

Е. И. АРДАШНИКОВА, Г. Н. МАЗО, М. Е. ТАММ

# СБОРНИК ЗАДАЧ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Под редакцией академика Ю. Д. ТРЕТЬЯКОВА

*Допущено*

*Учебно-методическим объединением по классическому университетскому  
образованию в качестве учебного пособия для студентов,  
обучающихся по специальности 020101.65 «Химия»*



Москва

Издательский центр «Академия»

2008

УДК 546(075.8)  
ББК 24.1я73  
А799

Авторы:

*Е. И. Ардашникова* (гл. 5—13, 21), *Г. Н. Мазо* (гл. 14—21),  
*М. Е. Тамм* (гл. 1—4, 21)

Рецензенты:

чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, профессор *А. Б. Ярославцев*;  
декан химико-биологического факультета Московского городского  
педагогического университета, д-р хим. наук, профессор *В. Ю. Котов*

**Ардашникова Е. И.**

**А799** Сборник задач по неорганической химии : учеб. пособие  
для студ. высш. учеб. заведений / Е. И. Ардашникова, Г. Н. Ма-  
зо, М. Е. Тамм ; под ред. Ю. Д. Третьякова. — М. : Издатель-  
ский центр «Академия», 2008. — 208 с.

ISBN 978-5-7695-3879-7

Предложены вопросы и задачи различной степени сложности по ос-  
новным разделам курса неорганической химии. Приведены варианты кон-  
трольных и экзаменационных работ, даны решения.

Сборник задач составляет учебно-методический комплект с трехтом-  
ным учебником «Неорганическая химия», «Практикумом по неоргани-  
ческой химии» и пособием «Демонстрационные опыты по неорганиче-  
ской химии».

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по химиче-  
ским специальностям.

УДК 546(075.8)  
ББК 24.1я73

*Оригинал-макет данного издания является собственностью  
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом  
без согласия правообладателя запрещается*

© Ардашникова Е. И., Мазо Г. Н., Тамм М. Е., 2008  
© Образовательно-издательский центр «Академия», 2008  
© Оформление. Издательский центр «Академия», 2008

ISBN 978-5-7695-3879-7

# ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                     |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Предисловие .....                                                                   | 3          |
| Список обозначений .....                                                            | 4          |
| <b>Глава 1. Начала химической термодинамики .....</b>                               | <b>5</b>   |
| 1.1. Энергетика химических и фазовых превращений .....                              | 5          |
| 1.2. Направление процессов в физико-химических<br>системах .....                    | 9          |
| 1.3. Фазовые равновесия и фазовые диаграммы .....                                   | 16         |
| 1.4. Равновесия в окислительно-восстановительных<br>реакциях .....                  | 22         |
| 1.5. Равновесия в растворах .....                                                   | 28         |
| <b>Глава 2. Основы химической кинетики и механизмы химических<br/>реакций .....</b> | <b>34</b>  |
| <b>Глава 3. Строение атома и Периодический закон Д. И. Менделеева .....</b>         | <b>37</b>  |
| <b>Глава 4. Химическая связь и строение вещества .....</b>                          | <b>39</b>  |
| 4.1. Химическая связь .....                                                         | 39         |
| 4.2. Основные представления о строении твердого тела .....                          | 42         |
| 4.3. Комплексные соединения .....                                                   | 44         |
| <b>Глава 5. Водород .....</b>                                                       | <b>48</b>  |
| <b>Глава 6. Химия элементов 1-й группы .....</b>                                    | <b>51</b>  |
| <b>Глава 7. Химия элементов 2-й группы .....</b>                                    | <b>57</b>  |
| <b>Глава 8. Химия элементов 13-й группы .....</b>                                   | <b>64</b>  |
| <b>Глава 9. Химия элементов 14-й группы .....</b>                                   | <b>70</b>  |
| <b>Глава 10. Химия элементов 15-й группы .....</b>                                  | <b>78</b>  |
| <b>Глава 11. Химия элементов 16-й группы .....</b>                                  | <b>87</b>  |
| <b>Глава 12. Химия элементов 17-й группы .....</b>                                  | <b>96</b>  |
| <b>Глава 13. Химия элементов 18-й группы .....</b>                                  | <b>106</b> |
| <b>Глава 14. Химия элементов 4-й группы .....</b>                                   | <b>108</b> |
| <b>Глава 15. Химия элементов 5-й группы .....</b>                                   | <b>115</b> |
| <b>Глава 16. Химия элементов 6-й группы .....</b>                                   | <b>119</b> |
| <b>Глава 17. Химия элементов 7-й группы .....</b>                                   | <b>125</b> |
| <b>Глава 18. Химия элементов 8-й –10-й групп .....</b>                              | <b>132</b> |
| <b>Глава 19. Химия элементов 11-й группы .....</b>                                  | <b>141</b> |
| <b>Глава 20. Химия элементов 12-й группы .....</b>                                  | <b>146</b> |
| <b>Глава 21. Химия элементов 3-й группы. Лантаноиды. Actиноиды .....</b>            | <b>150</b> |
| <b>Ответы .....</b>                                                                 | <b>154</b> |

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| Контрольные работы .....            | 158 |
| Решения контрольных работ .....     | 167 |
| Экзаменационные работы .....        | 183 |
| Решения экзаменационных работ ..... | 188 |
| План семинарских занятий .....      | 196 |
| Список литературы .....             | 206 |

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник задач является составным элементом учебно-методического комплекта, включающего трехтомный учебник «Неорганическая химия», «Практикум по неорганической химии» и пособие «Демонстрационные опыты по неорганической химии» под редакцией Ю. Д. Третьякова.

Предлагаемое учебное пособие обобщает многолетний опыт преподавания неорганической химии на химическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. Сборник включает вопросы и задачи по общей и неорганической химии различной степени сложности, расположенные в соответствии со структурой учебника. Задания подобраны так, чтобы как можно более полно отразить богатство форм и многообразие свойств элементов и их соединений. Материал сборника соответствует стандартам образовательной программы для классических университетов по специальности «Химия».

Для решения некоторых задач необходимо воспользоваться термодинамическими данными, приведенными в справочной литературе, например в книге Дж. Эмсли «Элементы» (М.: Мир, 1993), справочнике «Свойства неорганических соединений» под редакцией В. А. Рабиновича (Л.: Химия, 1983).

В помощь студентам приведены варианты контрольных и экзаменационных работ с решениями, планы семинарских занятий по курсу неорганической химии, который преподается на первом курсе химического факультета МГУ им. В. М. Ломоносова. Даны ответы на расчетные задачи.

Авторы благодарят коллектив кафедры неорганической химии и особенно профессора А. В. Шевелькова, доцента М. Г. Розову и доцента В. И. Путляева за помощь при подготовке учебного пособия.

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- $A_e$  — сродство к электрону  
 $a$  — активность  
 $C$  — концентрация  
 $c$  — теплоемкость  
 $E_r^\circ$  — стандартный электродный потенциал реакции  
 $G$  — энергия Гиббса  
 $I$  — потенциал ионизации  
 $K_a$  — константа кислотной диссоциации  
 $K_b$  — константа основной диссоциации  
 $K_r$  — константа гидролиза  
 $K_p$  — константа равновесия  
 $K_{уст}$  — константа устойчивости комплекса  
 $p$  — давление  
 $R, r$  — радиус  
 $S$  — энтропия  
 $T, t$  — температура  
 $T_{кип}$  — температура кипения  
 $T_{исп}$  — температура испарения  
 $U_{кр}$  — энергия кристаллической решетки  
 $\Delta_f H^\circ$  — стандартная энтальпия образования  
 $\Delta_r H^\circ$  — стандартная энтальпия реакции  
 $\Delta H_{ат}$  — энтальпия атомизации  
 $\Delta H_{гидр}$  — энтальпия гидратации  
 $\Delta H_{дис}$  — энтальпия диссоциации  
 $\Delta H_{ион}$  — энтальпия ионизации  
 $\Delta H_{исп}$  — энтальпия испарения  
 $\Delta H_{пл}$  — энтальпия плавления  
 $\Delta_r G$  — изменение энергии Гиббса реакции  
 $\Delta_r S$  — изменение энтропии реакции  
 $\Delta U$  — изменение внутренней энергии  
 $\alpha$  — степень диссоциации  
 $\mu_{эф}$  — эффективный магнитный момент  
ПР — произведение растворимости  
(безв.) — безводное состояние  
(г.) — газообразное состояние  
(ж.) — жидкое состояние  
(изб.) — избыток  
(конц.) — концентрированный раствор  
(кр.) — кристаллическое состояние  
(нед.) — недостаток  
(р.) — состояние в растворе  
(разб.) — разбавленный раствор

