

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----|
| Предисловие | 3 |
| Список сокращений | 4 |
| 1. Введение. Методы очистки веществ | 5 |
| 2. Первый закон термодинамики | 8 |
| 3. Второй закон термодинамики | 11 |
| 4. Химическое равновесие | 14 |
| 5. Фазовые равновесия. Фазовые диаграммы. Растворы | 18 |
| 6. Химическая кинетика | 26 |
| 7. Окислительно-восстановительные реакции | 28 |
| 8. Электронное строение атома. Периодический закон. Химическая связь | 32 |
| 9. Элементы 1 группы | 36 |
| 10. Элементы 2 группы | 41 |
| 11. Элементы 13 группы | 46 |
| 12. Элементы 14 группы | 52 |
| 13. Элементы 15 группы | 59 |
| 14. Элементы 16 группы | 69 |
| 15. Элементы 17 группы | 75 |
| 16. Элементы 18 группы | 84 |
| 17. Примеры заданий, предлагавшихся на экзамене по неорганической химии в первом семестре | 86 |
| 18. Комплексные соединения | 97 |
| 19. Элементы 4 группы | 105 |
| 20. Элементы 5 группы | 110 |
| 21. Элементы 6 группы | 115 |
| 22. Элементы 7 группы | 123 |
| 23. Элементы 8 группы | 132 |
| 24. Элементы 9 группы | 138 |
| 25. Элементы 10 группы | 143 |
| 26. Элементы 11 группы | 147 |
| 27. Элементы 12 группы | 152 |
| 28. Подгруппа скандия и <i>f</i> -элементы. Лантаниды. Актиниды | 156 |
| 29. Примеры заданий, предлагавшихся на экзамене по неорганической химии во втором семестре | 159 |
| Приложения | 168 |
| П.1. Примерный план изложения сравнительной характеристики элементов | 168 |
| П.2. Ответы на выборочные вопросы и задания | 168 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие, которое вы держите в руках, является составной частью учебно-методического комплекта, включающего также «Практикум по неорганической химии» и учебник «Неорганическая химия», написанного коллективом преподавателей кафедры неорганической химии химического факультета МГУ под редакцией проф. А. В. Шевелькова.

Задачи и вопросы различной степени сложности, наполняющие этот задачник, охватывают основные законы общей и неорганической химии и все многообразие свойств элементов и их соединений. В первой части задачника представлены задания по общей химии и химии непереходных элементов. Вторая часть посвящена теории комплексных соединений и химии переходных элементов. В начале каждой темы приведен план семинаров с указанием рекомендованного количества занятий, отведенных на соответствующую тему. Представленные в каждой теме вопросы, задания и расчетные задачи позволяют достаточно полно провести сравнительную характеристику свойств элементов и их соединений. Сборник содержит примеры заданий контрольных и экзаменационных работ. Для большинства расчетных задач приведены ответы.

Данное учебное пособие полностью соответствует стандартам образовательной программы для классических университетов по специальности «Химия» и может быть полезным как для преподавателей при составлении заданий по неорганической химии, так и для студентов для самостоятельной подготовки к занятиям. Рекомендуется для использования на химических факультетах университетов и в химических вузах.

Авторы благодарят коллектив кафедры неорганической химии и особенно доцента А. Н. Григорьева за помощь при подготовке этого задачника.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- $\Delta_f H_T^\circ$ — стандартная энтальпия образования при температуре T ;
- $\Delta_r H_T^\circ$ — стандартная энтальпия реакции при температуре T ;
- $\Delta_{\text{ат}} H_T^\circ$ — стандартная энтальпия атомизации при температуре T ;
- $\Delta_{\text{гидр}} H_T^\circ$ — стандартная энтальпия гидратации при температуре T ;
- $\Delta_{\text{дисс}} H_T^\circ$ — стандартная энтальпия диссоциации при температуре T ;
- $\Delta_{\text{исп}} H_T^\circ$ — стандартная энтальпия испарения при температуре T ;
- $\Delta_{\text{пл}} H_T^\circ$ — стандартная энтальпия плавления при температуре T ;
- $\Delta_{\text{субл}} H_T^\circ$ — стандартная энтальпия сублимации при температуре T ;
- Δ_o, Δ_t — параметр расщепления в октаэдрическом и тетраэдрическом поле лигандов соответственно;
- $\mu_{\text{эфф}}$ — эффективный магнитный момент;
- c_p — теплоемкость при постоянном давлении;
- E_r° — ЭДС реакции в стандартных условиях;
- $E_{\text{P—H}}$ — энергия связи P—H;
- $E_{\text{акт}}$ — энергия активации;
- G — энергия Гиббса;
- H — энтальпия;
- I_1 — первый потенциал ионизации;
- P — энергия спаривания электронов;
- p — давление;
- S — энтропия;
- s — растворимость;
- м. Б — магнетон Бора;
- ЭСКП — энергия стабилизации кристаллическим полем.

