text{Ni}$ |
| 155 | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag} \rightleftharpoons 2\text{AgNO}_3 + \text{Cu}$ |
| 156 | $\text{CuSO}_4 + \text{Co} \rightleftharpoons \text{CoSO}_4 + \text{Cu}$ |
| 157 | $2\text{Bi} + 3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons 2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Ni}$ |
| 158 | $2\text{Ag} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons 2\text{AgNO}_3 + \text{Co}$ |
| 159 | $\text{Bi} + 3\text{AgNO}_3 \rightleftharpoons \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Ag}$ |
| 160 | $\text{HgCl}_2 + \text{Ni} \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{NiCl}_2$ |

5.3. Электролиз

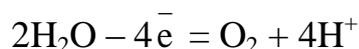
Пример 1. Составьте уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ в электролизерах: а) с угольными электродами; б) с висмутовыми электродами.

Для каждого варианта вычислите массы веществ, полученных (или растворенных) на электродах, если через электролизеры пропущен ток силой 10,0 А в течение 1 ч 10 мин. Для газообразных веществ определите их объем при н.у.

Решение. а) На катоде в первую очередь протекает восстановление наиболее сильных окислителей, характеризующихся бóльшим потенциалом. К отрицательно заряженному катоду движется катионы Bi^{3+} , которые могут восстанавливаться до металлического висмута ($E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^0 + 0,22 \text{ В}$) и полярные молекулы воды, которые могут восстанавливаться до водорода ($E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ В}$ при рН 0; $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,41 \text{ В}$ при рН 7). Поскольку $E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^0 > E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0$, то на катоде восстанавливается висмут:



К положительно заряженному аноду движутся анионы SO_4^{2-} и полярные молекулы воды. В сульфат-ионе сера находится в высшей степени окисления (+6), поэтому дальнейшее окисление серы невозможно. В данных условиях протекает единственно возможный процесс – окисление воды до кислорода:



По законам Фарадея масса восстановленного на катоде висмута:

$$m_{\text{Bi}} = \frac{I \cdot \tau \cdot M_{\text{эк(Bi)}}}{F}, \quad (1)$$

где $M_{\text{эк(Bi)}} = \frac{M_{\text{Bi}}}{3} = \frac{209,0}{3} = 69,7 \text{ г/моль}$;

I – сила тока, А;

τ – продолжительность электролиза, с;

F – константа Фарадея, 96 500 Кл.

$$m_{\text{Bi}} = \frac{10,0 \cdot 70 \cdot 60 \cdot 69,7}{96500} = 30,3 \text{ г.}$$

Масса выделившегося на аноде кислорода:

$$m_{\text{O}_2} = \frac{I \cdot \tau \cdot M_{\text{эк(O}_2)}}{F} = \frac{10,0 \cdot 70 \cdot 60 \cdot 8,00}{96500} = 3,48 \text{ г,}$$

где $M_{\text{эк(O}_2)} = \frac{M_{\text{O}_2}}{4} = \frac{32,0}{4} = 8,00 \text{ г/моль}$.

Объем, занимаемый газом при н.у., определяется по формуле:

$$V = nV_0 = \frac{m}{M} V_0,$$

где n – количество газа, моль;

m – масса газа, г;

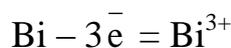
M – молярная масса газа, г/моль ;

$V_0 = 22,4 \text{ л}$ – объем одного моль газа при н.у.

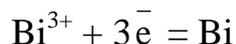
Для кислорода

$$V_{\text{O}_2} = \frac{3,48}{32,0} 22,4 = 2,44 \text{ л.}$$

б) На висмутовом аноде кроме окисления воды возможно окисление висмута – материала анода. На аноде протекает, в первую очередь, окисление наиболее сильных восстановителей, характеризующихся меньшим потенциалом. Поскольку $E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^0 = +0,22\text{В} < E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = +1,23\text{В}$, то окисляться будет материал анода:



На катоде, как и в варианте (а), восстанавливается висмут:



Массы осажденного на катоде и растворенного на аноде висмута одинаковы и определяются уравнением (1): на катоде из раствора восстановилось 30,3 г висмута и столько же висмута растворилось на аноде.