## НАЧАЛА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

### 1.1. Энергетика химических и фазовых превращений

**1.1.** Охарактеризуйте, что является предметом изучения химической термодинамики?

**1.2.** Какие вопросы помогает решить исследователю химическая термодинамика?

**1.3.** Приведите пример системы: а) открытой; б) закрытой; в) изолированной.

**1.4.** Объясните, почему нельзя определить абсолютную величину внутренней энергии системы?

**1.5.** Опишите, какие изменения произойдут в системе, представляющей собой замкнутый стеклянный сосуд с невесомым поршнем, в котором находятся кристаллы хлорида аммония, если его нагреть до температуры выше температуры разложения  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Напишите для этого случая выражение первого закона термодинамики.

**1.6.** Каково изменение внутренней энергии системы, описанной в задании 1.5, если сосуд сначала нагреть, а потом охладить до исходной температуры?

**1.7.** Сформулируйте закон Гесса. Какие ограничения накладывают на понятие «тепловой эффект реакции»? Дайте объяснения, используя первый закон термодинамики.

**1.8.** Какие условия в термодинамике называют стандартными? Можно ли сказать, что изменение энтальпии, найденное при давлении 1 атм и температуре 400 К, относится к стандартным условиям?

**1.9.** Охарактеризуйте понятие «энтальпия образования» на примере бромида фосфора(III). Как изменится значение энтальпии образования, если в качестве «точки отсчета» вместо простых веществ принять атомы? Изменится ли значение стандартной энтальпии реакции, если в качестве «точки отсчета» вместо простых веществ принять атомы? Проиллюстрируйте свой ответ расчетами для реакции бромида фосфора(III) с избытком брома.

**1.10.** Как экспериментально определить стандартную энтальпию образования оксидов хлора? Учтите, что оксиды хлора нельзя получить прямым взаимодействием простых веществ.

**1.11.** Изменение энтальпии какого процесса называют энергией кристаллической решетки? Какие данные необходимы для расчета энергии кристаллической решетки по циклу Борна — Габера? Проиллюстрируйте ваше утверждение на примере расчета энергии кристаллической решетки хлорида кальция; нарисуйте энтальпийную диаграмму.

**1.12.** Дайте определение понятия «теплоемкость». Проанализируйте приведенные данные для молярной теплоемкости при постоянном давлении ( $c_p$ ) и постоянном объеме ( $c_V$ ) для некоторых газов:

| Вещество                              | $c_p$ , Дж/(моль · К) | $c_V$ , Дж/(моль · К) |
|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Аргон Ar(г.)                          | 20,79                 | 12,47                 |
| Кислород O <sub>2</sub> (г.)          | 29,36                 | 20,95                 |
| Азот N <sub>2</sub> (г.)              | 29,12                 | 20,74                 |
| Водород H <sub>2</sub> (г.)           | 28,82                 | 20,44                 |
| Диоксид углерода CO <sub>2</sub> (г.) | 37,11                 | 28,46                 |

Объясните, почему для молекул водорода, азота, кислорода и аргона разности ( $c_p - c_V$ ) практически одинаковы, но отличаются от данных для молекулы углекислого газа. Докажите, что для идеальных газов выполняется соотношение  $c_p - c_V = R$ . Как вы думаете, отличаются ли значения  $c_p$  и  $c_V$  для твердых веществ; приведите объяснения.

**1.13.** Рассчитайте стандартную энтальпию образования  $\Delta_f H_{298}^\circ$  гидроксида кальция Ca(OH)<sub>2</sub>, используя следующие данные:

| Реакция                                                                                                   | $\Delta_r H_{298}^\circ$ , кДж |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г.) + 5O <sub>2</sub> (г.) = 3CO <sub>2</sub> (г.) + 4H <sub>2</sub> O(ж.) | -2 218,7                       |
| 2C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г.) + 7O <sub>2</sub> (г.) = 6CO(г.) + 8H <sub>2</sub> O(ж.)              | -2 739,4                       |
| 2CO(г.) + Ca(OH) <sub>2</sub> (тв.) = Ca(HCOO) <sub>2</sub> (тв.)                                         | -178,7                         |
| C(тв.) + O <sub>2</sub> (г.) = CO <sub>2</sub> (г.)                                                       | -393,5                         |
| Ca(HCOO) <sub>2</sub> (тв.) = Ca(тв.) + CO <sub>2</sub> (г.) + CO(г.) + H <sub>2</sub> O(ж.)              | 595,8                          |
| Ca(тв.) + 2H <sub>2</sub> O(ж.) = Ca(OH) <sub>2</sub> (тв.) + H <sub>2</sub> (г.)                         | -414,6                         |

**1.14.** Рассчитайте стандартную энтальпию образования  $\Delta_f H_{298}^\circ$  тионилхлорида SOCl<sub>2</sub>(ж.), используя следующие данные:



| Реакция                                                                                                   | $\Delta_r H_{298}^\circ$ , кДж |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| $2\text{P(тв.)} + 3\text{Cl}_2(\text{г.}) = 2\text{PCl}_3(\text{ж.})$                                     | -642,0                         |
| $\text{PCl}_3(\text{ж.}) + \text{Cl}_2(\text{г.}) = \text{PCl}_5(\text{тв.})$                             | -125,0                         |
| $6\text{PCl}_5(\text{тв.}) + \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{тв.}) = 10\text{POCl}_3(\text{ж.})$            | -308,0                         |
| $4\text{P(тв.)} + 5\text{O}_2(\text{г.}) = \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{тв.})$                           | -2 988,0                       |
| $\text{S(тв.)} + \text{O}_2(\text{г.}) = \text{SO}_2(\text{г.})$                                          | -296,9                         |
| $\text{PCl}_5(\text{тв.}) + \text{SO}_2(\text{г.}) = \text{POCl}_3(\text{ж.}) + \text{SOCl}_2(\text{ж.})$ | -101,1                         |

**1.15.** Рассчитайте стандартную энтальпию образования  $\Delta_f H_{298}^\circ$  гептагидрата сульфата магния  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O(тв.)}$ , используя следующие данные:

| Реакция                                                                                                                            | $\Delta_r H_{298}^\circ$ , кДж |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| $\text{Mg(тв.)} + 2\text{H}^+(\text{р.}) = \text{Mg}^{2+}(\text{р.}) + \text{H}_2(\text{г.})$                                      | -467,0                         |
| $\text{H}_2(\text{г.}) + \text{S(тв.)} + 2\text{O}_2(\text{г.}) = 2\text{H}^+(\text{р.}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р.})$            | -909,3                         |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O(тв.)} = \text{Mg}^{2+}(\text{р.}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р.}) + 7\text{H}_2\text{O(ж.)}$ | -1,6                           |
| $2\text{H}_2\text{O(г.)} = 2\text{H}_2(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.})$                                                         | 483,6                          |
| $\text{H}_2\text{O(г.)} = \text{H}_2\text{O(ж.)}$                                                                                  | -44,0                          |

**1.16.** Рассчитайте стандартную энтальпию образования  $\Delta_f H_{298}^\circ$  хлорэтана  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl(г.)}$ , используя следующие термодинамические данные:  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_4(\text{г.})) = -77,2$  кДж/моль; стандартная энтальпия атомизации  $\Delta_f H_{\text{ат.}, 298}^\circ(\text{C(тв.)}) = 714,8$  кДж/моль; энергия связи  $E(\text{C—C}) = 345,0$  кДж/моль;  $E(\text{Cl—Cl}) = 238,0$  кДж/моль;  $E(\text{H—H}) = 431,6$  кДж/моль;  $E(\text{C—Cl}) = 292,6$  кДж/моль.