1. Введение. Методы очистки веществ

План семинара

- Классификация химических реактивов по степени чистоты.
- Очистка веществ в лаборатории: методы перекристаллизации, сублимации, перегонки. Очистка газов.
- Основные понятия: раствор, растворитель, растворенное вещество, насыщенный раствор. Растворимость, способы выражения концентраций.
- Зависимость растворимости веществ от температуры. Таблица растворимости.

Вопросы и задачи

1.1. Перечислите методы очистки веществ.

1.2. Какие вы знаете растворители?

1.3. Как очищают посуду в лаборатории?

1.4. Как проверить $K_2Cr_2O_7$ на чистоту после перекристаллизации: а) на наличие Cl^- ; б) на наличие SO_4^{2-} . Напишите уравнения соответствующих реакций. Почему эти реакции проводят в кислой среде?

1.5. Что такое влажность воздуха? Каким параметром можно ее охарактеризовать? Как можно осушить газообразные вещества в лаборатории? Предложите реактив для осушения следующих веществ:

- 1) аммиак;
- 2) диоксид серы;
- 3) хлороводород;
- 4) бромоводород;
- 5) диоксид углерода;
- 6) хлор;
- 7) водород.

1.6. Многие вещества очень чувствительны к воде даже в таких количествах, в которых она содержится в воздухе. При какой температуре лучше хранить гигроскопичные соединения — при $30^\circ C$ или $3^\circ C$, если известно, что средняя молярная масса воздуха при $30^\circ C$ равна $28,64$ г/моль, а при $3^\circ C$ — $28,79$ г/моль? Считать, что в воздухе присутствуют только кислород, азот и вода; отношение количеств азота и кислорода в воздухе постоянно и составляет $3,75$.

1.7. Рассчитайте состав (в масс. %) насыщенного при $10^\circ C$ раствора $NaCl$, используя данные таблицы растворимости, приведенные в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Растворимость солей в расчете на безводное вещество (г/100 г H₂O)

| Температура, °С | 0 | 10 | 20 | 50 | 60 | 70 | 80 |
|---|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| NaCl | 35,7 | 35,8 | 36,0 | 37,0 | 37,3 | 37,8 | 38,4 |
| KCl | 27,6 | 31,0 | 34,0 | 42,6 | 45,5 | 48,1 | 51,1 |
| KClO ₃ | 3,3 | 5,0 | 7,4 | 19,3 | 25,9 | 32,5 | 39,7 |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ | 5,0 | 7,0 | 12,0 | 37,0 | 46,9 | 58,0 | 70,1 |
| KNO ₃ | 13,3 | 20,9 | 31,6 | 85,5 | 110,0 | 138,0 | 169,0 |
| KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O | 3,0 | 4,0 | 5,9 | 17,0 | 24,8 | 40,0 | 71,0 |
| CuSO ₄ · 5H ₂ O | 14,3 | 17,4 | 20,7 | 33,3 | 40,0 | 47,1 | 55,0 |

1.8. Используя данные таблицы растворимости (табл. 1.1), рассчитайте массу соли KAl(SO₄)₂ · 12H₂O, которую необходимо растворить в 100 мл воды, чтобы получить раствор, насыщенный при 50 °С.

1.9. Рассчитайте массу медного купороса, CuSO₄ · 5H₂O, которую необходимо взять для приготовления 40 г насыщенного при 60 °С раствора. Сколько кристаллогидрата CuSO₄ · 5H₂O можно получить после охлаждения этого раствора до 20 °С (теоретический выход, %)? При расчетах используйте данные таблицы растворимости (табл. 1.1).

1.10. Определите объем воды, необходимый для растворения смеси солей NaCl и K₂Cr₂O₇ (32 г и 60 г соответственно) при 80 °С (считать, что соли не влияют на взаимную растворимость). Как изменится содержание хлорида натрия (масс. %) в перекристаллизованном продукте (при снижении температуры от 80 °С до 0 °С)? При расчетах используйте данные таблицы растворимости (табл. 1.1).

1.11. Определите практический выход дихромата калия (в % от теоретического) после перекристаллизации (при снижении температуры от 70 °С до 0 °С), если экспериментально из 20 г исходной соли было получено 12 г очищенного продукта.