Пример 2. При электролизе водных растворов AgNO_3 и NiSO_4 в двух электролизерах, соединенных последовательно, на катодах выделилось соответственно серебро массой 5,39 г и никель массой 1,39 г. Определите выход по току никеля, если выход по току серебра 100%. Какова продолжительность электролиза при силе тока 5,00 А?

Решение. Если на электроде возможно одновременно протекание нескольких процессов, то используют понятие выхода по току. Выходом по току i -го вещества (V_i) называется доля общего количества электричества в процентах, которая расходуется на окисление или восстановление i -го вещества при электролизе

$$V_i = \frac{Q_i}{Q} \cdot 100 = \frac{m_i}{m_{i(\tau)}} \cdot 100,$$

где $Q = I \cdot \tau$ – общее количество прошедшего электричества;
 Q_i – количество электричества, израсходованное на окисление или восстановление i -го вещества;
 m_i – масса i -го вещества, окисленного или восстановленного на электроде;
 $m_{i(\tau)}$ – то же, теоретически рассчитанное из предположения 100%-ного выхода по току.

Из законов Фарадея по массе выделившегося серебра при 100%-ном выходе по току определим продолжительность электролиза τ :

$$\tau = \frac{m_{\text{Ag}} F}{M_{\text{эк(Аg)}} I} = \frac{5,39 \cdot 96500}{107,9 \cdot 5,00} = 964 \text{ с} = 16 \text{ мин } 4 \text{ с}.$$

Рассчитаем массу никеля, которая выделилась бы при 100%-ном выходе по току

$$m_{\text{Ni}(\tau)} = \frac{I \tau}{F} M_{\text{эк(Ni)}} = \frac{5,00 \cdot 964}{96500} \cdot \frac{58,7}{2} = 1,47 \text{ г}.$$

Выход по току никеля

$$V_{\text{Ni}} = \frac{m_{\text{Ni}}}{m_{\text{Ni}(\tau)}} \cdot 100 = \frac{1,39}{1,47} \cdot 100 = 94,6\%.$$

Пример 3. В течение какого времени следует проводить электролиз при силе тока 8,00А для выделения на катоде всей меди, содержащейся в 250 мл 0,100 М раствора CuSO_4 ?

Решение. Из законов Фарадея

$$m_{\text{Cu}} = \frac{I\tau}{F} M_{\text{эк(Cu)}},$$

или

$$\tau = \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{эк(Cu)}}} \frac{F}{I} = n_{\text{эк(Cu)}} \frac{F}{I}, \quad (2)$$

где $n_{\text{эк(Cu)}}$ – количество моль эквивалентов меди.

Количество моль меди в растворе

$$n_{\text{Cu}} = cV = 0,100 \cdot 0,250 = 0,0250 \text{ моль},$$

где c – молярная концентрация CuSO_4 , $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$;

V – объем раствора, л.

Поскольку эквивалент меди $\text{Э}_{\text{Cu}} = \frac{1}{2} \text{Cu}$, то $n_{\text{эк(Cu)}} = 2n_{\text{Cu}} = 2 \cdot 0,0250 = 0,0500$ моль. Подставим значение $n_{\text{эк(Cu)}}$ в уравнение (2):

$$\tau = 0,0500 \frac{96500}{8,00} = 603 \text{ с} = 10 \text{ мин } 3 \text{ с}.$$

Задания

161-168. Электролиз водного раствора вещества X проводили с угольными электродами катодного и анодного процессов. Вычислите массы веществ, выделившихся на катоде и на аноде. Определите объем выделившихся газообразных веществ (н.у.).