**1.17.** Вычислите энергию кристаллической решетки оксида кальция  $\text{CaO}$ , если известно, что стандартная энтальпия реакции



составляет  $\Delta_r H_{298}^\circ = 240,9$  кДж.

При расчетах используйте следующие данные:

| Параметр                                       | Значение, кДж/моль | Параметр                                                            | Значение, кДж/моль |
|------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------|
| $\Delta H_{\text{ат.}, 298}^\circ(\text{O}_2)$ | 493,6              | $\Delta_f H_{\text{ат.}, 298}^\circ(\text{CO}_2(\text{г.}))$        | -393,5             |
| $\Delta H_{\text{ат.}, 298}^\circ(\text{Ca})$  | 178,0              | $\Delta_f H_{\text{ат.}, 298}^\circ(\text{НСНО(г.)})$               | -115,8             |
| $A_e(\text{O} \rightarrow \text{O}^{2-})$      | 710,0              | $\Delta_f H_{\text{ат.}, 298}^\circ(\text{Ca(COОН)}_2(\text{тв.}))$ | -1 385,3           |
| $I(\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+})$      | 1 735,2            |                                                                     |                    |

Определите изменение внутренней энергии  $\Delta U_{298}^\circ$  при полном разложении 65 г формиата кальция (используйте приближение идеальных газов).

**1.18.** Рассчитайте стандартную энтальпию образования  $\Delta_f H_{298}^\circ$  гексагидрата хлорида магния  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{тв.})$ , используя следующие данные:

| Реакция                                                                                                                                      | $\Delta_r H_{298}^\circ$ , кДж |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| $\text{Mg}(\text{тв.}) + 2\text{H}^+(\text{р.}) = \text{Mg}^{2+}(\text{р.}) + \text{H}_2(\text{г.})$                                         | -467,0                         |
| $\text{H}_2(\text{г.}) + \text{Cl}_2(\text{г.}) = 2\text{HCl}(\text{г.})$                                                                    | -184,6                         |
| $\text{HCl}(\text{г.}) = \text{H}^+(\text{р.}) + \text{Cl}^-(\text{р.})$                                                                     | -75,2                          |
| $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{тв.}) = \text{Mg}^{2+}(\text{р.}) + 2\text{Cl}^-(\text{р.}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ | -12,2                          |
| $2\text{H}_2\text{O}(\text{г.}) = 2\text{H}_2(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.})$                                                            | 483,6                          |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{г.}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$                                                                              | -44,0                          |

**1.19.** При сгорании 5 л (н. у.) моносилана  $\text{SiH}_4(\text{г.})$  с образованием  $\text{SiO}_2(\text{тв.})$  и  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$  выделяется 338,0 кДж теплоты. Оцените среднюю энергию связи Si—H в силане, используя следующие данные:

| Параметр                                                   | Значение, кДж/моль | Параметр                                                 | Значение, кДж/моль |
|------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------------------|--------------------|
| $\Delta H_{\text{дис}, 298}^\circ (\text{H}_2(\text{г.}))$ | 432,0              | $\Delta_f H_{298}^\circ (\text{SiO}_2(\text{тв.}))$      | -911,0             |
| $\Delta H_{\text{ат}, 298}^\circ (\text{Si}(\text{тв.}))$  | 445,2              | $\Delta_f H_{298}^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}))$ | -285,8             |

**1.20.** Рассчитайте количество теплоты, которая выделится при сгорании 2 л (н. у.) сероводорода  $\text{H}_2\text{S}(\text{г.})$  с образованием  $\text{SO}_2(\text{г.})$  и  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ . Используйте следующие данные:

| Параметр                                                   | Значение, кДж/моль | Параметр                                                 | Значение, кДж/моль |
|------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------------------|--------------------|
| $\Delta H_{\text{дис}, 298}^\circ (\text{H}_2(\text{г.}))$ | 432,0              | $\Delta_f H_{298}^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}))$ | -285,8             |
| $\Delta H_{\text{ат}, 298}^\circ (\text{S}(\text{тв.}))$   | 273,0              | $E(\text{S—H})$                                          | 363,1              |
| $\Delta_f H_{298}^\circ (\text{SO}_2(\text{г.}))$          | -296,9             |                                                          |                    |

**1.21.** Вычислите стандартную энтальпию образования газообразной воды. Используйте следующие данные:

| Реакция                                                                                                                                                        | $\Delta_r H_{298}^\circ$ , кДж |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| $\frac{3}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв.}) \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв.}) + \frac{1}{4}\text{O}_2(\text{г.})$                                | 112,9                          |
| $\text{Fe}(\text{тв.}) + \frac{4}{3}\text{H}_2\text{O}(\text{г.}) \rightarrow \frac{1}{3}\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв.}) + \frac{4}{3}\text{H}_2(\text{г.})$ | -51,0                          |

Известно также, что  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв.})) = -822,0$  кДж/моль.

**1.22.** Рассчитайте изменение энтальпии реакции разложения карбоната кальция при температуре 298 и 900 К. Каково относительное изменение значения  $\Delta_r H^\circ$  при таком увеличении температуры? Используйте следующие данные:

| Вещество                    | $\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль | $c_p$ , Дж/(моль · К) |
|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| $\text{CaCO}_3(\text{тв.})$ | -1 206,8                            | 83,47                 |
| $\text{CaO}(\text{тв.})$    | -635,1                              | 42,05                 |
| $\text{CO}_2(\text{г.})$    | -393,5                              | $26,74 + 0,0426 T$    |

## 1.2. Направление процессов в физико-химических системах

**1.23.** Каким образом согласно представлениям классической термодинамики энтропия связана с теплотой и температурой?

**1.24.** Напишите уравнение Больцмана для расчета энтропии. Почему это уравнение удобнее использовать в логарифмической форме?

**1.25.** Объясните, почему энтропия вещества в кристаллическом состоянии меньше энтропии того же вещества в газообразной форме? При объяснении используйте представления об уровнях колебательной, вращательной и поступательной энергии.

**1.26.** Как объяснить тот факт, что при плавлении энтропия вещества увеличивается меньше, чем при испарении?

**1.27.** Почему для энтропии в отличие от энтальпии возможно определение абсолютного значения?

**1.28.** Назовите, для каких термодинамических систем справедливо следующее утверждение: в результате самопроизвольных процессов происходит увеличение энтропии системы.

**1.29.** Объясните изменение энтропии при растворении в воде бромоводорода, бромида натрия и метанола, используя следующие данные:

| Вещество               | $S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль · К) |                      |
|------------------------|-----------------------------------|----------------------|
|                        | Стандартное состояние             | Состояние в растворе |
| HBr(г.)                | 198,6                             | 83,3                 |
| NaBr(тв.)              | 86,8                              | 142,2                |
| CH <sub>3</sub> OH(ж.) | 127,0                             | 132,3                |

**1.30.** Как изменяется энтропия при гидратации ионов металлов в растворе? Является ли стандартная энтропия иона в растворе абсолютной величиной? Как объяснить отрицательное значение энтропии, например, иона  $\text{Cr}^{3+}(\text{p.})$  —  $S_{298}^{\circ} = -215,48$  Дж/(моль · К)?

**1.31.** Предскажите, не проводя вычислений, как изменится энтропия в результате следующих процессов:

- $2\text{P}(\text{тв.}) + 3\text{Br}_2(\text{ж.}) = 2\text{PBr}_3(\text{ж.})$
- $\text{PBr}_3(\text{тв.}) = \text{PBr}_3(\text{г.}) + \text{Br}_2(\text{г.})$
- $\text{SO}_3(\text{ж.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) = 2\text{H}^+(\text{p.}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{p.})$
- $\text{NH}_3(\text{p.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) = \text{NH}_4^+(\text{p.}) + \text{OH}^-(\text{p.})$
- $\text{CaCO}_3(\text{тв.}) = \text{Ca}^{2+}(\text{p.}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{p.})$
- $2\text{Fe}(\text{тв.}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г.}) = \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 3\text{H}_2(\text{г.})$
- $\text{MoO}_3(\text{тв.}) + 3\text{H}_2(\text{г.}) = 3\text{H}_2\text{O}(\text{г.}) + \text{Mo}(\text{тв.})$
- $n\text{-C}_4\text{H}_{10}(\text{г.}) = \text{изо-C}_4\text{H}_{10}(\text{г.})$

**1.32.** Какие факторы следует учитывать, чтобы судить о самопроизвольности процесса в неизолированных системах? Какая термодинамическая функция связывает энтальпию и энтропию системы? Для каких условий справедливо утверждение, что самопроизвольно протекают процессы, для которых  $\Delta G < 0$ ?

