

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АВИАЦИОННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

ЗАДАЧНИК ПО ХИМИИ

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

Уфа 2002

Составители: АМИРХАНОВА Наиля Анваровна
БЕЛЯЕВА Любовь Сергеевна
БЕЛОНОГОВ Валерий Александрович
СУЛТАНОВА Венера Серазетдиновна
ТУПЕЕВА Римма Бореевна
МИНЧЕНКОВА Неля Хатмулловна
ПОПОВ Владимир Иванович
НЕВЬЯНЦЕВА Римма Рахимзяновна

УДК 54

Задачник по химии /Н.А. Амирханова, Л.С. Беляева, В.А. Белоногов и др.;
Под ред. Н.А.Амирхановой, ООО «ДизайнПолиграфСервис» – Уфа, 2002. –
112 с.

Многовариантный задачник по химии предназначен для студентов технических вузов, изучающих общую химию. Содержит 8 разделов, в каждом разделе приводятся 30 вариантов задач, в конце раздела задачи повышенной сложности. В приложении даны таблицы, необходимые при решении задач.

Научный редактор: Амирханова Н.А.

Рецензенты: Сыркин О.М., Кудашева Ф.Х.

ISBN 5-94423-012-6

© ООО «ДизайнПолиграфСервис», 2002
© Уфимский государственный
авиационный технический
университет, 2002

Составители: АМИРХАНОВА Найдя Анваровна
БЕЛЯЕВА Любовь Сергеевна
БЕЛОНОГОВ Валерий Александрович
СУЛТАНОВА Венера Серазетдиновна
ТУПЕЕВА Римма Бореевна
МИНЧЕНКОВА Неля Хатмулловна
ПОПОВ Владимир Иванович
НЕВЬЯНЦЕВА Римма Рахимзяновна

ЗАДАЧНИК ПО ХИМИИ

Учебное издание

Редактор Е.В.Волосатова
ЛР№ 020258 от 08.01.98

Сдано в набор 20.12.2001. Подписано в печать 25.12.2001. Бумага офсетная № 1. Формат 60х84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. 7, Уч.изд. листов 7,2 Гарнитура «Петербург». Тираж 1000 экз. Заказ 1033

Налоговая льгота - общероссийский классификатор продукции ОК-005-93, том 2; 953000 - книги, брошюры

Отпечатано с готовых диапозитивов предоставленных 000 «ДизайнПолиграфСервис» в типографии ГУП «Издательство Башкортостан», Уфа, ул. 50-летия Октября, 13

Компьютерная верстка, дизайн обложки, предпечатная подготовка -000 «ДизайнПолиграфСервис», Издательская лицензия Б № 848196 от 9 июня 1999 г. Уфа-центр, а/я 1535, тел. 52-70-88, 52-40-36

1. СТРОЕНИЕ АТОМА

Решение типовых задач

Пример 1. Дано значение одного из четырех квантовых чисел, например, $n = 4$. Составьте таблицу значений четырех квантовых чисел: n , l_n , m_e , s .

Решение

Для $n = 4$ в таблицу проставляем все возможные значения остальных квантовых чисел. Орбитальное квантовое число может принимать значения 0, 1, 2, 3; магнитное квантовое число -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3; спиновое квантовое число $+1/2$ и $-1/2$.

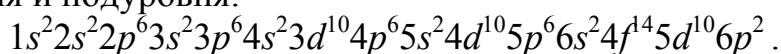
Таблица 1.1

n	l_n	m_e	s
4	0	0	$+1/2; -1/2$
	1	-1; +1	$+1/2; -1/2$
	2	-2; -1; 0; +1; +2	$+1/2; -1/2$
	3	-3; -2; -1; 0; +1; +2; +3	$+1/2; -1/2$

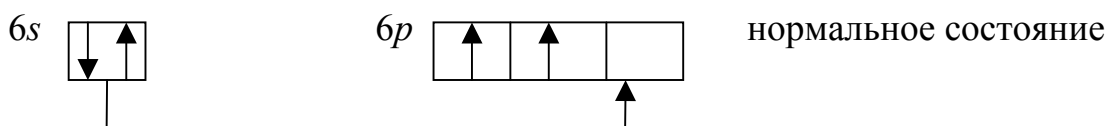
Пример 2. Напишите распределение электронов в нормальном и возбужденном состоянии для Pb, определите валентные электроны. Сколько протонов и нейтронов у данного атома ?

Решение

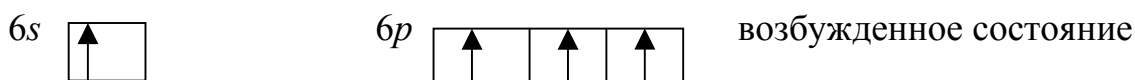
Распределение электронов для атома Pb в нормальном состоянии напомним согласно правилу Клечковского, то есть с учетом энергии каждого уровня и подуровня:



Для проявления возбужденного состояния нарисует электронную формулу валентного слоя:



Поскольку в нормальном состоянии у атома Pb имеется одна пара электронов и свободная орбиталь, то возбужденное состояние возможно только одно:



Протон (p) - это частица, имеющая массу $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг и положительный заряд.

Нейтрон (n) - незаряженная частица, обладающая массой $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг.

Число протонов в ядре характеризует его заряд (z) и принадлежность атома данному химическому элементу, соответствует порядковому номеру элемента. Его пишут слева внизу у символа элемента.

Сумму протонов (z) и нейтронов (n), содержащихся в ядре атома, называют массовым числом (A), $A = z + n$. Массовое число обычно пишут слева сверху у символа элемента.

Следовательно, у атома свинца $^{207}_{82}\text{Pb}$ имеется 82 протона и 125 нейтронов.

Пример 3. Напишите распределение электронов для $_{80}\text{Hg}$ и $_{56}\text{Ba}$, определите, к какому семейству они относятся, каковы их степени окисления, объясните, в чем общность и различие между элементами.

Р е ш е н и е

Напишем распределение электронов:


для $_{56}\text{Ba}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2$



для $_{80}\text{Hg}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$.

Выпишем отдельно валентные электроны:

для $_{56}\text{Ba}$ это $6s^2$, для ртути $_{80}\text{Hg}$ - $5d^{10} 6s^2$.

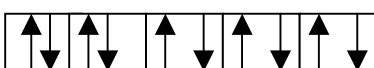

Поскольку у Ba последним заполняется s -подуровень, этот элемент относится к S -семейству. У ртути (Hg) идет заполнение d -подуровня, следовательно, это dS -элемент. Валентный слой Ba содержит 2 электрона, представим его графически:

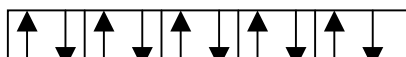


$6s$  в нормальном состоянии и

$6s$  $6p$  в возбужденном состоянии.

Возможные степени окисления будут 0 и +2.

У ртути (Hg) валентный слой содержит 12 электронов:

$5d$  $6s$  в нормальном состоянии;

$5d$  $6s$  $6p$  в возбужденном состоянии.

Степени окисления будут 0; +2; +1.

Эти элементы относятся к металлам, являются восстановителями, склонны к образованию соединений с ковалентной связью. Барий и ртуть характеризуются низкими значениями энергии ионизации, электроотрицательности.

Барий характеризуется высокой восстановительной активностью и энергично взаимодействует с большинством неметаллов уже при комнатной температуре.

Ртуть взаимодействует с серой и галогенами, растворяется в HNO_3 , горячей концентрированной H_2SO_4 , царской водке и не растворима в HCl и разбавленной H_2SO_4 . Ртуть образует комплексные ионы, для которых характерно координационное число 4. Ртуть и ее соединения очень ядовиты.

Пример 4. Как изменяются радиус атома, энергия ионизации, восстановительная способность, сродство к электрону, электроотрицательность: а) по периоду слева направо, б) по группе сверху вниз?

А: Ta - Tl. Б: Ga - Te.

Р е ш е н и е

Радиус атома орбитальный - теоретически рассчитанное положение главного максимума плотности внешних электронных облаков. Практически приходится пользоваться эффективным. Эффективный радиус - $1/2$ расстояния между ядрами атомов химически связанных элементов.

В периодах атомные радиусы по мере увеличения заряда ядра, в общем, уменьшаются, так как при одинаковом числе электронных слоев возрастает заряд ядра, а следовательно, притяжение им электронов.

В пределах каждой подгруппы элементов, как правило, радиусы атомов увеличиваются сверху вниз, так как возрастает число электронных уровней.

Энергией ионизации называется количество энергии I , необходимое для отрыва электрона от атома или иона: $\mathcal{E}^0 + I = \mathcal{E}^+ + \bar{e}$.