1.12. Смесь KCl и KClO₃ массой 37,18 г содержит 3,38 г KClO₃. Станет ли содержание примеси KClO₃ в KCl меньше 5% после однократной перекристаллизации, если готовить раствор, насыщенный при 80 °С, и затем охладить его до 0 °С (считать, что соли не влияют на взаимную растворимость)? При расчетах используйте данные таблицы растворимости (табл. 1.1).

1.13. Сколько граммов нитрата калия можно получить при охлаждении до 10 °С 200 г 40%-го раствора KNO₃? Будет ли про-

дукт содержать примесь KCl , если исходный раствор содержал 12 г хлорида калия? Считать, что соли не влияют на взаимную растворимость. При расчетах используйте данные таблицы растворимости (табл. 1.1).

1.14. Сколько граммов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и миллилитров воды надо взять для приготовления насыщенного при 60°C раствора, чтобы при охлаждении этого раствора до 10°C получить 0,2 моль кристаллогидрата $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$? При расчетах используйте данные таблицы растворимости (табл. 1.1).

1.15. При охлаждении насыщенного при 80°C раствора до 20°C выделилось 35,4 г KNO_3 . Сколько было взято воды и соли для перекристаллизации? При расчетах используйте данные таблицы растворимости (табл. 1.1).

1.16. Какой объем 34%-го раствора соляной кислоты ($d = 1,169$ г/мл) необходимо взять, чтобы получить 100 мл 0,1 М раствора?

1.17. В предварительно вакуумированном сосуде при температуре 25°C приготовили газовую смесь $\text{N}_2 + \text{O}_2$ (2 моль и 4 моль соответственно), после чего давление в сосуде составило 0,2 атм (рассчитайте относительную плотность газовой смеси по водороду). Затем сосуд нагрели до температуры 300°C . Какими будут при этом общее давление в сосуде и парциальные давления азота и кислорода?

1.18. Масса 12 л газовой смеси (при н. у.), состоящей из аммиака и монооксида углерода, равна 14 г. Сколько литров каждого газа содержится в смеси?

1.19. Зная парциальные давления компонентов газовой смеси при температуре 350°C : $p(\text{NOCl}) = 380,0$ мм рт. ст., $p(\text{NO}) = 600,8$ мм рт. ст., $p(\text{Cl}_2) = 304,0$ мм рт. ст., а также объем смеси газов — 30,4 л, определите относительную плотность этой смеси газов по воздуху (средняя молярная масса воздуха при 350°C равна 26,04 г/моль) и количества (моль) газов, образующих газовую систему в этих условиях.

1.20. Как необходимо изменить температуру, чтобы при повышении давления до 103 кПа газ, занимающий объем 5,6 л при н. у., не изменил свой объем? Считайте газ идеальным.

1.21. Для двух газообразных образцов (аммиак и хлороводород) одинаковой массы рассчитайте:

1) соотношение числа молекул, содержащихся в этих порциях газов;

2) соотношение объемов этих газов при любых одинаковых условиях;

3) относительную плотность аммиака по хлороводороду.

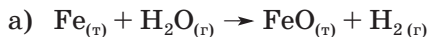
2. Первый закон термодинамики

План семинара

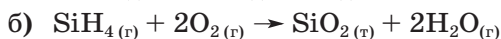
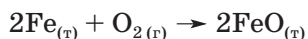
- Основные понятия: система (открытая, закрытая, изолированная); состояние системы — функции состояния, интенсивные и экстенсивные параметры состояния); процессы (равновесные и неравновесные, обратимые и необратимые).
- Первый закон термодинамики. Работа, теплота, внутренняя энергия, энтальпия.
- Тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса.
- Энтальпия образования химических веществ. Стандартное состояние. Энтальпийная диаграмма.
- Понятие теплоемкости. Зависимость энтальпии реакции от температуры.

Вопросы и задачи

2.1. Сформулируйте закон Гесса. Можно ли определить $\Delta_r H_{298}^\circ$ приведенных ниже реакций? Если да, то как? Если нет, то каких данных не хватает?



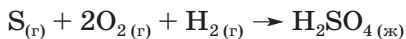
Известны $\Delta_r H_{298}^\circ$ следующих процессов:



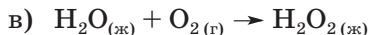
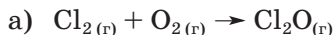
Известны $\Delta_r H_{298}^\circ$ следующих процессов:

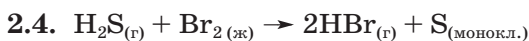


2.2. Изменение энтальпии какой приведенной ниже реакции называется энтальпией образования серной кислоты?



2.3. Среди следующих реакций выберите те, энтальпия которых соответствует $\Delta_f H$ продукта реакции.