**1.33.** Используя выражения первого и второго законов термодинамики, покажите, что в случае постоянства давления и температуры, величина  $\Delta G$  характеризует ту часть изменения внутренней энергии, которая может быть превращена в полезную работу.

**1.34.** На основании диаграммы Эллингема (рис. 1) для стандартных условий определите:

- возможно ли восстановление оксида титана(IV) углеродом при температуре 1 000 К;
- возможно ли восстановление оксида кремния(IV) магнием при температуре 500 К;
- при какой температуре возможно восстановление оксида цинка углеродом;
- при какой температуре возможно термическое разложение оксида серебра(I).

**1.35.** При каких условиях самопроизвольное протекание процесса завершится? Какое состояние системы называют равновесием?

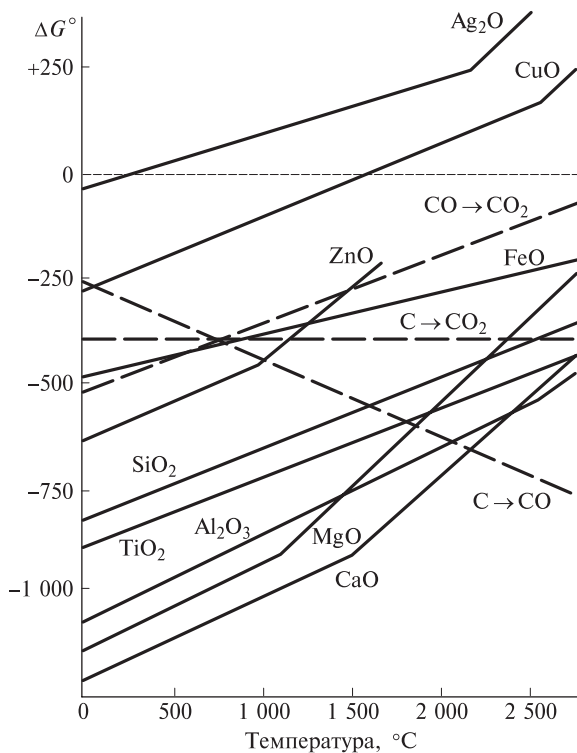


Рис. 1. Диаграммы Эллингема

**1.36.** Какую информацию можно получить, вычислив  $\Delta G_{298}^\circ$ ?

**1.37.** Дайте определение понятия «химический потенциал». Как он связан с энергией Гиббса?

**1.38.** Как молярная энергия Гиббса зависит от реальных условий: давления и концентрации?

**1.39.** Выведите уравнение изотермы химической реакции  $\Delta_r G_T = f(a)$  синтеза аммиака. Дайте определение понятия «активность» ( $a$ ) компонентов в этом случае.

**1.40.** Охарактеризуйте понятие «константа равновесия». Можно ли считать выражение под логарифмом в уравнении изотермы химической реакции константой равновесия?

**1.41.** Как определить теоретически возможный выход продуктов реакции и степень превращения исходных веществ?

**1.42.** Какие факторы оказывают влияние на константу равновесия?

**1.43.** Каким образом можно изменить соотношение компонентов реакции, находящихся в равновесии? Не проводя расчетов, предскажите, как изменится количество исходных веществ в равновесии при осуществлении следующих процессов: 1) при увеличении температуры; 2) при увеличении давления:

- а)  $\text{CO(г.)} + \text{Cl}_2\text{(г.)} = \text{COCl}_2\text{(г.)} + Q$   
 б)  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{(тв.)} = \text{N}_2\text{O(г.)} + \text{H}_2\text{O(г.)} - Q$   
 в)  $\text{Ba}^{2+}\text{(р.)} + \text{SO}_4^{2-}\text{(р.)} = \text{BaSO}_4\text{(тв.)} + Q$   
 г)  $\text{H}_2\text{(г.)} + \text{Cl}_2\text{(г.)} = 2\text{HCl(г.)} + Q$

**1.44.** Каким образом константа равновесия зависит от температуры? Можно ли определить стандартную энтальпию реакции, не прибегая к непосредственному измерению теплоты? Какие экспериментальные данные необходимы для определения стандартной энтальпии реакции разложения карбоната магния?

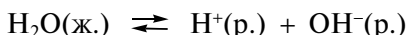
**1.45.** Рассчитайте энтропию кислорода при температуре 500 К, если стандартная энтропия кислорода  $S_{298}^\circ = 205,0 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К})$ , а температурная зависимость изобарной теплоемкости кислорода описывается уравнением  $c_p(\text{O}_2) = 25,48 + 0,0138 T$ .

**1.46.** Переохлажденная вода замерзла при температуре  $-3^\circ\text{C}$ . Рассчитайте изменение энтропии заморзания 1 моля переохлажденной воды при температуре  $-3^\circ\text{C}$ , если стандартная энтальпия плавления льда при  $0^\circ\text{C}$  составляет  $6,01 \text{ кДж/моль}$ , а удельные теплоемкости воды равны  $c_p(\text{H}_2\text{O(ж.)}) = 75,3 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К})$  и  $c_p(\text{H}_2\text{O(тв.)}) = 34,7 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К})$ . Объясните, почему этот процесс самопроизвольный.

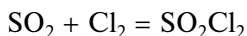
**1.47.** Рассчитайте изменение энтропии при сгорании 1 моля метана при температуре 298 и 900 К. Оцените относительное изменение энтропии (%) в этом температурном интервале. При расчете используйте следующие данные:

| Вещество                 | $S_{298}^\circ, \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К})$ | $c_p, \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К})$ |
|--------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| $\text{CH}_4\text{(г.)}$ | 186,3                                                    | $14,30 + 0,0744 T$                             |
| $\text{CO}_2\text{(г.)}$ | 213,7                                                    | $26,74 + 0,0426 T$                             |
| $\text{O}_2\text{(г.)}$  | 205,0                                                    | $25,48 + 0,0138 T$                             |
| $\text{H}_2\text{O(г.)}$ | 188,9                                                    | $30,05 + 0,0100 T$                             |

**1.48.** Для реакции  $\text{NO}_2\text{(г.)} = \text{NO(г.)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(г.)}$  рассчитайте, используя справочные данные, изменение энергии Гиббса  $\Delta_r G_{298}^\circ$  и значение температуры, при котором  $\Delta_r G_T^\circ = 0$ . Какой вывод можно сделать на основании результатов проведенных расчетов?

**1.49.** Для реакции диссоциации воды

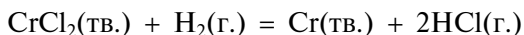
рассчитайте значение  $\Delta_r G_{298}^\circ$ , если изменение энергии Гиббса реакции образования  $\Delta_f G_{298}^\circ$  веществ  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ ,  $\text{H}^+(\text{р.})$  и  $\text{OH}^-(\text{р.})$  равно  $-237,23$ ;  $0$ ;  $-157,45$  кДж/моль соответственно. Какой вывод о процессе диссоциации воды можно сделать? Рассчитайте равновесную концентрацию ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в растворе.

**1.50.** Определите среднее значение теплового эффекта реакции

если степень термической диссоциации сульфурилхлорида  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  при температуре  $110^\circ\text{C}$  и общем давлении  $1$  атм равна  $0,85$ , а при температуре  $138^\circ\text{C}$  и общем давлении  $1$  атм —  $0,94$ .