По периоду энергия ионизации немонотонно возрастает. Резкие максимумы соответствуют атомам благородных газов, которые обладают наиболее устойчивой электронной конфигурацией s^2p^6 .

В пределах одной группы с увеличением порядкового номера энергия ионизации обычно убывает, что связано с увеличением расстояния внешнего электронного уровня от ядра.

Энергия ионизации является мерой восстановительной способности атома.

Сродством к электрону называется энергетический эффект F процесса присоединения электрона к атому.

$$\mathcal{E}^0 + \bar{e} = \mathcal{E}^- \pm F.$$

В периодах сродство к электрону и окислительные свойства элементов возрастают, в группах, как правило, уменьшаются.

Понятие электроотрицательности (ЭО) позволяет оценить способность атома данного элемента к оттягиванию на себя электронной плотности по сравнению с другими элементами соединения. Эта способность зависит от энергии ионизации атома и его сродства к электрону. Согласно Малликену, электроотрицательность атома может быть выражена как полусумма его энергии ионизации и сродства к электрону: $\text{ЭО} = 1/2 (I + F)$. В периодах наблюдается общая тенденция роста величины электроотрицательности, а в группах - ее падения.

Задачи

1.1. Составьте таблицу значений четырех квантовых чисел: n , l , m , s для:

Таблица 1.2

Вариант	Значения	Вариант	Значения
1	$n = 2$	1'	$l = 2$
2	$n = 3$	2'	$n = 1$
3	$n = 4$	3'	$n = 3$
4	$n = 5$	4'	$n = 4$
5	$n = 6$	5'	$n = 5$
6	$n = 7$	6'	$n = 6$
7	$l = 0$	7'	$n = 7$
8	$l = 1$	8'	$l = 0$
9	$l = 3$	9'	$l = 1$
10	$m = 0$	10'	$l = 3$
11	$m = 1$	11'	$m = 0$
12	$m = 2$	12'	$m = 1$
13	$m = 3$	13'	$m = 2$
14	$n = 1$	14'	$m = 3$
15	$l = 2$	15'	$n = 2$

1.2. Напишите распределение электронов в нормальном и возбужденном состоянии, определите валентные электроны. Сколько протонов и нейтронов у данного атома?

Таблица 1.3

Вариант	Элемент	Вариант	Элемент
1	${}_{32}\text{Ge}$	1'	${}_{40}\text{Zr}$
2	${}_{51}\text{Sb}$	2'	${}_{53}\text{I}$
3	${}_{33}\text{As}$	3'	${}_{55}\text{Cs}$
4	${}_{31}\text{Ga}$	4'	${}_{43}\text{Tc}$
5	${}_{26}\text{Fe}$	5'	${}_{56}\text{Ba}$

Продолжение табл. 1.3			
6	$_{34}\text{Se}$	6'	$_{46}\text{Pd}$
7	$_{42}\text{Mo}$	7'	$_{30}\text{Zn}$
8	$_{35}\text{Br}$	8'	$_{47}\text{Ag}$
9	$_{52}\text{Te}$	9'	$_{48}\text{Cd}$
10	$_{38}\text{Sr}$	10'	$_{57}\text{La}$
11	$_{44}\text{Ru}$	11'	$_{58}\text{Ce}$
12	$_{50}\text{Sn}$	12'	$_{59}\text{Pr}$
13	$_{49}\text{In}$	13'	$_{60}\text{Nd}$
14	$_{41}\text{Nb}$	14'	$_{61}\text{Pm}$
15	$_{45}\text{Rh}$	15'	$_{62}\text{Sm}$

1.3. Напишите распределение электронов для атомов двух элементов, определите к какому семейству они относятся, каковы их степени окисления, объясните, в чем общность и различие между ними.

Таблица 1.4

Вариант	Элементы		Вариант	Элементы	
1	$_{9}\text{F}$	$_{85}\text{At}$	1'	$_{17}\text{Cl}$	$_{85}\text{At}$
2	$_{20}\text{Ca}$	$_{30}\text{Zn}$	2'	$_{19}\text{K}$	$_{29}\text{Cu}$
3	$_{21}\text{Sc}$	$_{31}\text{Ga}$	3'	$_{23}\text{V}$	$_{33}\text{As}$
4	$_{22}\text{Ti}$	$_{32}\text{Ge}$	4'	$_{39}\text{Y}$	$_{49}\text{In}$
5	$_{57}\text{La}$	$_{81}\text{Tl}$	5'	$_{44}\text{Ru}$	$_{52}\text{Te}$
6	$_{72}\text{Hf}$	$_{82}\text{Pb}$	6'	$_{27}\text{Co}$	$_{20}\text{Ca}$
7	$_{73}\text{Ta}$	$_{83}\text{Bi}$	7'	$_{28}\text{Ni}$	$_{20}\text{Ca}$
8	$_{41}\text{Nb}$	$_{51}\text{Sb}$	8'	$_{74}\text{W}$	$_{84}\text{Po}$
9	$_{42}\text{Mo}$	$_{52}\text{Te}$	9'	$_{76}\text{Os}$	$_{84}\text{Po}$
10	$_{40}\text{Zr}$	$_{50}\text{Sn}$	10'	$_{77}\text{Ir}$	$_{85}\text{At}$
11	$_{24}\text{Cr}$	$_{34}\text{Se}$	11'	$_{78}\text{Pt}$	$_{84}\text{Po}$
12	$_{25}\text{Mn}$	$_{35}\text{Br}$	12'	$_{47}\text{Ag}$	$_{37}\text{Rb}$
13	$_{43}\text{Tc}$	$_{52}\text{Te}$	13'	$_{79}\text{Au}$	$_{55}\text{Cs}$
14	$_{26}\text{Fe}$	$_{36}\text{Kr}$	14'	$_{48}\text{Cd}$	$_{38}\text{Sr}$
15	$_{75}\text{Re}$	$_{85}\text{At}$			

1.4. Как изменяется радиус атома, энергия ионизации, восстановительная способность, сродство к электрону, электроотрицательность а) по периоду слева направо; б) по группе сверху вниз?

Таблица 1.5

Вариант	Элементы а	Вариант	Элементы а
1	Fr - Hs	1'	Ra - Mt
2	Cs - Rn	2'	Ba - At
3	Rb - Xe	3'	Sr - Te

Продолжение табл. 1.5			
4	K - Kr	4'	Ca - Br
5	Na - Ar	5'	Mg - Ar
6	Li - Ne	6'	Be - F
7	Sr - I	7'	Ti - Sc
8	Sc - Br	8'	Zr - I
9	Mg - Cl	9'	Hf - At
10	W - Po	10'	Fe - Br
11	Pd - I	11'	Ru - I
12	Ce - Lu	12'	Al - Cl
13	Th - Lr	13'	Os - Po
14	Rb - I	14'	Ca - As
15	Mn - Kr	15'	Rb - Te

Таблица 1.6

Вариант	Элементы б	Вариант	Элементы б
1	V - Ta	1'	Nb - Db
2	Fe - Os	2'	Y - Ac
3	Cu - Au	3'	Na - Cs
4	Li - Fr	4'	Cl - At
5	C - Pb	5'	C - Sn
6	O - Po	6'	Co - Ir
7	Cr - W	7'	K - Fr
8	F - At	8'	Mg - Ba
9	Sc - La	9'	F - I
10	Ni - Pt	10'	Zr - Rf
11	V - Ta	11'	Ca - Ra
12	Be - Ra	12'	Al - Tl
13	Ti - Hf	13'	Si - Sn
14	Mn - Re	14'	Li - Rb
15	Zn - Hg	15'	N - Sb

1.5. Вычислите энергию квантов излучения с длиной волны $\lambda = 600$ нм. Какой цвет имеет это излучение?

1.6. Значения энергий энергетических уровней атома водорода составляют $-5,44 \cdot 10^{-19}$, $-2,42 \cdot 10^{-19}$ и $-1,36 \cdot 10^{-19}$ Дж. Рассчитайте, какому энергетическому уровню соответствует каждое значение.

1.7. Рассчитайте скорость электрона, соответствующую длине волны де Бройля, равной 0,01 нм.

1.8. Определите радиус электронной орбиты атома водорода и скорость электрона на ней при $n = 3$.

1.9. Во сколько раз изменится радиус орбиты и энергия атома водорода при переходе из состояния с $n = 5$ в состояние с $n = 1$?

1.10. Определите длину волны λ света, испускаемого атомом водорода при его переходе с энергетического уровня $n = 4$ на энергетический уровень с $n = 2$.

1.11. Определите минимальную длину волны в серии Бальмера.

1.12. Рассчитайте число протонов и нейтронов в ядре атома кальция (изотоп с относительной атомной массой 42) и ядра атома радия (изотоп с относительной атомной массой 226).