| Номер задачи | X | I, А | τ |
|--------------|------------------------------|------|------------|
| 161 | CuSO_4 | 15,0 | 5 ч 37 мин |
| 162 | K_2SO_4 | 10,0 | 30 мин |
| 163 | NaOH | 25,0 | 30 мин |
| 164 | AgNO_3 | 10,1 | 1 ч 40 мин |
| 165 | KI | 10,0 | 50 мин |
| 166 | NaBr | 18,0 | 1 ч 40 мин |
| 167 | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | 20,0 | 45 мин |
| 168 | H_2SO_4 | 15,0 | 25 мин |

169-175. Электролиз водного раствора вещества X проводили с анодом из материала Y при силе тока I. Составьте уравнения электродных процессов. Определите, сколько потребуется времени для окисления на аноде массы m_A соответствующего вещества. Составьте уравнения электродных процессов с угольным анодом.

| Номер задачи | X | Y | m_A , г | I, А |
|--------------|------------|----|-----------|------|
| 169 | $NiSO_4$ | Ag | 15,0 | 10,0 |
| 170 | $AgNO$ | Ag | 100,0 | 20,0 |
| 171 | $SnCl_2$ | Sn | 45,0 | 15,0 |
| 172 | Na_2SO_4 | Cd | 50,0 | 25,0 |
| Номер Задачи | X | Y | m_A , г | I, А |
| 173 | $MgCl_2$ | Mg | 15,0 | 15,0 |
| 174 | H_2SO_4 | Cu | 65,0 | 30,0 |
| 175 | $CdSO_4$ | Cd | 60,0 | 10,0 |

176. При электролизе водных растворов KI и $CuSO_4$ в двух электролизерах, соединенных последовательно, масса одного из катодов увеличилась на 15,7 г. Какое количество электричества было пропущено через электролизеры? Составьте уравнения катодных и анодных процессов в каждом из электролизеров, если электроды угольные.

177. Через два соединенных последовательно электролизера, содержащих, соответственно, водные растворы Na_2SO_4 и $AgNO_3$, пропускали ток силой 10,0 А в течение 1 ч 40 мин. На какую величину увеличилась масса одного из электродов? Составьте уравнения всех катодных и анодных процессов, если электроды угольные.

178. Составьте уравнения процессов, протекающих на угольных электродах при электролизе: а) водного раствора $MgCl_2$; б) расплава $MgCl_2$. Вычислите массу веществ, выделяющихся на электродах в том и другом случаях, если через раствор и расплав пропустили ток силой 20,0 А в течение 1 ч 20 мин. Определите объем выделяющихся газов (н.у.).

179. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе водного раствора $AgNO_3$ с нерастворимым анодом; с растворимым серебряным анодом. Вычислите массу серебра и объем кислорода, выделившихся на электродах при электролизе водного раствора $AgNO_3$ с нерастворимым анодом, если время

180. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе растворов $MgSO_4$ и $ZnCl_2$. Вычислите силу тока при электролизе раствора $MgSO_4$ в течение 1 ч 40 мин, если на катоды выделилось 1,4 л водорода (н.у.).

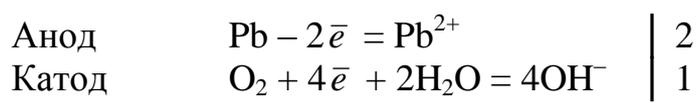
5.4. Коррозия и защита металлов

Пример 1. Возможна ли коррозия сплава, состоящего из мелко-дисперсных кристаллов висмута и свинца: а) в аэрируемой воде; б) в изолированном от воздуха сосуде с водой? Для среды, в которой коррозия возможна, составьте схему микрогальванических элементов, возникающих в процессе коррозии. Составьте уравнения анодного и катодного процессов и результирующее (суммарное) уравнение процесса коррозии.

Решение. Как любой окислительно-восстановительный процесс, коррозия возможна, если потенциал окислителя больше потенциала восстановителя ($E_{\text{окисл}} > E_{\text{восст}}$). Отсюда следует, что в первую очередь будет окисляться, т.е. корродировать, металл, имеющий меньший электродный потенциал. Таким металлом в данном примере является свинец ($E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В} < E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^0 = +0,22 \text{ В}$). Окислителем будут те ионы или молекулы в окружающей среде, которые имеют больший потенциал.