**1.51.** Рассчитайте давление кислорода в равновесной системе  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$  при температуре  $800^\circ\text{C}$ . В ампулу поместили смесь оксидов меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  и оксид марганца  $\text{MnO}$  таким образом, что смесь оксидов меди и оксид марганца не соприкасаются. Ампулу вакуумировали, запаляли и нагрели до  $800^\circ\text{C}$ . Будет ли в данных условиях оксид марганца  $\text{MnO}$  окисляться до  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ? Ответ подтвердите расчетом. Используйте следующие данные:

| Вещество                          | $\Delta_f H_{298}^\circ$ ,<br>кДж/моль | $S_{298}^\circ$ ,<br>Дж/(моль · К) | Вещество                            | $\Delta_f H_{298}^\circ$ ,<br>кДж/моль | $S_{298}^\circ$ ,<br>Дж/(моль · К) |
|-----------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------|
| $\text{Cu}_2\text{O}(\text{тв.})$ | $-173,2$                               | $92,9$                             | $\text{MnO}(\text{тв.})$            | $-385,1$                               | $61,5$                             |
| $\text{CuO}(\text{тв.})$          | $-162,0$                               | $42,6$                             | $\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{тв.})$ | $-1\,387,6$                            | $154,8$                            |
| $\text{O}_2(\text{г.})$           | $0$                                    | $205,0$                            |                                     |                                        |                                    |

**1.52.** В системе

при температуре  $1\,100$  К и общем давлении  $121\,590$  Па не происходит изменений, если газовая смесь содержит  $41,28$  мас. %  $\text{H}_2$  и  $58,72$  мас. %  $\text{HCl}$ . Используя приведенные данные, выполните следующие задания:

а) вычислите константу равновесия и изменение энергии Гиббса данной реакции при температуре  $1\,100$  К;

б) дайте обоснованный ответ, как изменяются энтальпия и энтропия в ходе реакции;

в) схематически изобразите зависимость изменения энергии Гиббса этой реакции от температуры.

**1.53.** При нагревании  $\text{ICl}_3$  протекает реакция



Для указанной системы выполните следующие задания:

а) определите температуру, при которой данная система находится в равновесии, если общее давление в системе составляет 1,2 атм;

б) рассчитайте парциальное давление хлора в равновесной газовой смеси при данных условиях;

в) укажите, будет ли данная система находиться в равновесии при температуре 300 К и общем давлении 1,3 атм; ответ подтвердите расчетом.

Используйте следующие данные:

| Вещество                   | $\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль | $S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К) |
|----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| $\text{ICl}_3(\text{тв.})$ | –88,3                               | 167,2                           |
| $\text{ICl}(\text{г.})$    | 17,4                                | 247,4                           |
| $\text{Cl}_2(\text{г.})$   | 0                                   | 223,0                           |

**1.54.** При нагревании  $\text{NOCl}$  протекает реакция



При температуре 450 К и давлении 0,5 атм степень диссоциации составляет 0,53, а при нагревании до 550 К и давлении 0,5 атм степень диссоциации увеличивается до 0,78.

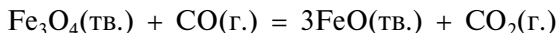
Используя приведенные данные, выполните следующие задания:

а) рассчитайте равновесное давление пара хлора при температуре 550 К и общем давлении 0,5 атм;

б) определите среднее значение стандартной энтальпии реакции в интервале температуры 450 — 550 К;

в) оцените, как изменится степень диссоциации при увеличении общего давления в системе.

**1.55.** При взаимодействии реагентов  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв.})$  и  $\text{CO}(\text{г.})$  при температуре 827 °С и общем давлении 101 325 Па в системе устанавливается равновесие:



Содержание оксида углерода(IV) в равновесной газовой смеси составляет 87 об. %. При понижении температуры в системе увеличивается содержание оксида углерода(II). Считается, что изменение стандартной энтальпии реакции и изменение стандартной энтропии реакции не зависят от температуры.



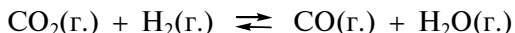
Используя приведенные данные, выполните следующие задания:

а) определите константу равновесия и изменение энергии Гиббса данной реакции при температуре 827 °С;

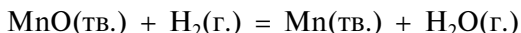
б) дайте обоснованный ответ, как изменяются (увеличиваются или уменьшаются) в ходе этой реакции энтропия и энтальпия;

в) схематически изобразите зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для этой реакции.

**1.56.** При температуре 1 100 °С и давлении 1 атм в системе установилось равновесие:



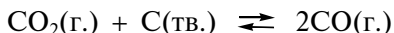
Мольные доли  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  в равновесной смеси составляют по 0,45. В данную газовую смесь внесли оксид марганца  $\text{MnO}$ . Определите, будет ли протекать в указанных условиях процесс восстановления оксида марганца водородом в соответствии с реакцией



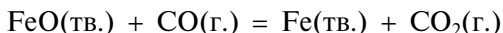
Считается, что изменение стандартной энтальпии реакции и изменение стандартной энтропии реакции не зависят от температуры. Используйте следующие данные:

| Вещество                 | $\Delta_f H_{298}^\circ$ ,<br>кДж/моль | $S_{298}^\circ$ ,<br>Дж/(моль · К) | Вещество                        | $\Delta_f H_{298}^\circ$ ,<br>кДж/моль | $S_{298}^\circ$ ,<br>Дж/(моль · К) |
|--------------------------|----------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------|
| $\text{MnO}(\text{тв.})$ | –385,1                                 | 61,5                               | $\text{CO}(\text{г.})$          | –110,5                                 | 197,6                              |
| $\text{Mn}(\text{тв.})$  | 0                                      | 32,0                               | $\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$ | –241,8                                 | 188,7                              |
| $\text{CO}_2(\text{г.})$ | –393,5                                 | 213,7                              | $\text{H}_2(\text{г.})$         | 0                                      | 130,5                              |

**1.57.** В замкнутом сосуде протекает реакция



При температуре 800 К и общем давлении 1,1 атм в системе установилось равновесие. Затем равновесную смесь газов пропустили при той же температуре над оксидом железа  $\text{FeO}$ . Определите, будет ли протекать в указанных условиях процесс восстановления оксида железа(II) в соответствии с реакцией



Считается, что изменение стандартной энтальпии реакции и изменение стандартной энтропии реакции не зависят от температуры.

Используйте следующие данные:

| Вещество             | $\Delta_f H_{298}^\circ$ ,<br>кДж/моль | $S_{298}^\circ$ ,<br>Дж/(моль · К) | Вещество | $\Delta_f H_{298}^\circ$ ,<br>кДж/моль | $S_{298}^\circ$ ,<br>Дж/(моль · К) |
|----------------------|----------------------------------------|------------------------------------|----------|----------------------------------------|------------------------------------|
| FeO(тв.)             | -264,8                                 | 60,7                               | CO(г.)   | -110,5                                 | 197,6                              |
| Fe(тв.)              | 0                                      | 27,1                               | C(тв.)   | 0                                      | 5,7                                |
| CO <sub>2</sub> (г.) | -393,5                                 | 213,7                              |          |                                        |                                    |

### 1.3. Фазовые равновесия и фазовые диаграммы

**1.58.** Какие параметры обычно используют для описания состояния фазы? Сформулируйте условия равновесия фаз. Для решения каких практических задач необходимо знание условий фазовых равновесий?

**1.59.** Охарактеризуйте понятия «фаза», «независимый компонент», «степень свободы». Могут ли параметры: число фаз, число независимых компонентов, число степеней свободы — быть произвольными в равновесной системе? Как эти параметры связаны между собой?

**1.60.** Определите число фаз, число независимых компонентов и число степеней свободы для следующих систем:

а) насыщенный раствор NaCl, кристаллы NaCl и водяной пар над раствором;

б) насыщенный раствор K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, лед, кристаллы K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и водяной пар над раствором;

в) смесь твердых кристаллогидратов CaCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O и CaCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, раствор хлорида кальция и насыщенный водяной пар;

г) смесь твердых оксидов CuO и Cu<sub>2</sub>O и газообразный кислород;

д) карбонат магния и продукты его разложения;

е) нитрат серебра и продукты его разложения;

ж) водный раствор азотной кислоты азеотропного состава и насыщенный пар над ним.