1.13. Природный хлор содержит два изотопа: ^{35}Cl и ^{37}Cl . Относительная атомная масса хлора равна 35,45. Определите молярную долю каждого изотопа хлора.

1.14. На основе учения о строении атома объясните, почему энергетический s -подуровень атома содержит одну атомную орбиталь, p -подуровень – три, d -подуровень – пять и f -подуровень – семь атомных орбиталей. Укажите максимальное число электронов на s -, p -, d - и f -энергетических подуровнях атома.

1.15. Какие значения могут принимать числа n , l_n , m_e , s ? Укажите значение орбитального квантового числа для последнего электрона атома скандия.

1.16. Какие значения принимает магнитное квантовое число при главном квантовом числе $n = 3$ и орбитальном квантовом числе $l_n = 2$?

1.17. Составьте таблицу значений четырех квантовых чисел n , l_n , m_e , s , определяющих каждый из электронов атома фосфора в нормальном состоянии

Номер электрона	n	l_n	m_e	s
1				
2				
3				
и т.д.				

1.18. Сколько свободных p -орбиталей содержится в атоме элемента, последний электрон которого характеризуется следующими значениями квантовых чисел: $n = 5$, $l_n = 1$, $m_e = 0$, $s = +1/2$?

1.19. Сколько свободных d -орбиталей содержится в атоме элемента, последний электрон которого характеризуется следующими значениями квантовых чисел: $n = 4$, $l_n = 2$, $m_e = -1$, $s = +1/2$?

1.20. Сколько свободных f -орбиталей содержится в атоме элемента, последний электрон которого характеризуется следующими значениями квантовых чисел: $n = 5$, $l_n = 3$, $m_e = -2$, $s = +1/2$?

1.21. Какие энергетические подуровни и уровни называются валентными? Укажите валентные подуровни в приведенных электронных формулах следующих атомов:

- а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$; б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$;
в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

1.22. Какие элементы называются *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементами? Сколько энергетических подуровней содержит валентный уровень *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементов соответственно?

1.23. Напишите электронные формулы ${}_{23}\text{V}$ и ${}_{33}\text{As}$ и покажите различия между *d*- и *p*-элементами.

1.24. Напишите электронные формулы ${}_{38}\text{Sr}$ и ${}_{48}\text{Cd}$ и покажите различия между *s* и *d*-элементами.

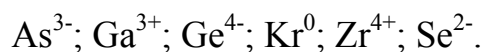
1.25. Напишите электронную формулу атомов ${}_{57}\text{La}$ и ${}_{58}\text{Ce}$ и для последнего электрона укажите значения всех четырех квантовых чисел.

1.26. Назовите элементы, которым соответствуют следующие электронные формулы:

- а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$; б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$;
в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$.

Определите порядковый номер элементов, период и группу, к которым они относятся.

1.27. Укажите, что объединяет атомы в указанной степени окисления в данном наборе:



Напишите электронные формулы данных частиц.

1.28. Объясните зависимость радиуса атомов от порядкового номера элементов третьего периода Периодической системы Д.И.Менделеева.

1.29. Как изменяется первая энергия ионизации при переходе от лития к другим металлам I группы? На основании ответа объясните, почему лучше использовать в фотоэлементах калий или цезий, чем натрий или литий.

1.30. Значения потенциалов ионизации первых четырех электронов атома бора таковы:

$$I_1 = 8,29 \text{ эВ}; I_2 = 25,16 \text{ эВ}; I_3 = 37,9 \text{ эВ}; I_4 = 258,73 \text{ эВ}.$$

Объясните эти величины на основании электронной конфигурации атома бора и определите число валентных электронов бора.

1.31. Как изменяется радиус атома, энергия ионизации и электроотрицательность для элементов, электронная формула которых описывается выражением $ns^2(n-1)d^6$?

1.32. Сравните значения сродства к электрону атомов O и S; O и N. Объясните разницу в значениях в каждой приведенной паре атомов. Воспользуйтесь табличными данными.

2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

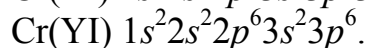
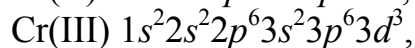
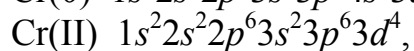
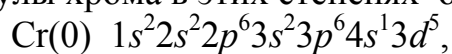
Решение типовых задач

Пример 1. Напишите электронную формулу атома **Cr** в устойчивых степенях окисления. Приведите примеры соединений хрома в этих степенях окисления.

Решение

Для хрома характерны следующие степени окисления: 0, +2, +3, +6.

Электронные формулы хрома в этих степенях окисления следующие:



Нулевая степень окисления хрома проявляется в простом веществе, а также в карбониле $[\text{Cr}^0(\text{CO})_6]$.

Степень окисления +2 хром имеет в гидроксиде $\text{Cr}(\text{OH})_2$, солях типа CrCl_2 и др.

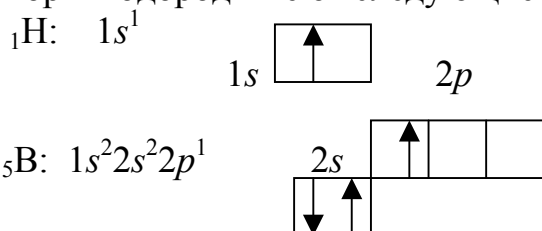
Примером соединения хрома в степени окисления +3 может служить оксид Cr_2O_3 . Эта степень окисления наиболее характерна для хрома.

Степень окисления +6 проявляется в оксиде CrO_3 , хроматах типа K_2CrO_4 и др.

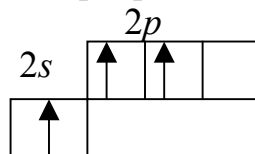
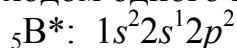
Пример 2. С позиций метода валентных связей (ВС) покажите образование молекулы BH_3 . Какие орбитали соединяющихся атомов участвуют в образовании связей? Сколько σ - и π -связей содержит молекула BH_3 ? Какова пространственная структура молекулы? Каков тип гибридизации центрального атома в указанном соединении (если есть)? Отметьте полярность связей и полярность молекулы в целом.

Решение

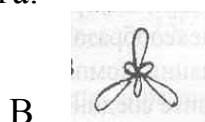
Бор и водород имеют следующие электронные формулы:



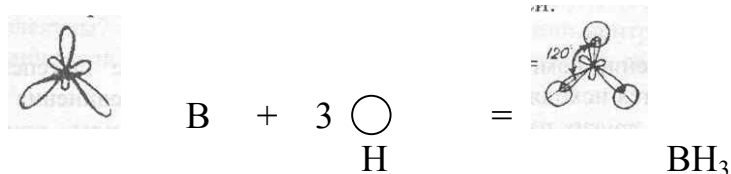
В невозбужденном состоянии атом бора имеет один неспаренный электрон. Для образования трех связей необходимо распаривание $2s$ -электронов с переходом одного из них на $2p$ -орбиталь:



Для образования трех одинаковых связей В-Н необходима гибридизация одного $2s$ и двух $2p$ -орбиталей - sp^2 -гибридизация с образованием трех гибридных орбиталей, расположенных в одной плоскости под углом 120° относительно друг друга:



Образованные гибридные орбитали перекрываются с s -орбиталями атома водорода с образованием трех σ -связей:



Молекула BH_3 имеет плоское треугольное строение.

Для определения полярности связей В-Н необходимо сравнить значения ОЭО атомов В и Н; ОЭО(В) = 2,0; ОЭО(Н) = 2,1. Поскольку электроотрицательность водорода больше, то связь В-Н будет полярной. Однако в целом молекула BH_3 не обладает полярностью, так как полярность связей В-Н, направленных к вершинам правильного треугольника, взаимно компенсируется.

Таким образом, в образовании молекулы BH_3 принимают участие s -орбитали атома Н и sp -гибридные орбитали бора. Молекула BH_3 не полярна, хотя содержит три полярные σ -связи, имеет плоскую треугольную структуру. Атом В находится в состоянии sp^2 -гибридизации.

Пример 3. Используя значения относительной электроотрицательности атомов, расположите соединения HF , HCl , HBr , HI в порядке возрастания ионности связи. К какому из соединяющихся атомов смещено электронное облако и почему?

Р е ш е н и е

О степени ионности связи можно судить на основе разности относительных электроотрицательностей атомов:

ОЭО: Н - 2,1; F - 4; Cl - 3,0; Br - 2,8; I - 2,5.