Известны стандартные энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{S}_{(г)})$ и $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HBr}_{(г)})$. Достаточно ли этих данных для расчета $\Delta_r H_T^\circ$ при 25 °С? Если нет, укажите, для какой реакции необходимо знать еще и величину энтальпии. Напишите уравнение этой реакции и формулу для расчета $\Delta_r H_{298}^\circ$ через указанные энтальпии образования (и, если необходимо, предложенную вами энтальпию реакции).

2.5. Напишите уравнения процессов, изменение энтальпии которых соответствует:

- энергии кристаллической решетки KCl;
- энергии гидратации K^+ ;
- первому потенциалу ионизации K;
- энергии сродства к электрону Cl;
- стандартной энтальпии атомизации K;
- стандартной энтальпии диссоциации Cl_2 ;
- энергии связи C—H в молекуле CH_4 .

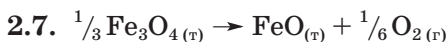
Какой знак (положительный или отрицательный) имеет каждая из указанных величин?

2.6. Рассчитайте энергию связи C—H в молекуле CH_4 , если известны следующие данные:

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_{4(г)}) = -74,9 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta_{\text{ат}} H_{298}^\circ(\text{C}_{(г)}) = 714,8 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{дисс}} H_{298}^\circ(\text{H}_{2(г)}) = 431,6 \text{ кДж/моль}.$$

Как взаимосвязаны между собой энергия связи $E_{\text{C—H}}$ и энтальпия реакции $\Delta_r H_{298}^\circ(\text{CH}_{4(г)} \rightarrow \text{C}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)})$?



Рассчитайте стандартную энтальпию приведенной реакции, если

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_{4(т)}) = -1117,1 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = -241,8 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ(\text{Fe}_{(т)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightarrow \text{FeO}_{(т)} + \text{H}_{2(г)}) = -23,0 \text{ кДж}.$$

2.8. Сколько теплоты выделится при сгорании 100 мл (н. у.) фосфина $\text{PH}_{3(г)}$ до $\text{P}_4\text{O}_{10(г)}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$? При расчетах используйте следующие данные:

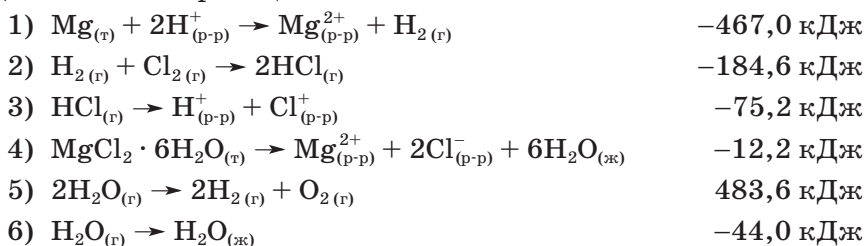
$$\Delta_{\text{дисс}} H_{298}^\circ(\text{H}_{2(г)}) = 432,0 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta_{\text{субл}} H_{298}^\circ(\text{P}_{(т)}) = 314,6 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{P}_4\text{O}_{10(г)}) = -2984,0 \text{ кДж/моль}, \quad E_{\text{P—H}} = 319,0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = -285,8 \text{ кДж/моль}.$$

Какие процессы называют экзотермическими и эндотермическими?

2.9. Определите значение $\Delta_f H(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, используя $\Delta_r H$ приведенных ниже реакций.



2.10. При сгорании 5 л (н. у.) моносилана $\text{SiH}_4_{(г)}$ до $\text{SiO}_2_{(т)}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ выделяется 338,0 кДж теплоты. Оцените среднюю энергию связи Si—H в силане, если известны следующие данные:

$$\begin{array}{l} \Delta_{\text{дисс}} H_{298}^\circ(\text{H}_{2(г)}) = 432,0 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta_{\text{ат}} H_{298}^\circ(\text{Si}_{(т)}) = 445,2 \text{ кДж/моль}, \\ \Delta_f H_{298}^\circ(\text{SiO}_2_{(т)}) = -908,3 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = -285,8 \text{ кДж/моль}. \end{array}$$

2.11. Определите $\Delta_r H_{298}^\circ$ реакции горения 2 л (н. у.) сероводорода $\text{H}_2\text{S}_{(г)}$ до $\text{SO}_2_{(г)}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$. При расчетах используйте следующие данные: $E_{\text{S—H}} = 363,1 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_{\text{дисс}} H_{298}^\circ(\text{H}_{2(г)}) = 432,0 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_{\text{ат}} H_{298}^\circ(\text{S}_{(\text{ромб.})}) = 273,0 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{SO}_2_{(г)}) = -296,9 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = -285,8 \text{ кДж/моль}$.