**1.61.** Система состоит из насыщенного раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в воде, находящегося в равновесии с кристаллами Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O и льдом при постоянном давлении. Сколько степеней свободы имеет такая система? Изменится ли число фаз в ней при понижении температуры на один градус?

**1.62.** Можно ли произвольно менять температуру (не меняя давление пара кислорода) в системе, состоящей из следующих компонентов: FeO(тв.), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(тв.) и O<sub>2</sub>(г.)?

**1.63.** Изобразите схему фазовой  $p$ — $T$ -диаграммы воды и выполните следующие задания:

а) охарактеризуйте понятие «температура кипения»; перечислите факторы, от которых зависит температура кипения; укажите на диаграмме точку, соответствующую температуре кипения воды при давлении 1 атм; рассчитайте указанную температуру, если энтальпия испарения воды составляет 44 кДж/моль, энтропия испарения равна 118,6 Дж/(моль · К);

б) укажите на диаграмме точку, соответствующую давлению 0,5 атм и температуре 100 °С; определите, сколько и каких фаз находится в равновесии в этих условиях, как будет меняться давление и число фаз в этой системе при понижении температуры, если объем системы постоянный (какие дополнительные данные необходимы для точного ответа на этот вопрос);

в) укажите, имеет ли смысл продолжение линии  $p = f(T)$  для насыщенного пара над водой ниже температуры тройной точки (в случае положительного ответа объясните, что эта линия характеризует; как вы думаете, почему указанная линия всегда выше линии давления пара над льдом; докажите, что переход переохлажденная жидкость → твердая фаза является самопроизвольным процессом.

**1.64.** Изобразите  $T$ — $x$ -диаграмму системы бензол — толуол, используя следующие данные:

| Температура,<br>°С | Содержание бензола,<br>мол. % |                   | Температура,<br>°С | Содержание бензола,<br>мол. % |                   |
|--------------------|-------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------|
|                    | в жидкой<br>фазе              | в паровой<br>фазе |                    | в жидкой<br>фазе              | в паровой<br>фазе |
| 80                 | 100                           | 100               | 95                 | 40                            | 62                |
| 85                 | 80                            | 91                | 101                | 20                            | 37                |
| 90                 | 60                            | 79                | 110                | 0                             | 0                 |

Выполните следующие задания:

а) определите состав пара, который находится в равновесии с жидкостью состава 30 мол. %  $C_6H_6$ , и температуру кипения этого раствора;

б) укажите, сколько фаз и какого состава находится в равновесии при нагревании раствора, содержащего 50 мол. %  $C_6H_6$ , до 94 °С;

в) как вы думаете, можно ли получить чистый бензол из раствора, содержащего 80 мол. %  $C_6H_6$  (в случае положительного ответа объясните, как это сделать);

г) укажите, всегда ли пар над раствором обогащен легкокипящим компонентом; приведите пример.

**1.65.** Изобразите фрагмент  $T$ — $x$ -диаграммы системы иодид калия — вода, используя следующие данные:

| Температура, °C | Содержание KI в растворе, мол. % | Состав равновесной твердой фазы | Температура, °C | Содержание KI в растворе, мол. % | Состав равновесной твердой фазы |
|-----------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 0               | 0                                | H <sub>2</sub> O                | 20              | 13,5                             | KI                              |
| –10,0           | 5,0                              | H <sub>2</sub> O                | 40              | 14,7                             | KI                              |
| –15,0           | 7,3                              | H <sub>2</sub> O                | 60              | 15,9                             | KI                              |
| –22,2           | 10,5                             | H <sub>2</sub> O + KI           | 80              | 17,1                             | KI                              |
| 0               | 12,1                             | KI                              |                 |                                  |                                 |

Как вы думаете, почему эта диаграмма называется диаграммой конденсированного состояния; какие дополнительные условия накладывают на эту систему?

Выполните следующие задания:

а) определите, сколько фаз находится в равновесии при температуре 0 °C и содержании KI 0; 6,0; 12,1; 15,0 мол. % (в случае двухфазных равновесий укажите, какие это фазы и каков их состав);

б) раствор, содержащий 10,5 и 15,0 мол. % KI охладили до –30 °C; определите, сколько фаз находится в равновесии, какие это фазы, чем они отличаются;

в) как вы думаете, может ли выделиться твердый KI из раствора, содержащего 10 мол. % KI, при температуре 50 °C;

г) рассчитайте, сколько граммов KI можно получить, если 100 г раствора, содержащего 16 мол. % KI, охладить до 0 °C.

**1.66.** Проанализируйте  $T$ — $x$ -диаграммы систем NaCl—AlCl<sub>3</sub>, CsCl—AlCl<sub>3</sub> (рис. 2) и выполните следующие задания:

а) определите состав соединений в указанных системах; охарактеризуйте устойчивость этих соединений; дайте объяснения;

б) определите число, состав фаз, а также число степеней свободы в точках 1—6 приведенных  $T$ — $x$ -диаграмм;

в) укажите на диаграмме 6 точки, в которых реализуются невариантные равновесия;

г) нарисуйте кривые охлаждения для расплавов, содержащих 5 и 85 мол. % AlCl<sub>3</sub>, для обеих систем.

**1.67.** Проанализируйте  $T$ — $x$ -диаграмму системы H<sub>2</sub>O—HCl (рис. 3) и выполните следующие задания:

а) укажите фазовый состав для каждой области диаграммы; объясните, какую зависимость представляет линия, соединяющая точки A, B, C; какое дополнительное условие выполняется в точке B; чем отличается азеотроп от химического соединения;

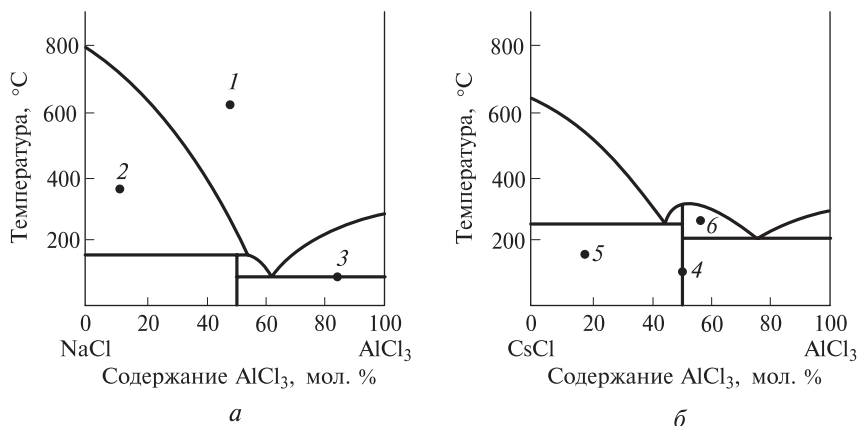


Рис. 2.  $T$ - $x$ -диаграммы систем NaCl—AlCl<sub>3</sub> (а) и CsCl—AlCl<sub>3</sub> (б)

б) определите, какой предельной концентрации раствор HCl можно получить при температуре 0, 20, 60 °C;

в) объясните, можно ли получить азеотропную смесь из раствора, содержащего 8 мол. % HCl, путем перегонки; как будет меняться состав отгоняемой жидкости, состав раствора и температура кипения.