Связь:	HF	HCl	HBr	HI
ΔOEO :	1,9	0,9	0,7	0,4

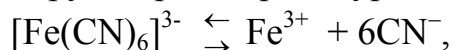
Следовательно, в порядке возрастания ионности связей указанные молекулы можно расположить в ряд: HI - HBr - HCl - HF; электронная плотность при образовании химической связи смещается к более электроотрицательному атому. Поэтому в HF электронная плотность смещена к F; в HCl - к Cl; в HBr - к Br; в HI - к I.

Пример 4. В комплексном соединении $K_3[Fe(CN)_6]$ отметьте: комплексообразователь, лиганды, внутреннюю и внешнюю сферы. Определите степень окисления комплексообразователя и координационное число. Напишите уравнение диссоциации комплекса, приведите выражение константы нестойкости ($K_{нест}$). Назовите соединение.

Р е ш е н и е

В данном соединении комплексообразователь Fe^{3+} . Степень окисления иона железа определяется исходя из нейтральности соединения в целом и зарядов входящих в него других частиц: K^+ и CN^- ; лиганды - ионы CN^- ; координационное число - 6; внутренняя сфера $[Fe(CN)_6]^{3-}$; внешняя сфера K^+ .

Комплекс диссоциирует в растворе по уравнению:



$$K_{нест} = \frac{C_{Fe^{3+}} \cdot C_{CN^-}^6}{C_{[Fe(CN)_6]^{3-}}}$$

В соответствии с правилами ИЮПАК это соединение называется гексацианоферрат (III) калия.

Задачи

2.1. Напишите электронную формулу атома указанного элемента в устойчивых степенях окисления. Приведите примеры соединений элемента в этих степенях окисления.

Таблица 2.1

Вариант	Элемент	Вариант	Элемент
1	Mn	1'	N
2	Br	2'	Sb
3	P	3'	Sn
4	As	4'	Ni

Продолжение табл. 2.1			
5	Si	5'	Ti
6	Se	6'	C
7	I	7'	F
8	Al	8'	Pb
9	Cl	9'	Zn
10	Co	10'	Cu
11	V	11'	Au
12	W	12'	Fe
13	Nb	13'	Ca
14	O	14'	Rb
15	S	15'	Ag

2.2. С позиций метода ВС покажите образование предложенной молекулы. Какие орбитали соединяющихся атомов участвуют в образовании связей? Сколько σ - и π -связей содержит молекула? Какова пространственная структура молекулы? Каков тип гибридизации центрального атома в указанном соединении (если есть)? Отметьте полярность связей и полярность молекулы в целом.

Таблица 2.2

Вариант	Молекула	Вариант	Молекула
1	H ₂ O	1'	C ₂ H ₄
2	PH ₃	2'	SiF ₄
3	Cl ₂	3'	OF ₂
4	O ₂	4'	PCl ₃
5	NH ₃	5'	AsH ₃
6	CF ₄	6'	SbH ₃
7	BeBr ₂	7'	BeI ₂
8	H ₂ S	8'	CH ₃ F
9	N ₂	9'	H ₂ Te
10	SiH ₄	10'	HI
11	BCl ₃	11'	I ₂
12	H ₂ Se	12'	C ₂ H ₂
13	HBr	13'	CCl ₄
14	Br ₂	14'	AlCl ₃
15	CO ₂	15'	COCl ₂

2.3. Используя значения относительной электроотрицательности атомов, расположите указанные соединения в порядке возрастания ионности связи. К какому из соединяющихся атомов смещено электронное облако и почему?

Таблица 2.3

Вариант	Соединение	Вариант	Соединение
1	NH ₃ , PH ₃ , AsH ₃ , SbH ₃	1'	LiCl, NaCl, KCl, RbCl
2	BeF ₂ , BF ₃ , CF ₄ , NF ₃	2'	BeF ₂ , MgF ₂ , CaF ₂ , BaF ₂
3	H ₂ O, H ₂ S, H ₂ Se, H ₂ Te	3'	Rb ₂ S, K ₂ S, Na ₂ S, Li ₂ S
4	CF ₄ , NF ₃ , OF ₂ , F ₂	4'	MnCl ₂ , FeCl ₂ , NiCl ₂ , MgCl ₂
5	NaF, NaCl, NaBr, NaI	5'	OF ₂ , TeF ₂ , SeF ₂ , SF ₂
6	H ₂ O, Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O	6'	LiF, NaCl, KBr, RbI
7	BeO, MgO, CaO, SrO	7'	BaI ₂ , CaBr ₂ , MgCl ₂ , BeF ₂
8	CO ₂ , SiO ₂ , GeO ₂ , SnO ₂	8'	AlCl ₃ , GaBr ₃ , BF ₃ , InI ₃
9	BeO, B ₂ O ₃ , CO ₂ , NO ₂	9'	CF ₄ , GeBr ₄ , SnI ₄ , SiCl ₄
10	BH ₃ , CH ₄ , NH ₃ , OH ₂	10'	RbCl, SrCl ₂ , InCl ₃ , SnCl ₂
11	NaCl, MgCl ₂ , AlCl ₃ , SiCl ₄	11'	SnCl ₄ , SbCl ₃ , TeCl ₂ , ICl
12	N ₂ O, NO, NO ₂ , N ₂ O ₄	12'	NaCl, CuCl, AgCl, AuCl
13	B ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , In ₂ O ₃	13'	Ta ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ , As ₂ O ₅ , P ₂ O ₅
14	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , P ₂ O ₅ , SO ₂	14'	PbO ₂ , SnO ₂ , ZrO ₂ , TiO ₂
15	SiH ₄ , PH ₃ , H ₂ S, HCl	15'	SnI ₄ , GeBr ₄ , TiBr ₄ , SiCl ₄

2.4. В указанном комплексном соединении отметьте комплексообразователь, лиганды, внутреннюю и внешнюю сферы; определите степень окисления комплексообразователя и координационное число. Напишите уравнение диссоциации комплекса, приведите выражение константы нестойкости ($K_{\text{нест}}$). Назовите это соединение.

Таблица 2.4

Вариант	Соединение	Вариант	Соединение
1	[Zn(NH ₃) ₄]Cl ₂	1'	[Co(H ₂ O)(NH ₃) ₄ (CN)]Br ₂
2	[Al(H ₂ O) ₆]Cl ₃	2'	[Co(NH ₃) ₅ (SO ₄)]NO ₃
3	K ₂ [BeF ₄]	3'	[Pd(NH ₃) ₃ Cl]Cl
4	K[Al(OH) ₄]	4'	(NH ₄) ₃ [RhCl ₆]
5	K ₂ [Be(SO ₄) ₂]	5'	K ₂ [Co(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄]
6	[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂]	6'	K ₂ [Pt(OH) ₅ Cl]
7	[Co(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂	7'	K ₂ [Cu(CN) ₄]
8	[Cr(H ₂ O) ₅ Cl]SO ₄	8'	[Cr(H ₂ O) ₄ (PO ₄)]
9	[Cr(H ₂ O) ₄ Cl ₂]Cl	9'	[Cu(NH ₃) ₂ (SCN) ₂]
10	[Pt(NH ₃) ₃ Cl]Cl	10'	[Rh(NH ₃) ₃ (NO ₂) ₃]
11	[Co(NH ₃) ₅ Br]SO ₄	11'	[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄]
12	Ba[Cr(NH ₃) ₂ (SCN) ₄] ₂	12'	[Co(NH ₃) ₅ (H ₂ O)]Cl ₃
13	(NH ₄) ₂ [Pt(OH) ₂ Cl ₄]	13'	[Ag(NH ₃) ₂]NO ₃
14	[Pd(H ₂ O)(NH ₃) ₂ Cl]Cl	14'	K[Ag(CN) ₂]
15	[Cu(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	15'	[Co(NH ₃) ₃ (NO ₂) ₃]

2.5. Определите степени окисления элементов в следующих соединениях: K_2MnO_4 , $Ba(ClO_3)_2$, F_2O , $Ca(NO_3)_2$, H_2SiF_6 , H_2O_2 , $Cr_2(SO_4)_3$.

2.6. Сероводород при обычной температуре - газ, а вода - жидкость. Чем можно объяснить это различие в свойствах?

2.7. В чем заключается сущность донорно-акцепторного механизма образования химической связи? Приведите три примера соединений, связь в которых образована по этому механизму.

2.8. Дайте характеристику водородной связи. В каких случаях возможно ее образование? Приведите примеры.

2.9. Приведите формулы четырех соединений, в состав которых входят ионы с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

2.10. Почему существует ион NH_4^+ и не существует ион CH_5^+ ?

2.11. Сколько электронов и протонов содержат следующие молекулы и ионы: H_3O^+ , NCl_3 ?

2.12. Определите степени окисления элементов в следующих соединениях: $CaCrO_4$, $Sr(ClO)_2$, F_2O , $Ca_3(PO_4)_2$, NH_4NO_3 , $Fe_2(SO_4)_3$.