Определите значение $\Delta_r H_{298}^\circ$ приведенной реакции, если при растворении 13,3 г $\text{NaOH}_{(т)}$ в бесконечно большом количестве воды выделяется 14,9 кДж теплоты ($p = \text{const}$). При расчете используйте данные таблицы:

| | $\text{NaH}_{(т)}$ | $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ | $\text{NaOH}_{(т)}$ |
|-------------------------------------|--------------------|----------------------------|---------------------|
| $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль | -56,4 | -285,8 | -456,6 |



Определите энтальпию реакции, если известны следующие данные: $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CaO}_{(т)}) = -635,5 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2_{(г)}) = -393,5 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CaCO}_3_{(т)}) = -1206,9 \text{ кДж/моль}$.

Как изменится $\Delta_r H_T^\circ$ данной реакции, если процесс провести при 400 К, 600 К? Ответ подтвердите расчетом, используя данные таблицы:

| | $T = 298 \text{ К}$ | $T = 400 \text{ К}$ | $T = 600 \text{ К}$ |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|
| $c_p(\text{CaO}_{(т)})$, Дж/(моль · К) | 44,22 | 46,98 | 50,72 |
| $c_p(\text{CaCO}_3_{(т)})$, Дж/(моль · К) | 85,76 | 96,98 | 109,86 |
| $c_p(\text{CO}_2_{(г)})$, Дж/(моль · К) | 38,40 | 41,32 | 47,33 |

3. Второй закон термодинамики

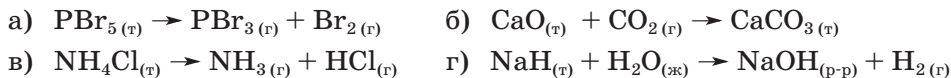
План семинара

- Общие понятия: энтропия как мера беспорядка; связь энтропии с законами микромира.
- Второй закон термодинамики. Критерий самопроизвольного протекания процесса.
- Изменение энтропии при обратимом процессе. Условие самопроизвольного протекания процесса в изолированной системе.
- Абсолютное значение энтропии. Расчеты изменения энтропии с температурой.
- Понятия энергии Гиббса и энергии Гельмгольца. Определение направления самопроизвольного протекания процесса.
- Зависимость $\Delta_r G^\circ$ от температуры. Диаграмма Эллингема.

Вопросы и задачи

3.1. Рассчитайте изменение энтропии при плавлении и кипении серы, если известны следующие данные: $\Delta_{\text{пл}} H_T^\circ = 1,59$ кДж/моль при $T_{\text{пл}} = 386$ К, $\Delta_{\text{исп}} H_T^\circ = 9,21$ кДж/моль при $T_{\text{кип}} = 718$ К. Как объяснить тот факт, что при плавлении вещества изменение энтропии меньше, чем при испарении? Нарисуйте (схематически) зависимость S от T в интервале температур 0–750 К.

3.2. Не проводя вычислений, предположите, как изменится энтропия в результате протекания следующих реакций:



3.3. Переохлажденная вода замерзла при температуре -3°C . Представьте этот необратимый процесс как последовательность обратимых процессов. Рассчитайте изменение энтропии замерзания переохлажденной воды при -3°C в количестве 1 моль, если известны следующие данные:

$$\Delta_{\text{пл}} H_{273}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ т. е. льда}) = 6,01 \text{ кДж/моль};$$

$$c_p(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = 75,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; \quad c_p(\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}) = 34,7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Объясните, почему этот процесс протекает самопроизвольно.

3.4. Будет ли в стандартных условиях при $T = 298$ К наблюдаться разложение оксида меди(+2) до оксида меди(+1)? Рассчитайте температуру, при которой такая реакция проходит самопроизвольно. Считайте, что функции $\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S_T^\circ$ не зависят от температуры. При расчетах используйте следующие данные:

| | $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{т})}$ | $\text{CuO}_{(\text{т})}$ | $\text{O}_{2(\text{г})}$ |
|-------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль | -173,2 | -162,0 | 0 |
| S_{298}° , Дж/(моль · К) | 92,9 | 42,6 | 205,0 |

3.5. На основании диаграммы Эллингема для стандартных условий, на которой энергия Гиббса $\Delta_r G^\circ$ приведена в расчете на 1 моль кислорода (рис. 3.1), дайте ответы на приведенные ниже вопросы.

- Возможно ли восстановление оксида титана углеродом при 1000°C ?
- Возможно ли восстановление оксида кремния магнием при 500°C ?
- Выше какой температуры возможно восстановление оксида цинка углеродом?
- Выше какой температуры возможно термическое разложение оксида ртути?