**1.68.** Проанализируйте  $T$ - $x$ -диаграмму системы Ag—Cu (рис. 4) и выполните следующие задания:

а) для каждой области диаграммы укажите фазовый состав; объясните, какую зависимость представляют линии AB, CD, AC, CE;

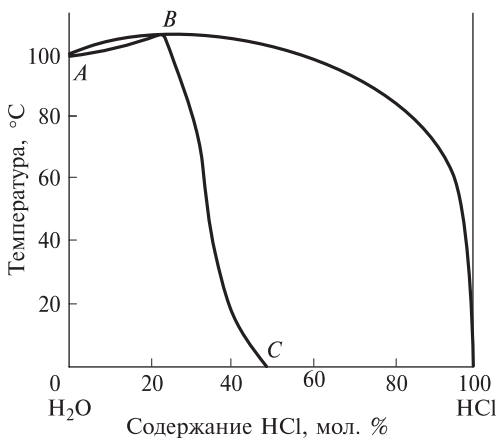


Рис. 3.  $T$ - $x$ -диаграмма системы H<sub>2</sub>O—HCl

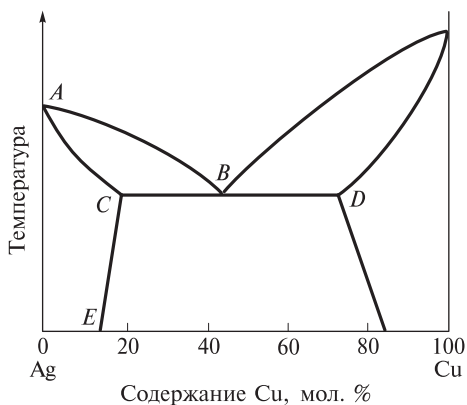


Рис. 4.  $T$ — $x$ -диаграмма системы Ag—Cu

- б) определите максимальную растворимость серебра в меди;  
 в) нарисуйте кривые охлаждения для расплавов, содержащих 30 и 90 мол. % меди; для каждого излома кривой укажите, как меняется число степеней свободы системы при соответствующей температуре.

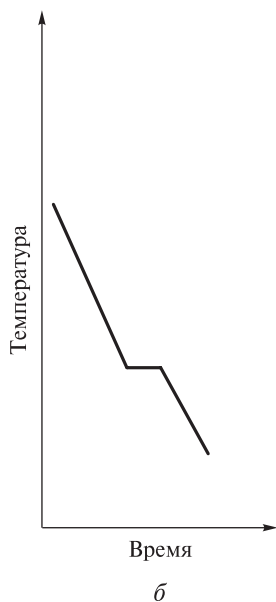
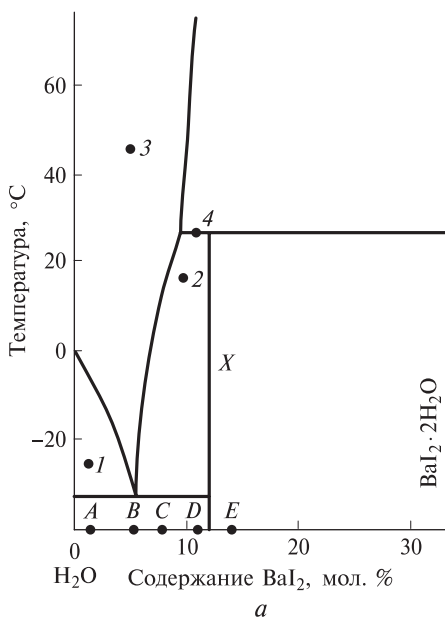


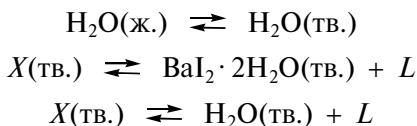
Рис. 5. Фрагмент  $T$ — $x$ -диаграммы системы  $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{BaI}_2$  (а); кривая охлаждения (б)

**1.69.** Проанализируйте фрагмент  $T$ – $x$ -диаграммы системы  $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{BaI}_2$  (рис. 5) и выполните следующие задания:

а) определите состав кристаллогидрата  $X$ , образующегося в данной системе;

б) укажите, сколько фаз и какого состава находится в равновесии в условиях, соответствующих точкам  $1$ – $4$ ;

в) отметьте на диаграмме точки, для которых выполняются равновесия:



где  $L$  — жидкая фаза;

г) укажите, каким из составов  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  соответствует кривая охлаждения, приведенная на рис. 5, б;

д) используя диаграмму, предложите лабораторный способ получения кристаллогидратов  $X$  и  $\text{BaI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  из раствора, содержащего 6 мол. %  $\text{BaI}_2$ .

**1.70.** Изобразите схематично  $T$ – $x$ -диаграмму ( $p = \text{const}$ ) системы  $A$ — $B$ , если известно, что при добавлении как вещества  $A$  к  $B$ , так и вещества  $B$  к  $A$  температура плавления смеси уменьшается. В системе нет твердых растворов и соединений. В жидкой фазе системы  $A$ — $B$  существует неограниченная взаимная растворимость. Укажите на этой диаграмме области, где система имеет: а) две степени свободы; б) нуль степеней свободы. Ответ поясните.

**1.71.** Изобразите схематично  $p$ — $T$ -диаграмму брома, если давление (атм) насыщенного пара над жидким бромом определяется уравнением  $\lg p = -1629/T + 4,9$ , а над твердым бромом —  $\lg p = -2351/T + 7,6$ . Определите координаты тройной точки, температуру кипения брома при атмосферном давлении и давление насыщенного пара брома при температуре 298 К.

**1.72.** Определите координаты тройной точки на  $p$ — $T$ -диаграмме нитрозилхлорида  $\text{NOCl}$ , если известно, что давление (мм рт. ст.) насыщенного пара над твердым  $\text{NOCl}$  описывается уравнением  $\lg p = -1347/T + 7,92$ , а над жидким  $\text{NOCl}$  —  $\lg p = -1660/T + 9,37$ . Изобразите схематически эту диаграмму и обозначьте фазовые поля.

Оцените равновесное парциальное давление пара  $\text{NO}$  (реакция  $2\text{NOCl} = 2\text{NO} + \text{Cl}_2$ ) при значениях температуры и давления  $\text{NOCl}$ , соответствующих тройной точке. Можно ли эту систему считать однокомпонентной? Ответ поясните. Используйте следующие дан-

| Вещество             | $\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль | $S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К) |
|----------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| NOCl(г.)             | 52,5                                | 261,5                           |
| NO(г.)               | 90,2                                | 210,6                           |
| Cl <sub>2</sub> (г.) | 0                                   | 223,0                           |

**1.73.** В замкнутый сосуд объемом 2 л (предварительно вакуумированный) впрыснули  $2 \cdot 10^{-2}$  молей вещества *A* при температуре 350 °С. Для вещества *A* известны следующие термодинамические параметры:

| Вещество       | $\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль | $S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К) |
|----------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| <i>A</i> (тв.) | –292                                | 48                              |
| <i>A</i> (ж.)  | –286                                | 70                              |
| <i>A</i> (г.)  | –242                                | 189                             |

Используя приведенные данные, выполните следующие задания:

а) определите координаты тройной точки и схематически нарисуйте *p*—*T*-диаграмму для вещества *A* (считайте, что энтальпии и энтропии фазовых переходов не зависят от температуры в некотором диапазоне температур);

б) определите, будет пар в сосуде насыщенным или ненасыщенным;

в) объясните, как будет изменяться давление в системе при понижении температуры; в какую — жидкую или твердую — фазу начнет конденсироваться пар; какие допущения надо принять, чтобы ответить на этот вопрос.

## 1.4. Равновесия в окислительно-восстановительных реакциях

**1.74.** Какой процесс называют окислением? Возможно ли окисление без восстановления? Можно ли эти два процесса разделить в пространстве?

**1.75.** Какие процессы происходят при помещении пластинки цинка: а) в воду; б) в раствор сульфата цинка? Можно ли измерить потенциал, возникший на границе раздела металл — раствор? Какие факторы определяют этот потенциал?

**1.76.** Охарактеризуйте понятие «стандартный электродный потенциал» (дайте объяснения на примере стандартного электродного потенциала пары Fe<sup>2+</sup>/Fe).



**1.77.** Как определить электродвижущую силу (ЭДС) окислительно-восстановительного процесса? Какова связь между ЭДС и изменением энергии Гиббса реакции? Каково условие термодинамической возможности такого процесса?

**1.78.** Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций методом электронно-ионного баланса:

- а)  $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$
- б)  $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- в)  $\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KIO}_3 + \text{KOH}$
- г)  $\text{KNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO} + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- д)  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
- е)  $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- ж)  $\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$

Используя справочные данные, рассчитайте значения  $E_r^\circ$  этих реакций для pH 0 и pH 14. Нужно ли для расчета  $E_r^\circ$  знать стехиометрические коэффициенты?

**1.79.** На основании диаграммы Латимера для серы (pH 0):



постройте диаграмму Фроста.