2.13. Опишите пространственное строение следующих молекул: $AlCl_3$ и PH_3 . Объясните причины их различия.

2.14. Опишите пространственное строение следующих молекул: H_2O , BeF_2 . Объясните причины их различия.

2.15. Определите степени окисления элементов в следующих соединениях: FeS , $K_3[Fe(CN)_6]$, Fe_2O_3 , $Mn[PtF_6]$, CH_2Cl_2 , CH_3COOH .

2.16. Какую валентность может проявлять сера в своих соединениях? Изобразите структуру атома серы в нормальном и возбужденном состояниях.

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

2.18. Каково взаимное расположение электронных облаков при sp^3 -гибридизации? Приведите примеры соответствующих соединений. Какую пространственную конфигурацию могут иметь молекулы веществ с таким типом гибридизации?

2.19. В чем причина различной пространственной структуры молекул BCl_3 и NH_3 ?

2.20. Какую форму могут иметь трехатомные молекулы типа AB_2 ? Рассмотрите на примерах CO_2 и H_2O .

2.21. Объясните механизм образования молекулы SiF_4 . Может ли существовать ион CF_6^{2-} ?

2.22. Как изменяется прочность связи в ряду: $HF-HCl-HBr-HI$? Укажите причины этих изменений.

2.23. Объясните механизм образования ковалентных связей в молекулах CH_4 , NH_3 и в ионе NH_4^+ . Могут ли существовать ионы CH_5^+ и NH_5^{2+} ?

2.24. Объясните механизм образования молекулы BF_3 и иона BF_4^- . Какой атом или ион служит донором электронной пары при образовании иона BF_4^- ?

2.25. Дипольные моменты молекул BF_3 и NF_3 равны соответственно 0 и 0,2D. Объясните причины неполярности первой и полярности второй молекул.

2.26. Какую ковалентную связь называют σ -связью и какую π -связью? Ответ разберите на конкретных примерах.

2.27. Каково взаимное расположение электронных облаков при sp^2 -гибридизации? Какую пространственную конфигурацию могут иметь молекулы веществ с таким типом гибридизации? Приведите примеры соответствующих соединений.

2.28. В чем заключается sp -гибридизация атомных орбиталей? Приведите примеры молекул, при образовании которых происходит sp -гибридизация атомных орбиталей. Какова структура этих молекул?

2.29. Приведите формулы четырех соединений, в состав которых входят ионы с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6$.

2.30. Какие типы химических связей вам известны? Одинаковый ли тип связи в следующих соединениях: HCl , Cl_2 , RbCl ? Ответы поясните.

2.31. Молекула PbCl_2 угловая, а молекула HgCl_2 линейная. Объясните различную пространственную структуру этих молекул.

2.32. Какие атомы или ионы называют донорами и акцепторами электронных пар? Приведите примеры.

2.33. Какие элементы II периода могут быть донорами и акцепторами электронных пар? Чем это определяется? Возможна ли донорная или акцепторная функция для центрального атома в молекулах: BeF_2 , BF_3 , CF_4 , NH_3 , H_2O , PCl_5 ?

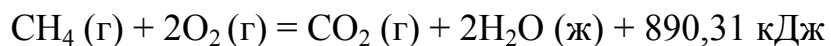
2.34. Приведите примеры молекул, которые содержат: а) только σ -связи; б) одну σ - и одну π -связь; в) две σ - и одну π -связь; г) две σ - и две π -связи; ж) четыре σ - и две π -связи.

2.35. Сколько σ - и π -связей содержат молекулы: SF_6 , CCl_4 , SO_3 , PCl_5 , POCl_3 , C_2H_4 , C_2H_2 , SO_2Cl_2 , COCl_2 ?

3. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Решение типовых задач

Пример 1. Реакция горения протекает по уравнению



Вычислите, сколько тепла выделится при сгорании 100 л (н.у.) углеводорода?

Р е ш е н и е

В данном термодинамическом уравнении дано значение стандартной энтальпии сгорания $\Delta H_{\text{сгор}}^0$, то есть тепловой эффект реакции окисления 1 моля (22,4 л) газообразного метана (CH_4). 100 л газа в нормальных условиях (н.у.) соответствуют $\frac{100}{22,4}$ молям газа, следовательно, при сгорании 100 л газа выделится $\left(890,31 \cdot \frac{100}{22,4}\right) = 3974,60$ кДж тепла (зависимостью ΔH от температуры пренебречь).

Пример 2. При соединении 27 г алюминия с кислородом выделилось 836,8 кДж тепла. Определите энтальпию образования оксида алюминия (Al_2O_3).

Р е ш е н и е

Энтальпией образования сложного соединения называется тепловой эффект образования 1 моля этого соединения из простых веществ, взятых в устойчивом состоянии при заданных условиях. То есть для получения 1 моля Al_2O_3 необходимо 2 моля атомов Al, что составляет 54 г.

По условию задачи:

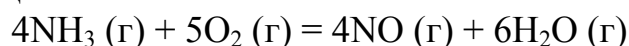
при соединении 27 г алюминия выделится 836,8 кДж ,

при соединении 54 г алюминия выделится Q кДж ,

$$Q = \frac{54 \cdot 836,8}{27} = 1673,6 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f, \text{Al}_2\text{O}_3}^0 = - 1673,6 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 3. Рассчитайте изменение внутренней энергии (ΔU) в химической реакции:



Р е ш е н и е

$\Delta H_{f,298}^0$ реагентов и продуктов реакции находим из табл. П 1.

$$\Delta U_{\text{х.р.}} = \Delta H_{\text{х.р.}} - \Delta nRT,$$

$$\Delta n = \sum n_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}} = (4+6) - (4+5) = 1,$$

n – число молей газообразных веществ.

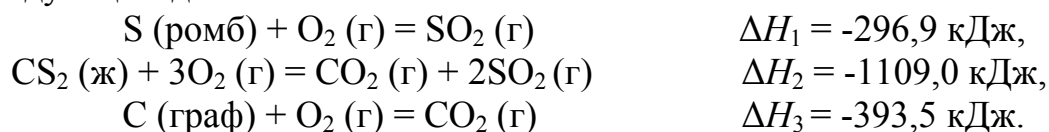
По закону Гесса определяем энтальпию химической реакции

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = 4\Delta H_{f,\text{NO}}^0 + 6\Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}^0 - 4\Delta H_{f,\text{NH}_3}^0 = 4 \cdot 90,37 + 6 \cdot (-241,84) - 4 \cdot (-46,19) = -904,8 \text{ кДж};$$

$$R = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}; \quad T = 298 \text{ К};$$

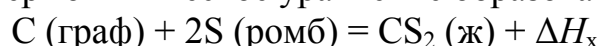
$$\Delta U = -904,8 - 8,31 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = -907,28 \text{ кДж}.$$

Пример 4. Рассчитайте энтальпию образования жидкого сероуглерода (CS_2) по следующим данным:



Р е ш е н и е

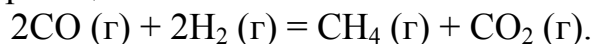
Составим термохимическое уравнение образования $\text{CS}_2 (\text{ж})$:



Для определения $\Delta H_{\text{х}}$ производим соответствующие алгебраические действия с термохимическими уравнениями, чтобы получить искомое, аналогичные действия производим и с ΔH_i :

2	S(ромб) + O ₂ = SO ₂ (г) + ΔH ₁
1	C (граф) + O ₂ = CO ₂ + ΔH ₃
- 1	CS ₂ (ж) + 3O ₂ = CO ₂ (г) + 2SO ₂ + ΔH ₂
$2\text{S (ромб)} + \cancel{3\text{O}_2} + \text{C (граф)} - \cancel{3\text{O}_2} - \text{CS}_2 = \cancel{2\text{SO}_2} + \cancel{\text{CO}_2} - \cancel{\text{CO}_2} - \cancel{2\text{SO}_2} =$ $= 2 \Delta H_1 + \Delta H_3 - \Delta H_2$ $2\text{S (ромб)} + \text{C (граф)} = \text{CS}_2 + 2 \Delta H_1 + \Delta H_3 - \Delta H_2$ $\Delta H_{\text{х}} = -2 \Delta H_1 - \Delta H_3 + \Delta H_2 = -121,7 \text{ кДж/моль}.$	

Пример 5. Вычислите ΔH_{298}^0 (кДж), ΔS_{298}^0 (Дж/К), ΔG_{298}^0 (кДж) для следующей реакции:



Возможна ли реакция при $P = 1$ атм и $T = 298$ К? Вычислите температуру равновесия реакции и константы равновесия при 298 и 1000 К.