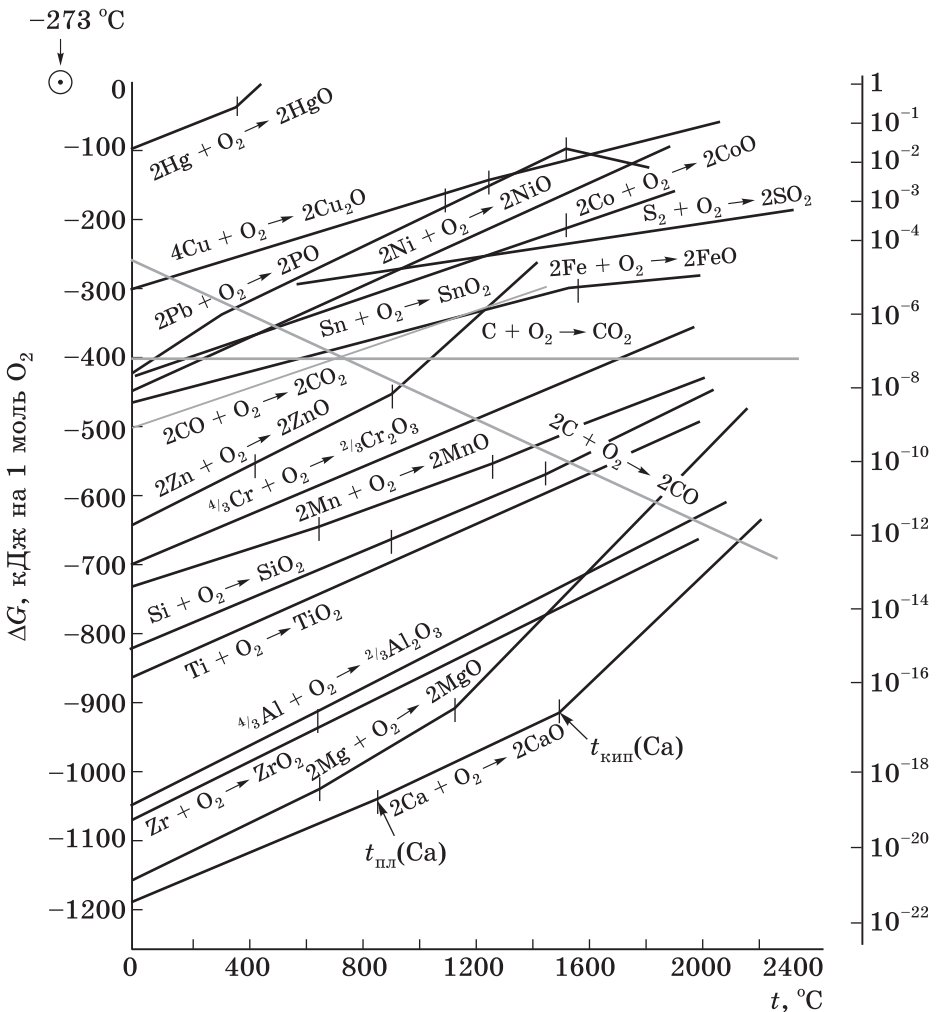


Рис. 3.1. Диаграмма Эллингема для свободной энергии образования оксидов



Рассчитайте $\Delta_r G_{298}^\circ$ этой реакции и определите температуру, при которой $\Delta_r G_T^\circ = 0$. Считать, что $\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S_T^\circ$ не зависят от температуры. При расчете используйте следующие данные:

| | $\text{NO}_{2(\text{r})}$ | $\text{NO}_{(\text{r})}$ | $\text{O}_{2(\text{r})}$ |
|-------------------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль | 33,0 | 90,3 | 0 |
| S_{298}° , Дж/(моль · К) | 240,2 | 210,6 | 205,0 |

Какой вывод можно сделать о самопроизвольности протекания этой реакции на основании проведенных расчетов?