а) В аэрируемой воде из двух возможных окислителей – иона водорода воды H^+ и растворенного в воде кислорода O_2 – более сильным окислителем является кислород, так как его потенциал больше (в нейтральной среде $E_{\text{O}_2/2\text{OH}}^0 = +0,81 \text{ В} > E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,41 \text{ В}$). Коррозия возможна, так как $E_{\text{окисл}} = +0,81 \text{ В} > E_{\text{восст}} = -0,13 \text{ В}$.

Схема гальванического элемента: $\text{Pb} \mid \text{O}_2; \text{H}_2\text{O} \mid \text{Bi}$. Анодом является свинец, катодом – висмут. Протекают процессы:



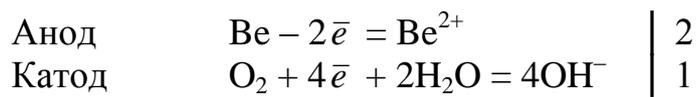
Продуктом коррозии является труднорастворимый гидроксид свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

б) В отсутствие кислорода единственным окислителем могли бы быть ионы водорода из воды. Но поскольку $E_{\text{окисл}} = -0,41 \text{ В} < E_{\text{восст}} = -0,13 \text{ В}$, коррозия невозможна.

Пример 2. Какие процессы будут протекать при коррозии бериллия и меди, находящихся в контакте? Составьте уравнения анодного и катодного процессов и результирующее (суммарное) уравнение процесса коррозии в следующих средах: а) во влажном воздухе; б) в растворе гидроксида натрия; в) в растворе хлороводородной кислоты.

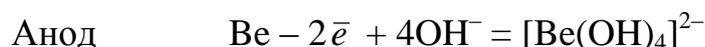
Решение. Из контактирующих металлов более активным восстановителем является бериллий, так как $E_{\text{Be}^{2+}/\text{Be}}^0 = -1,85 \text{ В} < E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$, поэтому, в первую очередь, корродирует бериллий.

а) Во влажном воздухе окислителем является кислород. Коррозия возможна, так как его потенциал значительно больше потенциала бериллия. Бериллий будет являться анодом и окисляться, а медь – катодом, где будет восстанавливаться кислород:



Продуктом коррозии является труднорастворимый гидроксид бериллия.

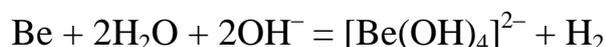
б) Поскольку гидроксид бериллия амфотерен, в щелочном растворе процесс анодного окисления бериллия заканчивается образованием гидроксокомплекса:



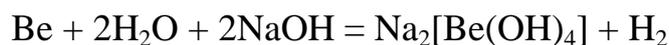
Несмотря на то, что потенциал кислорода больше, чем иона водорода воды, доступ кислорода к поверхности катода (медь) ограничен из-за малой его растворимости и медленной диффузии. Поэтому в щелочном растворе (рН 14) при условии $E_{\text{2H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,82 \text{ В} \gg E_{\text{Be}^{2+}/\text{Be}}^0 = -1,85 \text{ В}$, окислителем является ион водорода воды



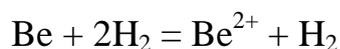
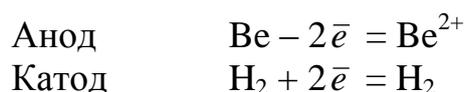
Результирующее уравнение процесса коррозии получим, суммируя уравнения анодного и катодного процессов:



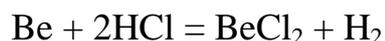
или



в) По тем же кинетическим причинам, что и в предыдущем случае, окислителем является ион водорода H^+ . Уравнения процессов:



или



Задания

181-192. Какие коррозионные процессы могут протекать при контакте двух металлов? Составьте уравнения анодного и катодного процессов и результирующее (суммарное) уравнение процесса коррозии в заданных условиях. Если коррозия невозможна, то объясните, почему?