Р е ш е н и е

По закону Гесса определяем ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 (термодинамические параметры из табл.П1, с.101).

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{f,\text{CH}_4}^0 + \Delta H_{f,\text{CO}_2}^0 - 2\Delta H_{f,\text{CO}}^0 = -247,35 \text{ кДж}.$$

$$\Delta S_{298}^0 = -256,21 \text{ Дж/К}.$$

ΔG_{298}^0 определяем по второму закону термодинамики:

$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0 = -247,35 - 298 \cdot (-256,21) \cdot 10^{-3} = -170,99 \text{ кДж}$, то есть реакция при 298 К термодинамически вероятна.

Температура равновесия реакции – это $T_{\text{равн}}$, когда $\Delta G_T^0 = 0$.

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-247,35}{-256,21 \cdot 10^{-3}} = 965 \text{ К}.$$

$K_{\text{равн}}^{298} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = 10^{-\frac{\Delta G^0}{2,3RT}} = 10^{30}$. Большое значение $K_{\text{равн}}^{298}$ свидетельствует о том, что в стандартных условиях идет практически только прямая реакция.

$K_{\text{равн}}$ при 1000 К определяем по формуле

$$K_{\text{равн}}^{1000} = e^{-\frac{\Delta H^0 - T\Delta S}{RT}} = e^{-\frac{-247,35 - 1000 \cdot (-256,21 \cdot 10^{-3})}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3}} = 0,34.$$

Следовательно, при $T = 1000$ К в равновесной смеси преобладают исходные вещества.

Ответ: $\Delta H_{298}^0 = -247,35 \text{ кДж}$; $\Delta S_{298}^0 = -256 \text{ Дж/К}$; $\Delta G_{298}^0 = -170,99 \text{ кДж}$;

$T_{\text{равн}} = 965 \text{ К}$; $K_{\text{равн}}^{298} = 10^{30}$; $K_{\text{равн}}^{1000} = 0,34$.

Задачи

3.1. Вычислите, сколько тепла выделится при сгорании 100 литров (н.у.) углеводорода. Реакция горения протекает по уравнению :

Таблица 3.1

Вариант	Уравнение
1	$C_2H_6(г) + 3,5O_2(г) = 2CO_2(г) + 2H_2O(ж) + 1559,88 \text{ кДж}$
2	$C_2H_2(г) + 2,5O_2(г) = 2CO_2(г) + H_2O(ж) + 1299,63 \text{ кДж}$
3	$C_2H_4(г) + 3O_2(г) = 2CO_2(г) + 2H_2O(ж) + 1410,97 \text{ кДж}$
4	$C_3H_8(г) + 5O_2(г) = 3CO_2(г) + 4H_2O(ж) + 2219,99 \text{ кДж}$
5	$C_3H_6(г) + 4,5O_2(г) = 3CO_2(г) + 3H_2O(ж) + 2017,64 \text{ кДж}$
6	$C_4H_{10}(г) + 6,5O_2(г) = 4CO_2(г) + 5H_2O(ж) + 3127,94 \text{ кДж}$
7	$C_4H_8(г) + 6O_2(г) = 4CO_2(г) + 4H_2O(ж) + 2718,51 \text{ кДж}$
8	$C_4H_6(г) + 5,5O_2(г) = 4CO_2(г) + 3H_2O(ж) + 2543,46 \text{ кДж}$
9	$C_5H_{12}(г) + 8O_2(г) = 5CO_2(г) + 6H_2O(ж) + 3536,19 \text{ кДж}$
10	$C_5H_{10}(г) + 7,5O_2(г) = 5CO_2(г) + 5H_2O(ж) + 3319,51 \text{ кДж}$
11	$C_3H_4(г) + 4O_2(г) = 3CO_2(г) + 2H_2O(ж) + 1944,31 \text{ кДж}$
12	$C_6H_6(г) + 7,5O_2(г) = 6CO_2(г) + 3H_2O(ж) + 2120,98 \text{ кДж}$
13	$C_6H_{12}(г) + 9O_2(г) = 6CO_2(г) + 6H_2O(ж) + 2772,47 \text{ кДж}$
14	$C_6H_{14}(г) + 9,5O_2(г) = 6CO_2(г) + 7H_2O(ж) + 3414,22 \text{ кДж}$
15	$C_6H_8(г) + 8O_2(г) = 6CO_2(г) + 4H_2O(ж) + 2331,97 \text{ кДж}$

При соединении определенного количества вещества с кислородом выделилось тепло. Определите энтальпию образования оксидов.

Таблица 3.1.1

Вариант	Вещество	Масса, г	Выделенное тепло, кДж
1'	Al	27	836,8
2'	B	27,5	1569,0
3'	P	248	6192,3
4'	Fe	560	4100,3
5'	Si	2,8	87,2
6'	Li	28	1190,8
7'	Ca	160	2538,9
8'	Fe	112	539,7
9'	S	160	1485,3
10'	Na	46	416,3
11'	K	78	780,0
12'	Cr	26	285,3
13'	Zn	13	40,2
14'	Ca	5	14,0
15'	Mg	12	300,5

3.2. Не проводя расчета определите, для каких из нижеприведенных реакций разница в значениях ΔH и ΔU будет равна нулю.

Таблица 3.2

Вариант	Уравнения реакций	Вариант	Уравнения реакций
1	А. $C (г) + 1/2 O_2 (г) \rightarrow CO (г)$ Б. $C (г) + O_2 (г) \rightarrow CO_2 (г)$ В. $2C (г) + 3H_2 (г) \rightarrow C_2H_6 (г)$	1'	А. $1/2 N_2 (г) + 3/2 H_2 (г) \rightarrow NH_3 (г)$ Б. $N_2 (г) + 2H_2 (г) \rightarrow N_2H_4 (г)$ В. $N_2 (г) + 2H_2 (ж) \rightarrow N_2H_2 (г)$
2	А. $S (тв) + O_2 (г) \rightarrow SO_2 (г)$ Б. $S (тв) + 3/2 O_2 (г) \rightarrow SO_3 (г)$ В. $S (тв) + H_2 (г) \rightarrow H_2S (г)$	2'	А. $1/2 N_2 (г) + 1/2 O_2 (г) \rightarrow NO (г)$ Б. $1/2 N_2 (г) + O_2 (г) \rightarrow NO_2 (г)$ В. $N_2 + 5/2 O_2 (г) \rightarrow N_2O_5 (г)$
3	А. $H_2 (г) + O_2 (г) \rightarrow H_2O_2 (г)$ Б. $H_2 (г) + 1/2 O_2 (ж) \rightarrow H_2O (г)$ В. $H_2 (г) + 1/2 O_2 (г) \rightarrow H_2O (ж)$	3'	А. $Al (тв) + 1/2 Cl_2 (г) \rightarrow AlCl (г)$ Б. $Al (тв) + 3/2 Cl_2 (г) \rightarrow AlCl_3 (г)$ В. $Al (тв) + 3/2 Cl_2 (ж) \rightarrow AlCl_3 (тв)$

Не проводя расчета определите, для каких из нижеприведенных реакций разница в значениях Q_v и Q_p будет наибольшей.

Таблица 3.2.1

Вариант	Уравнения реакций	Вариант	Уравнения реакций
4	А. $Cl_2 (г) + 1/2 O_2 (г) \rightarrow Cl_2O (г)$ Б. $Cl_2 (г) + 5/2 O_2 (г) \rightarrow Cl_2O_5 (г)$ В. $Cl_2 (г) + 3/2 O_2 (г) \rightarrow Cl_2O_3 (г)$	4'	А. $C (тв) + 2H_2 (г) \rightarrow CH_4 (г)$ Б. $2C (тв) + 3H_2 (г) \rightarrow C_2H_6 (г)$ В. $6C (тв) + 3H_2 (г) \rightarrow C_6H_6 (г)$

Рассчитайте изменение внутренней энергии (кДж) в химической реакции

Таблица 3.2.2

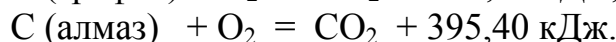
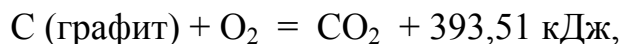
Вариант	Уравнения реакций	Вариант	Уравнения реакций
5	$2Cl_2 + 2H_2O(г) = 4HCl (г) + O_2$	5'	$2CO(г) + 2H_2(г) = CH_4(г) + CO_2(г)$
6	$CO_2 (г) + C (к) = 2CO (к)$	6'	$2SO_2 (г) + O_2 (г) = 2SO_3 (г)$
7	$2CH_4(г) = C_2H_4(г) + 2H_2(г)$	7'	$COCl_2(г) = CO(г) + Cl_2(г)$

