

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.

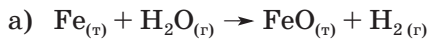
2. Первый закон термодинамики

План семинара

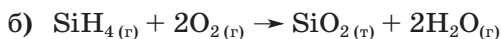
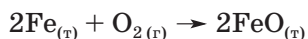
- Основные понятия: система (открытая, закрытая, изолированная); состояние системы — функции состояния, интенсивные и экстенсивные параметры состояния); процессы (равновесные и неравновесные, обратимые и необратимые).
- Первый закон термодинамики. Работа, теплота, внутренняя энергия, энтальпия.
- Тепловой 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?



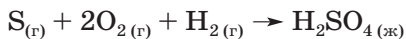
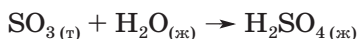
Известны $\Delta_r H_{298}^\circ$ следующих процессов:



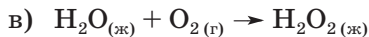
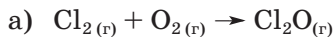
Известны $\Delta_r H_{298}^\circ$ следующих процессов:

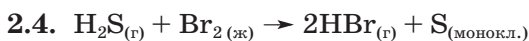


2.2. Изменение энтальпии какой приведенной ниже реакции называется энтальпией образования серной кислоты?



2.3. Среди следующих реакций выберите те, энтальпия которых соответствует $\Delta_r H$ 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 .

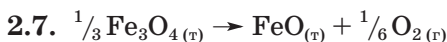
Какой знак (положительный или отрицательный) имеет каждая из указанных величин?

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:

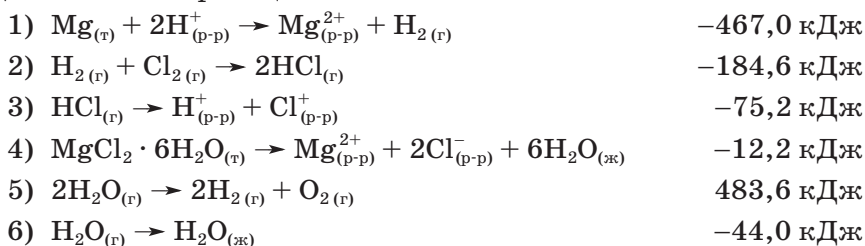
$$\Delta_{\text{дисс}} H_{298}^\circ(\text{H}_{2(г)}) = 432,0 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta_{\text{субл}} H_{298}^\circ(\text{P}_{(т)}) = 314,6 \text{ кДж/моль},$$

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

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

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

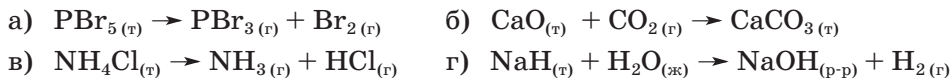
План семинара

- 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?

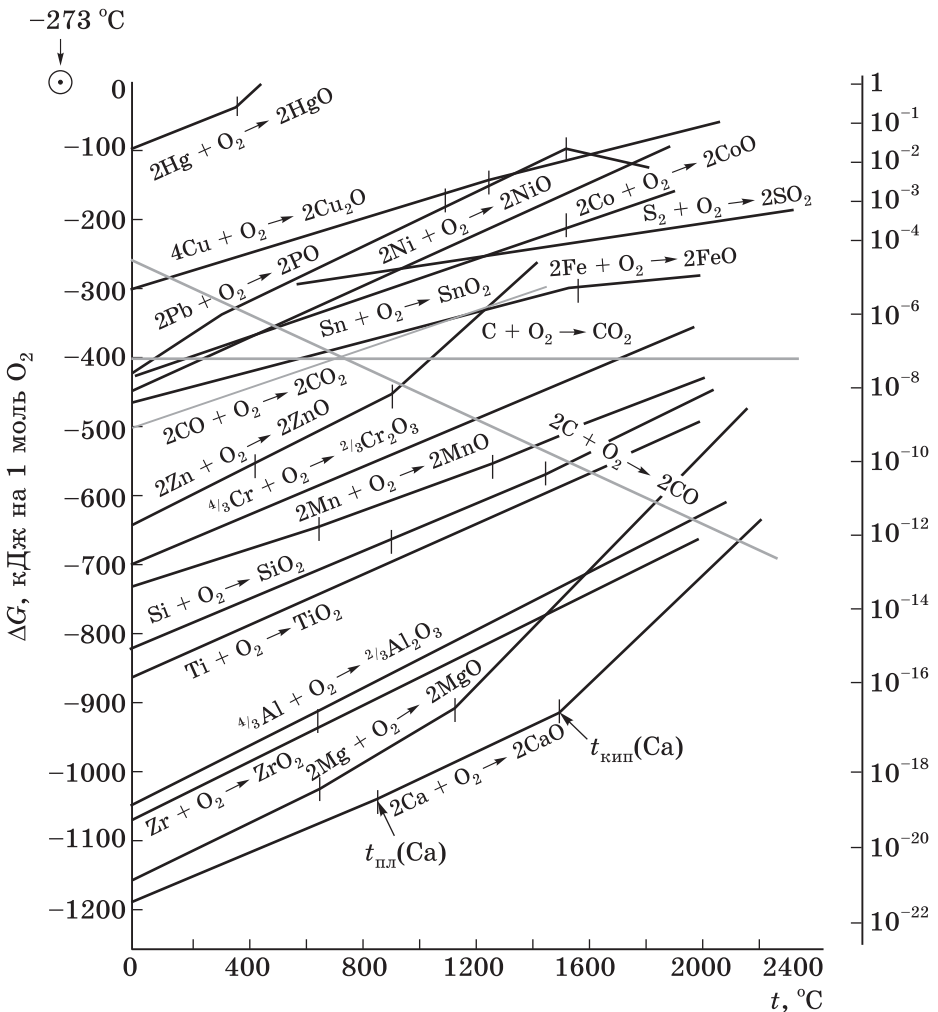


Рис. 3.1. Диаграмма Эллингема для свободной энергии образования оксидов



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

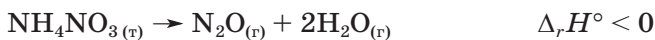
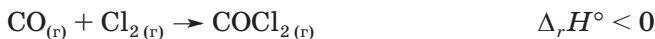
4. Химическое равновесие

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.

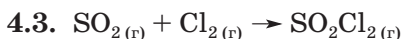
Вопросы и задачи

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:

	$\text{O}_{2(r)}$	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(r)}$	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(r)}$	$\text{Fe}_{(r)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, 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.

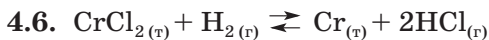
- а) Рассчитайте давление кислорода в равновесной системе $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ при температуре 800°C . При расчетах используйте данные, приведенные в таблице.
- б) В ампулу поместили смесь оксидов меди Cu_2O и CuO и оксид марганца MnO таким образом, что смесь оксидов меди и оксид марганца 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?

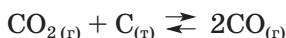
4.9. При взаимодействии $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{r})}$ и $\text{CO}_{(\text{r})}$ при температуре 827°C и общем давлении $101\,325 \text{ Па}$ в системе устанавливается равновесие:



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

[. . .]