| Номер задачи | Металлы | Среда |
|--------------|---------|--|
| 181 | Cu, Fe | а) раствор HCl |
| | | б) влажный воздух |
| 182 | Zn, Fe | а) речная вода |
| | | б) раствор HCl |
| 183 | Cu, Ag | а) аэрируемый раствор H_2SO_4 |
| | | б) закрытый сосуд с раствором HCl |
| 184 | Ni, Fe | а) влажный воздух |
| | | б) раствор H_2SO_4 |
| 185 | Cr, Ni | а) морская вода |
| | | б) раствор H_2SO_4 |
| 186 | Cu, Zn | а) влажный грунт |
| | | б) раствор HCl |
| 187 | Cu, Sn | а) раствор H_2SO_4 |
| | | б) влажный воздух |
| 188 | Sn, Fe | а) раствор H_2SO_4 |
| | | б) морская вода |
| 189 | Al, Cu | а) раствор H_2SO_4 |
| | | б) раствор NaOH |
| 190 | Sn, Ag | а) раствор HCl |
| | | б) влажный воздух |
| 191 | Cu, Ni | а) раствор HCl |
| | | б) вода при отсутствии в ней растворенного кислорода |
| 192 | Cu, Au | а) раствор H_2SO_4 в контакте с воздухом |
| | | б) раствор H_2SO_4 при отсутствии в окружающей среде кислорода |

193. Приведите пример катодного покрытия для никеля. Напишите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов коррозии,

протекающих в аэрируемом водном растворе и в солянокислой среде при частичном нарушении такого покрытия.

194. Приведите пример анодного покрытия для кадмия. Напишите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов коррозии, протекающих в сернокислом растворе и во влажном воздухе, при частичном нарушении такого покрытия.

195. Какие металлы можно использовать для протекторной защиты железа? Для одного из примеров напишите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов коррозии в аэрируемом водном растворе и в сернокислой среде.

196. В чем сущность катодной защиты от коррозии? Какие процессы протекают на электродах при катодной защите стального трубопровода, проложенного во влажном грунте?

197. К какому типу покрытий относится лужение (покрытие оловом) меди? Напишите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов коррозии, протекающих во влажном воздухе и в сернокислой среде при частичном нарушении этого покрытия.

198-200. Возможна ли в средах (а) и (б) коррозия сплава, представляющего собой смесь мелкодисперсных кристаллов металлов X и Y?

В случае возможности коррозии составьте схему микрогальванических элементов, возникающих в процессе коррозии. Напишите уравнения анодного и катодного процессов и суммарное уравнение процесса коррозии. Если коррозия невозможна, то объясните, почему?

| Номер задачи | X | Y | Среда | |
|--------------|----|----|---|--|
| | | | а) | б) |
| 198 | Ag | Cu | а) аэрируемый раствор HCl | б) изолированный от воздуха раствор HCl |
| 199 | Cd | Bi | а) раствор H ₂ SO ₄ | б) влажный воздух |
| 200 | Pb | Sb | а) влажный воздух | б) вода при отсутствии растворенного в ней кислорода |