Не производя вычислений установите знак ΔS^0 следующих процессов

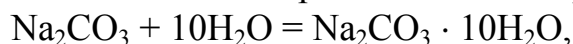
Таблица 3.2.3

Вариант	Уравнения реакций	Вариант	Уравнения реакций
8	$\text{KCl (тв)} \rightarrow \text{KCl (водн)}$ $\text{CaCO}_3 \text{ (тв)} \rightarrow \text{CaO(тв)} + \text{CO}_2\text{(г)}$	8'	$\text{N}_2 \text{ (г)} + 3 \text{ H}_2 \text{ (г)} \rightarrow 2 \text{ NH}_3 \text{ (г)}$ $\text{Ag}^+ \text{ (водн)} + \text{Cl}^- \text{ (водн)} \rightarrow \text{AgCl (тв)}$
9	$\text{CuO (тв)} \rightarrow \text{Cu(тв)} + 1/2 \text{ O}_2\text{(г)}$ $\text{Cl}_2 \text{ (г)} \rightarrow 2 \text{ Cl (г)}$	9'	$\text{CO}_2\text{(к)} = \text{CO}_2\text{(г)}$ $2\text{NO(г)} + \text{O}_2\text{(г)} = 2\text{NO}_2\text{(г)}$
10	$2\text{H}_2\text{S(г)} + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O(ж)} + 2\text{SO}_2\text{(г)}$	10'	$\text{MgO(к)} + \text{H}_2\text{(г)} = \text{Mg(к)} + \text{H}_2\text{O(ж)}$
11	$\text{C(граф)} + \text{CO}_2 = 2\text{CO(г)}$	11'	$\text{CH}_3\text{COOH(водн)} = \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ (водн)} + \text{H}^+ \text{ (водн)}$
12	$4\text{HCl(г)} + \text{O}_2\text{(г)} = 2\text{Cl}_2\text{(г)} + 2\text{H}_2\text{O(г)}$	12'	$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{(к)} = \text{N}_2\text{O(г)} + 2\text{H}_2\text{O(г)}$
13	$2\text{CO(г)} + 2\text{H}_2\text{(г)} = \text{CH}_4\text{(г)} + \text{CO}_2\text{(г)}$	13'	$\text{COCl}_2 \text{ (г)} = \text{CO (г)} + \text{Cl}_2 \text{ (г)}$
14	$2\text{SO}_2 \text{ (г)} + \text{O}_2 \text{ (г)} = 2\text{SO}_3 \text{ (г)}$	14'	$\text{CH}_4\text{(г)} + 2\text{O}_2\text{(г)} = \text{CO}_2\text{(г)} + 2\text{H}_2\text{O(г)}$
15	$2\text{CH}_4 \text{ (г)} = \text{C}_2\text{H}_2 \text{ (г)} + 3\text{H}_2 \text{ (г)}$ $2\text{CH}_4 \text{ (г)} = \text{C}_2\text{H}_4 \text{ (г)} + 2\text{H}_2 \text{ (г)}$	15'	$2\text{CO (г)} + \text{O}_2 \text{ (г)} = 2\text{CO}_2 \text{ (г)}$ $\text{CO (г)} + \text{H}_2\text{O (г)} = \text{CO}_2 \text{ (г)} + \text{H}_2 \text{ (г)}$

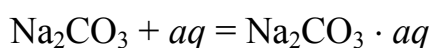
3.3. Зная теплоты сгорания графита и алмаза, вычислите неподдающуюся экспериментальному определению теплоту превращения графита в алмаз:



3.4. Определите энтальпию гидратации соды по реакции

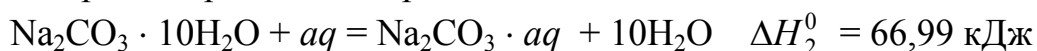


если при растворении безводной соды



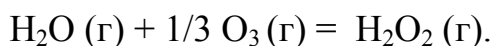
$$\Delta H_1^0 = -25,12 \text{ кДж}$$

и при растворении кристаллогидрата



3.5. Для реакции $2\text{O}_3 \text{ (г)} = 3\text{O}_2 \text{ (г)}$ $\Delta H_{\text{реакции}}^0 = -288,90 \text{ кДж.}$

Используя $\Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}}^0$, вычислите изменение энтальпии в реакции



3.6. Вычислите ΔH_{298}^0 (кДж/моль), ΔS_{298}^0 (Дж/моль·К), ΔG_{298}^0 (кДж/моль) для нижеуказанных реакций. Возможна ли реакция при $P = 1 \text{ атм}$ и $T = 298 \text{ К}$?

Определите температуру равновесия реакции и константы равновесия при 298 и 1000 К. О чем свидетельствуют значения $T_{\text{равн}}$ и $K_{\text{равн}}$?

Вариант	Уравнения реакций
1	$2\text{CH}_3\text{Cl (г)} + 3\text{O}_2 \text{(г)} = 2\text{CO}_2 \text{(г)} + 2\text{H}_2\text{O (ж)} + 2\text{HCl(г)}$
2	$\text{CH}_4 \text{(г)} + 2\text{O}_2 \text{(г)} = \text{CO}_2 \text{(г)} + 2\text{H}_2\text{O (г)}$
3	$\text{COCl}_2 \text{(г)} = \text{CO (г)} + \text{Cl}_2 \text{(г)}$
4	$\text{CO (г)} + \text{H}_2\text{O (г)} = \text{CO}_2 \text{(г)} + \text{H}_2 \text{(г)}$
5	$2\text{H}_2\text{S (г)} + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O (ж)} + 2\text{SO}_2 \text{(г)}$
6	$2\text{CH}_3\text{OH (ж)} + 3\text{O}_2 \text{(г)} = 4\text{H}_2\text{O (ж)} + 2\text{CO}_2 \text{(г)}$
7	$4\text{HCl (г)} + \text{O}_2 \text{(г)} = 2\text{Cl}_2 \text{(г)} + 2\text{H}_2\text{O (г)}$
8	$\text{CaCO}_3 \text{(к)} + \text{HCl (ж)} = \text{CaCl}_2 \text{(ж)} + \text{CO}_2 \text{(г)} + \text{H}_2\text{O(ж)}$
9	$\text{FeO (к)} + \text{H}_2 \text{(г)} = \text{Fe (к)} + \text{H}_2\text{O (г)}$
10	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{(к)} + \text{H}_2 \text{(г)} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{(к)} + \text{H}_2\text{O (г)}$
11	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{(к)} + 3\text{H}_2 \text{(г)} = 2\text{Fe (к)} + 3\text{H}_2\text{O (г)}$
12	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{(к)} + 4\text{H}_2 \text{(г)} = 3\text{Fe (к)} + 4\text{H}_2\text{O (г)}$
13	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{(к)} + \text{H}_2 \text{(г)} = 3\text{FeO (к)} + \text{H}_2\text{O (г)}$
14	$\text{CO (г)} + 2\text{H}_2 \text{(г)} = \text{CH}_3\text{OH (г)}$
15	$\text{CO(г)} + 3\text{H}_2 \text{(г)} = \text{CH}_4 \text{(г)} + \text{H}_2\text{O (г)}$
1'	$2\text{NH}_3 \text{(г)} = \text{N}_2\text{H}_4 \text{(г)} + \text{H}_2 \text{(г)}$
2'	$\text{MgO (к)} + \text{H}_2 \text{(г)} = \text{Mg (к)} + \text{H}_2\text{O (ж)}$
3'	$\text{C} + 2 \text{N}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2 \text{N}_2$
4'	$4\text{NH}_3 \text{(г)} + 3\text{O}_2 \text{(г)} = 2\text{N}_2 \text{(г)} + 6\text{H}_2\text{O (ж)}$
5'	$\text{SO}_2 \text{(г)} + \text{CO}_2 \text{(г)} = \text{SO}_3 \text{(г)} + \text{CO (г)}$
6'	$4\text{NH}_3 \text{(г)} + 5\text{O}_2 \text{(г)} = 4\text{NO (г)} + 6\text{H}_2\text{O (г)}$
7'	$2\text{Cl}_2 \text{(г)} + \text{O}_2 \text{(г)} = 2\text{Cl}_2\text{O (г)}$
8'	$2\text{ZnS (к)} + 3\text{O}_2 \text{(г)} = 2\text{ZnO (к)} + 2\text{SO}_2 \text{(г)}$
9'	$\text{CaO (к)} + 3\text{C (граф)} = \text{CaC}_2 \text{(к)} + \text{CO (г)}$
10'	$\text{CH}_4 \text{(г)} + \text{Cl}_2 \text{(г)} = \text{CH}_3\text{Cl (г)} + \text{HCl (г)}$
11'	$\text{H}_2\text{S (г)} + \text{Cl}_2 \text{(г)} = 2\text{HCl (г)} + \text{S (к)}$
12'	$\text{H}_2\text{S (г)} + \text{I}_2 \text{(г)} = 2\text{HI (г)} + \text{S (к)}$
13'	$\text{PCl}_5 \text{(г)} = \text{PCl}_3 \text{(г)} + \text{Cl}_2 \text{(г)}$
14'	$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{(к)} + 3\text{SO}_3 \text{(г)} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \text{(к)}$
15'	$2\text{H}_2\text{S (г)} + \text{O}_2 \text{(г)} = 2\text{H}_2\text{O (г)} + 2\text{S (к)}$

3.7. Установите, к какому типу термодинамических систем относятся следующие системы: а) термос со льдом; б) грелка с горячей водой; в) пробирка, в которой протекает реакция: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{(г)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{(ж)} =$

$2\text{NaHSO}_4(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$; г) запаянная ампула с аргоном; д) стеклянный сосуд, в котором протекает реакция нейтрализации: $\text{H}^+(\text{р}) + \text{OH}^-(\text{р}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 55,84 \text{ кДж}$.