Для реакции диссоциации воды рассчитайте $\Delta_r G$, если известно:

$$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -237,23, \quad \Delta_f G_{298}^\circ(\text{H}^+_{(\text{p-p})}) = 0,$$

$$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{OH}^-_{(\text{p-p})}) = -157,45 \text{ кДж/моль.}$$

3.8. Используя данные задачи 2.7, определите, возможно ли термодинамически восстановление Fe_3O_4 водородом до FeO при $T = 800 \text{ К}$ в стандартных условиях? Ответ подтвердите расчетом $\Delta_r G_T^\circ$. Считать, что $\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S_T^\circ$ не зависят от температуры. При расчете используйте данные, приведенные в таблице:

| | $\text{FeO}_{(\text{r})}$ | $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{r})}$ | $\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ | $\text{H}_{2(\text{r})}$ |
|---------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| S_{298}° , Дж/(моль · К) | 60,8 | 146,2 | 188,7 | 130,5 |

3.9. Рассчитайте значения температуры кипения спирта и воды в стандартных условиях, используя приведенные ниже данные. Считать, что $\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S_T^\circ$ не зависят от температуры.

| | $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ | $\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{r})}$ |
|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|--|
| $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль | -285,8 | -241,8 | -277,6 | -235,4 |
| S_{298}° , Дж/(моль · К) | 70,1 | 188,7 | 161,0 | 282,0 |

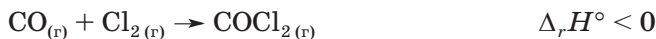
4. Химическое равновесие

План семинара

- Химический потенциал как мольная энергия Гиббса. Стандартный химический потенциал. Зависимость значения химического потенциала от реальных условий состояния системы.
- Равновесие и химические потенциалы. Уравнение изотермы химической реакции.
- Константа равновесия химической реакции. Взаимосвязь константы равновесия с термодинамическими функциями. Принцип Ле Шателье.
- Расчет констант равновесия.
- Способ определения $\Delta_r H_T^\circ$ по графику зависимости $\ln K$ от обратной температуры.
- Константа равновесия и степень превращения реагирующих веществ.

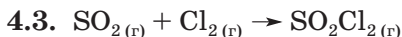
Вопросы и задачи

4.1. Для приведенных ниже реакций напишите выражения для констант равновесия. Предположите, как изменится относительное количество исходных веществ в равновесии, если увеличить температуру (а); увеличить давление (б)?



4.2. Какой из оксидов — Fe_2O_3 или Fe_3O_4 — будет образовываться при окислении железа смесью аргона и кислорода при следующих условиях: $p(\text{O}_2) = 10^{-5}$ атм, $p_{\text{общ}} = 1$ атм, $T = 1300$ К? Ответ подтвердите расчетом $\Delta_r G_T$. Считать, что $\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S_T^\circ$ не зависят от температуры. При расчете используйте также данные таблицы:

| | $\text{O}_{2(г)}$ | $\text{Fe}_3\text{O}_{4(г)}$ | $\text{Fe}_2\text{O}_{3(г)}$ | $\text{Fe}_{(г)}$ |
|-------------------------------------|-------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|
| $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль | 0 | -1117,1 | -822,2 | 0 |
| S_{298}° , Дж/(моль · К) | 205,0 | 146,2 | 87,4 | 27,2 |



Определите среднее значение $\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S$ приведенной реакции, если степень термической диссоциации сульфурилхлорида при 110°C и общем давлении 1 атм равна 0,85, а при 138°C и том же давлении — 0,94.

4.4.

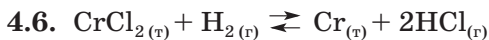
- а) Рассчитайте давление кислорода в равновесной системе $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ при температуре 800°C . При расчетах используйте данные, приведенные в таблице.
- б) В ампулу поместили смесь оксидов меди Cu_2O и CuO и оксид марганца MnO таким образом, что смесь оксидов меди и оксид марганца не соприкасаются. Ампулу вакуумировали, отпаяли и нагрели до 800°C . Будет ли в данных условиях оксид марганца MnO окисляться до Mn_3O_4 ? Ответ подтвердите расчетом $\Delta_r G_T$. Считать, что $\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S_T^\circ$ не зависят от температуры.

| | $\text{Cu}_2\text{O}_{(r)}$ | $\text{CuO}_{(r)}$ | $\text{O}_{2(r)}$ | $\text{MnO}_{(r)}$ | $\text{Mn}_3\text{O}_{4(r)}$ |
|-------------------------------------|-----------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|------------------------------|
| $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль | -173,2 | -162,0 | 0 | -385,1 | -1387,6 |
| S_{298}° , Дж/(моль · К) | 92,9 | 42,6 | 205,0 | 61,5 | 154,8 |



Определите знак $\Delta_r H_{298}^\circ$ (а) и $\Delta_r S_{298}^\circ$ (б) реакций (1) и (2), не проводя расчетов; сравните по модулю эти величины. Чем можно объяснить различия в значениях этих величин в двух реакциях?

Для обеих реакций схематически изобразите на одном графике зависимость $\Delta_r G^\circ$ от температуры. В какую сторону сместится равновесие реакций (1) и (2) при повышении температуры? Аргументируйте ответ. Считать, что $\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S_T^\circ$ не зависят от температуры.