Варианты контрольных заданий

| Номер варианта | Номера задач | | | | | | | | | |
|----------------|-----------------------|----|----|-----------------------|-----|-----|-----------------------|-----|-----|-----|
| | Контрольная работа №1 | | | Контрольная работа №2 | | | Контрольная работа №3 | | | |
| 01 | 1 | 21 | 41 | 61 | 81 | 103 | 121 | 141 | 161 | 181 |
| 02 | 2 | 22 | 42 | 62 | 82 | 104 | 122 | 142 | 162 | 182 |
| 03 | 3 | 23 | 43 | 63 | 83 | 105 | 123 | 143 | 163 | 183 |
| 04 | 4 | 24 | 44 | 64 | 84 | 106 | 124 | 144 | 164 | 184 |
| 05 | 5 | 25 | 45 | 65 | 85 | 107 | 125 | 145 | 165 | 185 |
| 06 | 6 | 26 | 46 | 66 | 86 | 108 | 126 | 146 | 166 | 186 |
| 07 | 7 | 27 | 47 | 67 | 87 | 109 | 127 | 147 | 167 | 187 |
| 08 | 8 | 28 | 48 | 68 | 88 | 110 | 128 | 148 | 168 | 188 |
| 09 | 9 | 29 | 49 | 69 | 89 | 111 | 129 | 149 | 169 | 189 |
| 10 | 10 | 30 | 50 | 70 | 90 | 112 | 130 | 150 | 170 | 190 |
| 11 | 11 | 31 | 51 | 71 | 91 | 113 | 131 | 151 | 171 | 191 |
| 12 | 12 | 32 | 52 | 72 | 92 | 114 | 132 | 152 | 172 | 192 |
| 13 | 13 | 33 | 53 | 73 | 93 | 115 | 133 | 153 | 173 | 193 |
| 14 | 14 | 34 | 54 | 74 | 94 | 116 | 134 | 154 | 174 | 194 |
| 15 | 15 | 35 | 55 | 75 | 95 | 117 | 135 | 155 | 175 | 195 |
| 16 | 16 | 36 | 56 | 76 | 96 | 118 | 136 | 156 | 176 | 196 |
| 17 | 17 | 37 | 57 | 77 | 97 | 119 | 137 | 157 | 177 | 197 |
| 18 | 18 | 38 | 58 | 78 | 98 | 120 | 138 | 158 | 178 | 198 |
| 19 | 19 | 39 | 59 | 79 | 99 | 103 | 139 | 159 | 179 | 199 |
| 20 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 104 | 140 | 160 | 180 | 200 |
| 21 | 3 | 31 | 41 | 71 | 181 | 111 | 122 | 147 | 162 | 187 |
| 22 | 4 | 32 | 47 | 72 | 101 | 112 | 123 | 148 | 163 | 181 |
| 23 | 5 | 33 | 48 | 73 | 102 | 113 | 124 | 149 | 164 | 182 |
| 24 | 6 | 34 | 49 | 74 | 87 | 114 | 125 | 150 | 165 | 183 |
| 25 | 7 | 35 | 50 | 75 | 88 | 115 | 126 | 151 | 166 | 184 |
| 26 | 8 | 36 | 51 | 76 | 89 | 116 | 127 | 152 | 167 | 185 |
| 27 | 9 | 37 | 52 | 77 | 90 | 117 | 128 | 153 | 168 | 186 |
| 28 | 10 | 38 | 53 | 78 | 91 | 118 | 129 | 154 | 169 | 187 |
| 29 | 11 | 39 | 54 | 79 | 92 | 119 | 130 | 155 | 170 | 188 |
| 30 | 12 | 40 | 55 | 80 | 93 | 120 | 131 | 156 | 171 | 190 |

Приложения

1. Стандартные теплоты (энтальпии) образования некоторых веществ при 298К (25°С)

| Вещество | $\Delta_f H_{298}^0$, кДж моль | Вещество | $\Delta_f H_{298}^0$, кДж моль | Вещество | $\Delta_f H_{298}^0$, кДж моль |
|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| Al ₂ O ₃ (к) | -1676 | Cu ₂ S(к) | -82,0 | MnO ₂ (к) | -519,7 |
| BeO(к) | -598,7 | FeO(к) | -264,8 | NH ₃ (г) | -46,2 |
| BeSO ₄ | -1196 | Fe ₂ O ₃ (к) | -822,2 | NH ₄ Cl(к) | -314,2 |
| CH ₄ (г) | -74,9 | Fe ₃ O ₄ (к) | -1118 | NO(г) | +90,2 |
| C ₂ H ₂ (г) | +226,3 | HF(г) | -270,7 | NO ₂ (г) | +33,0 |
| C ₂ H ₄ (г) | +52,3 | HCl(г) | -91,8 | N ₂ O ₄ (г) | +9,4 |
| C ₂ H ₆ (г) | -84,7 | HBr(г) | -34,1 | NiO(к) | -244,4 |
| C ₆ H ₆ (г) | +82,9 | HI(г) | +26,6 | PbO(к) | -217,9 |
| CO(г) | -11,05 | H ₂ O(г) | -241,8 | PbO ₂ (к) | -276,6 |
| CO ₂ (г) | -393,5 | H ₂ O(ж) | -285,8 | SO ₂ (г) | -296,9 |
| CaO(к) | -635,1 | MgCO ₃ (к) | -1096 | SO ₃ (г) | -395,2 |
| Ca(OH) ₂ (к) | -986,5 | MgO(к) | -601,8 | SnO(к) | -286,4 |
| CaCO ₃ (к) | -1206 | Mg(OH) ₂ (к) | -924,7 | SnO ₂ (к) | -580,7 |
| CuO(к) | -162,0 | MnO(к) | -384,9 | ZnO(к) | -349,0 |