Не проводя расчетов, определите:

а) какие формы неустойчивы к диспропорционированию и каковы наиболее вероятные продукты этих реакций с точки зрения термодинамики;

б) каковы наиболее вероятные продукты взаимодействия  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ ;

в) какое соединение серы:  $\text{H}_2\text{SO}_3$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  является более сильным окислителем;

г) почему факт диспропорционирования ионов  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  в растворе на S и  $\text{SO}_2$  указывает на большую окислительную способность ионов  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  по сравнению с  $\text{SO}_2$ .

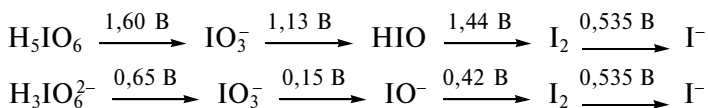
**1.80.** Используя приведенную на рис. 6 диаграмму степень окисления — вольт-эквивалент (диаграмму Фроста) для хрома, молибдена и вольфрама, не проводя расчетов, определите:

а) какой из этих элементов в высшей степени окисления обладает наиболее сильными окислительными свойствами;

б) какова наиболее устойчивая степень окисления этих элементов;

в) какой из металлов может взаимодействовать с кислотами с выделением водорода.

**1.81.** Постройте диаграмму Фроста на основании диаграммы Латимера для иода (pH 0 и pH 14):



Укажите, в какой среде (кислой или щелочной) ион  $\text{IO}_3^-$  и молекулярная форма  $\text{I}_2$  являются более сильными окислителями; объясните, почему. К каким последствиям по отношению к устойчивости различных форм иода это приводит? В какой среде выгоднее получать периодат-ион?

**1.82.** На основании уравнения изотермы химической реакции и связи величин  $E_r$  и  $\Delta_r G$  выведите зависимость электродного потенциала реакции от реальных условий (уравнение Нернста). Изменение каких параметров наиболее эффективно влияет на электродный потенциал?

**1.83.** Постройте графики зависимости  $E = f(\text{pH})$  для сопряженных пар:

а)  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , если при  $\text{pH } 0$  имеем  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ В}$ , при  $\text{pH } 14$  —  $E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,40 \text{ В}$ ;

б)  $\text{HNO}_2/\text{NO}$ , если при  $\text{pH } 0$  имеем  $E^\circ(\text{HNO}_2/\text{NO}) = 1,00 \text{ В}$ , при  $\text{pH } 14$  —  $E^\circ(\text{NO}_2^-/\text{NO}) = -0,46 \text{ В}$ .

Проанализируйте графики и выполните следующие задания:

- объясните, почему в области  $\text{pH}$  от 0 до 14 для первой пары график представляет собой монотонную прямую, а для второй — на графике существует излом;

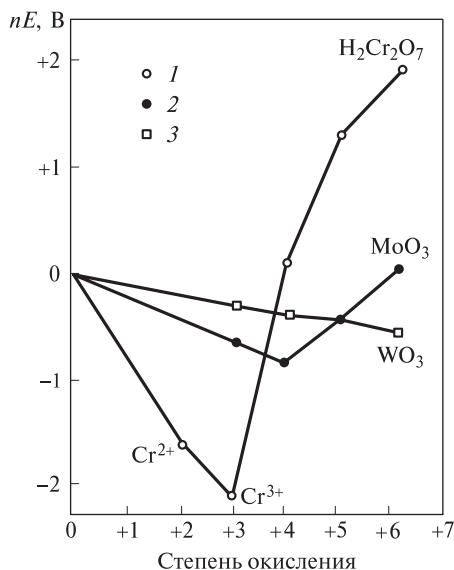


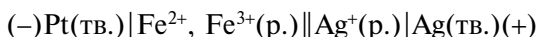
Рис. 6. Диаграмма Фроста для хрома (1), молибдена (2) и вольфрама (3)

- определите, при каком значении рН этот излом наблюдается; какому значению  $E$  он соответствует;
- укажите, сколько изломов будет иметь график зависимости  $E(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{P})$  от рН?

**1.84.** Возникнет ли электрический ток, если соединить два полуэлемента, один из которых состоит из медной пластинки, опущенной в 0,1 М раствор  $\text{CuSO}_4$ , а другой — в 0,01 М раствор  $\text{CuSO}_4$ ? Какова будет ЭДС такого гальванического элемента?

**1.85.** Какие процессы происходят на катоде, какие — на аноде? Отличается ли заряд анода в электролитической ячейке от заряда анода в гальваническом элементе?

**1.86.** Какая химическая реакция протекает в источнике тока, схематично записанном в виде:



Какое влияние (увеличение, уменьшение либо отсутствие эффекта) должны оказывать на напряжение источника тока следующие факторы:

- увеличение концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ;
- одновременное увеличение концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в одинаковое число раз;
- добавление твердого серебра;
- добавление некоторого количества хлорида калия в раствор, содержащий ионы  $\text{Ag}^+$ ;
- добавление избытка цианида калия в раствор, содержащий ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

**1.87.** Объясните, почему для увеличения активности выделения водорода при получении его взаимодействием цинка с серной кислотой в реакционную смесь добавляют раствор сульфата меди? Можно ли для этой цели использовать соль железа(II)?

**1.88.** В подкисленный серной кислотой раствор, содержащий 11,7 г ванадата аммония  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , добавили цинк. После того как раствор приобрел зеленую окраску, цинк отделили. Для определения степени окисления ванадия полученный раствор оттитровали 0,1 М раствором  $\text{KMnO}_4$ . На титрование десятой части исходного раствора пошло 40 мл 0,1 М раствора перманганата калия. Определите степень окисления ванадия в зеленом растворе и напишите все упомянутые окислительно-восстановительные реакции.

**1.89.** Возможно ли восстановление ионов  $\text{Fe}^{3+}$  медью? Напишите уравнение реакции. Ответ подтвердите расчетом значений  $E^\circ$  и  $\Delta_r G^\circ$ , учитывая, что  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$ ;  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ В}$ .

**1.90.** Почему для предотвращения окисления ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в раствор помещают пластинку железа? Для ответа на этот вопрос рассчитайте константу равновесия реакции

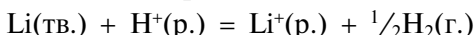


Для расчета используйте данные задания 1.89.

**1.91.** Рассчитайте стандартный электродный потенциал пары  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , используя следующие термодинамические данные:

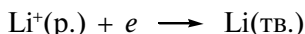
| Параметр                                        | Значение, кДж/моль | Параметр                                           | Значение, кДж/моль |
|-------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------------|--------------------|
| $\Delta H_{\text{ат},298}^{\circ} (\text{H}_2)$ | 436,0              | $I_1(\text{Li})$                                   | 520,2              |
| $\Delta H_{\text{ат},298}^{\circ} (\text{Li})$  | 160,5              | $\Delta H_{\text{гидр},298}^{\circ} (\text{H}^+)$  | -1 108,6           |
| $I_1(\text{H})$                                 | 1 312,0            | $\Delta H_{\text{гидр},298}^{\circ} (\text{Li}^+)$ | -531,4             |

Известно также, что для реакции



изменение стандартной энтропии составляет  $\Delta S_{298}^{\circ} = 51,0$  Дж/К.

Почему нельзя рассчитать  $\Delta G^{\circ}$  полуреакции



по известному значению  $E^{\circ}(\text{Li}^+/\text{Li})$ ?

**1.92.** Используя метод электронно-ионных полуреакций, составьте коэффициенты в уравнении реакции



Рассчитайте значение  $\Delta_r G_{298}^{\circ}$  на основе следующих данных:

| Соединение                              | $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль | $S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль · К) | Соединение                      | $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль | $S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль · К) |
|-----------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{p.})$ | -1 491,9                              | 270,6                             | $\text{I}^-(\text{p.})$         | -56,9                                 | 109,4                             |
| $\text{Cr}^{3+}(\text{p.})$             | -236,1                                | -215,6                            | $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ | -286,0                                | 70,0                              |
| $\text{I}_2(\text{тв.})$                | 0                                     | 116,15                            |                                 |                                       |                                   |

Рассчитайте значение  $E^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$ , учитывая, что  $E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,536$  В.

**1.93.** На основании диаграммы Латимера для брома (рН 14):