При температуре 1100 K и общем давлении $121\,590\text{ Па}$ в данной реакционной системе не происходит изменений, если газовая смесь содержит $41,28\text{ масс. \% H}_2$ и $58,72\text{ масс. \% HCl}$.

- а) Рассчитайте $K_{\text{равн}}$ и $\Delta_r G_T^\circ$ при температуре 1100 K .
- б) Объясните изменение энтальпии и энтропии в ходе реакции.
- в) Изобразите схематически зависимость $\Delta_r G^\circ$ от температуры.

4.7. При нагревании ICl_3 протекает реакция:

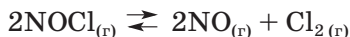


- а) Определите температуру, при которой данная система находится в равновесии, если общее давление в системе составляет $1,2\text{ атм}$.
- б) Каким будет парциальное давление хлора в равновесной газовой смеси при данных условиях?

- в) Будет ли данная система находиться в равновесии при следующих условиях: $T = 300 \text{ К}$ и $p_{\text{общ}} = 1,3 \text{ атм}$? Ответ подтвердите расчетом $\Delta_r G_T$, используя данные, приведенные в таблице. Считать, что $\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S_T^\circ$ не зависят от температуры.

| | $\text{ICl}_{3(\text{r})}$ | $\text{ICl}_{(\text{r})}$ | $\text{Cl}_{2(\text{r})}$ |
|-------------------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль | -88,3 | 17,4 | 0 |
| S_{298}° , Дж/(моль · К) | 167,2 | 247,4 | 223,0 |

4.8. При нагревании NOCl протекает реакция:



При температуре 450 К и давлении $0,5 \text{ атм}$ степень диссоциации составляет $0,53$, а при нагревании до 550 К и давлении $0,5 \text{ атм}$ — $0,78$.

- Рассчитайте равновесное давление пара Cl_2 при температуре 550 К и общем давлении $0,5 \text{ атм}$.
- Определите среднее значение $\Delta_r H_T^\circ$ в интервале температур $450\text{--}550 \text{ К}$.
- Как изменится степень диссоциации при увеличении общего давления в системе?

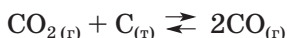
4.9. При взаимодействии $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{r})}$ и $\text{CO}_{(\text{r})}$ при температуре 827°C и общем давлении $101\,325 \text{ Па}$ в системе устанавливается равновесие:



Содержание CO_2 в равновесной газовой смеси составляет 87 об. \% . При понижении температуры в системе увеличивается содержание CO .

- Определите $K_{\text{равн}}$ и $\Delta_r G^\circ$ для данной реакции при температуре 827°C .
- Предположите, как будут изменяться (увеличиваться или уменьшаться) в ходе этой реакции энтропия и энтальпия.
- Изобразите схематически зависимость $\Delta_r G_T^\circ$ от температуры. Считать, что $\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S_T^\circ$ не зависят от температуры.

4.10. В закрытом сосуде протекает реакция:



При температуре 800 К и общем давлении $1,1 \text{ атм}$ в системе установилось равновесие, после чего равновесную смесь газов пропустили при той же температуре над оксидом железа FeO . Определите, будет ли происходить в указанных условиях восстановление оксида железа по реакции $\text{FeO}_{(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$.

При расчетах используйте данные таблицы (считать, что $\Delta_f H_T^\circ$ и $\Delta_f S_T^\circ$ не зависят от температуры):

| | $\text{FeO}_{(r)}$ | $\text{Fe}_{(r)}$ | $\text{CO}_{2(r)}$ | $\text{CO}_{(r)}$ | $\text{C}_{(r)}$ |
|-------------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|------------------|
| $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль | -264,8 | 0 | -393,5 | -110,5 | 0 |
| S_{298}° , Дж/(моль · К) | 60,7 | 27,1 | 213,7 | 197,6 | 5,7 |

4.11. Определите температуру кипения воды и брома при давлении 0,8 атм, используя данные приведенной ниже таблицы. Считайте, что $\Delta_f H_T^\circ$ и $\Delta_f S_T^\circ$ не зависят от температуры. Как изменятся температуры кипения, если давление увеличится на 0,4 атм?

| | $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ | $\text{H}_2\text{O}_{(r)}$ | $\text{Br}_{2(ж)}$ | $\text{Br}_{2(r)}$ | $\text{C}_{(r)}$ |
|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------|--------------------|------------------|
| $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль | -285,8 | -241,8 | 0 | 30,9 | 0 |
| S_{298}° , Дж/(моль · К) | 70,1 | 188,7 | 152,2 | 245,5 | 5,7 |

[. . .]