2. Стандартные энтропии S_{298}^0 некоторых веществ при 298К (25°С)

| Вещество | S_{298}^0 , Дж моль · К | Вещество | S_{298}^0 , Дж моль · К | Вещество | S_{298}^0 , Дж моль · К |
|------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| Al(к) | 28,3 | CuO(к) | 42,6 | MnO ₂ (к) | 53,1 |
| Al ₂ O ₃ (к) | 50,9 | Fe(к) | 27,2 | N ₂ (г) | 191,5 |
| BeO(к) | 14,1 | FeO(к) | 60,8 | NH ₃ (г) | 192,6 |
| BeSO ₄ (к) | 90,0 | Fe ₂ O ₃ (к) | 87,0 | NH ₂ Cl(к) | 94,6 |
| C _(графит) | 5,7 | Fe ₂ O ₄ (к) | 151,5 | NO(г) | 210,6 |
| CH ₄ (к) | 186,2 | H ₂ (г) | 130,6 | NO ₂ (г) | 240,2 |
| C ₂ H ₂ (г) | 200,8 | HF(г) | 173,7 | N ₂ O ₄ (г) | 304,3 |
| C ₂ H ₄ (г) | 219,5 | HCl(г) | 186,8 | NiO(к) | 38,6 |
| C ₂ H ₆ (г) | 229,5 | HBr(г) | 198,6 | O ₂ (г) | 205,0 |
| C ₆ H ₆ (г) | 173,2 | H ₂ O(г) | 188,7 | PbO ₂ (к) | 76,4 |
| CO(г) | 197,6 | H ₂ O(ж) | 70,1 | S _(ромб) | 31,9 |
| CO ₂ (г) | 213,5 | Mg(к) | 32,6 | SO ₂ (г) | 248,1 |
| CaCO ₃ (к) | 92,9 | MgCO ₃ (к) | 65,7 | SO ₃ (г) | 256,2 |
| CaO(к) | 39,7 | MgO(к) | 27,1 | Sn | 51,6 |
| Ca(OH) ₂ (к) | 83,4 | Mg(OH) ₂ (к) | 63,1 | SnO(к) | 56,5 |
| Cl ₂ (г) | 223,0 | MnO(к) | 60,3 | SnO ₂ (к) | 52,3 |
| Cu(к) | 33,1 | PbO(к) | 67,4 | ZnO(г) | 43,5 |
| HI(г) | 206,5 | Pb | 64,8 | | |

3. Стандартная энергия Гиббса образования некоторых веществ при 298К (25°С)

| Вещество | $\Delta_f G_{298}^0$, кДж моль | Вещество | $\Delta_f G_{298}^0$, кДж моль | Вещество | $\Delta_f G_{298}^0$, кДж моль |
|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| Al ₂ O ₃ (к) | -1582 | FeO(к) | -239,3 | NH ₄ Cl(к) | -203,2 |
| BeCO ₃ (к) | -944,8 | Fe ₂ O ₂ (к) | -740,3 | NO(г) | -86,6 |
| BeO(к) | -581,6 | Fe ₃ O ₄ (к) | -1017 | NO ₂ (г) | -51,5 |
| CH ₄ (г) | -50,8 | HF(г) | -272,8 | NiO(к) | -216,4 |
| C ₂ H ₂ (г) | +208,4 | HCl(г) | -94,8 | PbO(к) | -188,2 |
| C ₂ H ₄ (г) | +68,2 | HBr(г) | -51,2 | PbO ₂ (к) | -217,6 |
| CO(г) | -137,1 | HI(г) | +1,8 | SO ₂ (г) | -300,2 |
| CO ₂ (г) | -394,4 | H ₂ O(г) | -228,6 | SO ₃ (г) | -371,2 |
| CaCO ₃ (к) | -599,4 | H ₂ O(ж) | -237,2 | SnO(к) | -257,3 |
| CaCO ₃ (к) | -1129 | MgO(к) | -569,6 | SnO ₂ (к) | -519,7 |
| CuO(к) | -129,7 | NH ₃ (г) | -16,7 | ZnO(к) | -319,0 |

4. Константы нестойкости комплексных ионов

| Уравнение диссоциации | K _H |
|--|----------------------|
| $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$ | $2,0 \cdot 10^{-22}$ |
| $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$ | $5,9 \cdot 10^{-8}$ |
| $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$ | $7,7 \cdot 10^{-18}$ |
| $[\text{CdI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^-$ | $7,9 \cdot 10^{-7}$ |
| $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$ | $2,8 \cdot 10^{-7}$ |
| $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$ | $9,3 \cdot 10^{-13}$ |
| $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$ | $3,0 \cdot 10^{-42}$ |
| $[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$ | $1,4 \cdot 10^{-30}$ |
| $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^-$ | $1,0 \cdot 10^{-16}$ |
| $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$ | $2,0 \cdot 10^{-9}$ |

5. Константы диссоциации слабых кислот

| Кислота | K ₁ | K ₂ |
|--|----------------------|----------------------|
| H ₂ C ₂ O ₄ | $5,6 \cdot 10^{-2}$ | $5,1 \cdot 10^{-5}$ |
| H ₂ SO ₃ | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | $6,3 \cdot 10^{-8}$ |
| HF | $6,6 \cdot 10^{-4}$ | — |
| H ₂ CO ₃ | $4,5 \cdot 10^{-7}$ | $4,8 \cdot 10^{-11}$ |
| H ₂ S | $1,1 \cdot 10^{-7}$ | $1,0 \cdot 10^{-14}$ |
| HCN | $7,9 \cdot 10^{-10}$ | — |

6. Величины стандартных электродных потенциалов

| Электрод | Потенциал $E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$, В | Электрод | Потенциал $E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$, В | Электрод | Потенциал $E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$, В |
|------------------------------|---|------------------------------|---|---------------------------------|---|
| Li^+ / Li | -3,02 | $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ | -0,76 | $\text{Bi}^{3+} / \text{Bi}$ | +0,22 |
| K^+ / K | -2,92 | $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$ | -0,74 | $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ | +0,34 |
| $\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$ | -2,87 | $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ | -0,44 | $\text{Hg}_2^{2+} / 2\text{Hg}$ | +0,79 |
| Na^+ / Na | -2,71 | $\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$ | -0,40 | Ag^+ / Ag | +0,80 |
| $\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$ | -2,36 | $\text{Co}^{2+} / \text{Co}$ | -0,28 | $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$ | +0,85 |
| $\text{Be}^{2+} / \text{Be}$ | -1,85 | $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$ | -0,25 | $\text{Pt}^{2+} / \text{Pt}$ | +1,19 |
| $\text{Al}^{3+} / \text{Al}$ | -1,66 | $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$ | -0,14 | $\text{Au}^{3+} / \text{Au}$ | +1,50 |
| $\text{Ti}^{2+} / \text{Ti}$ | -1,63 | $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$ | -0,13 | | |
| $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$ | -1,18 | $2\text{H}^+ / \text{H}_2$ | 0 | | |