3.8. Из набора простых веществ: $\text{O}_3(\text{г})$; $\text{C}(\text{алмаз})$; $\text{Hg}(\text{тв})$; $\text{Na}(\text{тв})$; $\text{P}_4(\text{белый})$; $\text{O}_2(\text{г})$; $\text{Hg}(\text{г})$; $\text{P}(\text{красный})$; $\text{Mg}(\text{ж})$; $\text{Hg}(\text{ж})$; $\text{Br}_2(\text{ж})$; $\text{I}_2(\text{г})$; $\text{Ag}(\text{тв})$; $\text{C}(\text{граф})$; $\text{Br}_2(\text{г})$; $\text{Mg}(\text{тв})$; $\text{I}_2(\text{тв})$ укажите вещества, для которых $\Delta H_f^0 = 0$.

3.9. ΔH_f^0 (кДж/моль) простых веществ в трех различных агрегатных состояниях равны: для К + 89; 0; +2; для I_2 +62; +22; 0; для Li 0; +161; +2. Укажите агрегатное состояние вещества, соответствующее этим значениям.

3.10. Укажите, какие из фазовых переходов будут экзотермическими, какие – эндотермическими: 1) $\text{Hg}(\text{ж})$; 2) $\text{Na}(\text{тв}) = \text{Na}(\text{ж})$; 3) $\text{I}_2(\text{г}) = \text{I}_2(\text{тв})$; 4) $\text{C}(\text{графит}) = \text{C}(\text{алмаз})$; 5) $\text{Br}_2(\text{г}) = \text{Br}_2(\text{ж})$; 6) $\text{S}(\text{ромб}) = \text{S}(\text{г})$.

3.11. Определите, не проводя расчетов, какой из следующих реакций соответствует ΔH_f^0 жидкой H_2SO_4 :

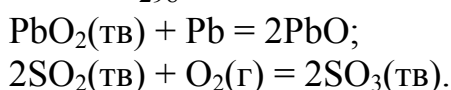
- | | |
|--|--------------------------------------|
| 1) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{г}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$ | $\Delta H_1^0 = -70 \text{ кДж}$; |
| 2) $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ | $\Delta H_2^0 = +28 \text{ кДж}$; |
| 3) $\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{SO}_3(\text{г}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$ | $\Delta H_3^0 = -176 \text{ кДж}$; |
| 4) $\text{H}_2(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) + \text{S}(\text{тв}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$ | $\Delta H_4^0 = -814 \text{ кДж}$; |
| 5) $\text{H}_2(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) + \text{S}(\text{г}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$ | $\Delta H_5^0 = -1093 \text{ кДж}$; |
| 6) $\text{H}_2(\text{г}) + \text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$ | $\Delta H_6^0 = -517 \text{ кДж}$. |

3.12. В каком из следующих процессов должно обнаруживаться наибольшее положительное изменение энтропии?

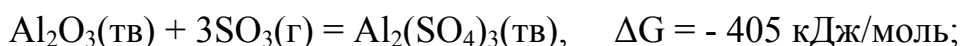
- 1) 1 моль $\text{CH}_3\text{OH}(\text{тв}) \rightarrow 1 \text{ моль } \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$;
- 2) 1 моль $\text{CH}_3\text{OH}(\text{тв}) \rightarrow 1 \text{ моль } \text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$;
- 3) $\frac{1}{2}$ моля $\text{O}_2(\text{г}) + 2 \text{ моля } \text{Na}(\text{тв}) \rightarrow 1 \text{ моль } \text{Na}_2\text{O}(\text{г})$;
- 4) 1 моль $\text{XeO}_4(\text{тв}) \rightarrow 1 \text{ моль } \text{Xe}(\text{г}) + 2 \text{ моля } \text{O}_2(\text{г})$.

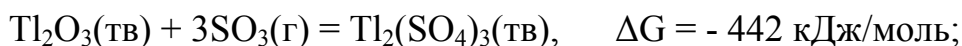
3.13. При взаимодействии 40 мл 2 М раствора HCl с таким же количеством 2 М раствора NaOH температура реакционной смеси увеличилась на 13,7 К. Вычислите $\Delta H_{\text{нейтр}}$, если удельная теплоемкость воды равна 4,18 Дж/(г·К).

3.14. Определите более устойчивую степень окисления Pb и S по значениям ΔG_{298}^0 реакций:



3.15. Укажите, какой оксид (Al_2O_3 или Tl_2O_3) обладает более основными свойствами:





3.16. Для резки и сварки металлов используют высокотемпературное пламя ацетилено-кислородных горелок. Можно ли для этих же целей использовать пламя метано-кислородной горелки? Рассчитайте, в какой из двух типов горелок и во сколько раз выделится больше теплоты при сгорании одинаковых объемов ацетилена и метана.

3.17. Термит (смесь Al и Fe_3O_4) используют для сварки металлических изделий, поскольку при сжигании термита выделяется большое количество тепла. Рассчитайте минимальную массу смеси, которую нужно взять, чтобы выделилось 665,3 кДж теплоты в процессе алюминотермии.

3.18. При сжигании паров этанола в кислороде выделилось 494,2 кДж теплоты и осталось 19,7 л непрореагировавшего кислорода (измерено в стандартных условиях). Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси.

3.19. Найдите теплоту, работу, изменение внутренней энергии и энтальпии при испарении 6 г толуола. Температура кипения толуола равна 383 К, а удельная теплота испарения - 33,6 кДж/моль (пар считать идеальным газом).

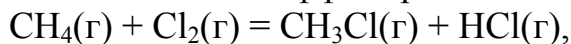
3.20. 100 г бензола испаряется при температуре кипения (353,36 К) и давлении 1,013 Н/м². Теплота испарения 396,48 Дж/г. Рассчитайте работу расширения, теплоту процесса и изменение внутренней энергии.

3.21. Стандартные энтальпии сгорания циклопропана (газ), графита и водорода равны 2092,8; 393,8; 285,3 кДж/моль (до образования жидкой воды). Энтальпия образования пропилена из элементов равна 20,4 кДж/моль. Найдите стандартную энтальпию образования циклопропана и энтальпию изомеризации циклопропана в пропилен.

3.22. Вычислите изменение энтропии, соответствующее превращению 1 г H_2O в лед при 0°C ($\Delta H_{\text{плавл}}^0 = 605 \text{ Дж/моль}$).

3.23. Теплота плавления льда при 0°C равна 333,5 Дж/г. Удельная теплоемкость воды равна 4,18 Дж/(г·К). Удельная теплоемкость льда равна 2,01 Дж/(г·К). Найдите ΔG , ΔH , ΔS для процесса превращения 1 моль переохлажденной воды при -5°C в лед.

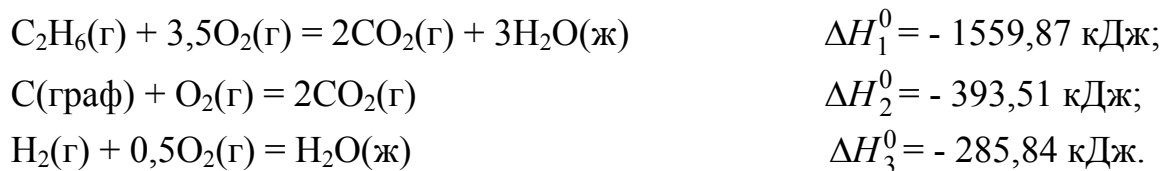
3.24. Рассчитайте тепловой эффект реакции:



если известны тепловые эффекты реакций:



3.25. Вычислите тепловой эффект реакции, термодинамическое уравнение которой имеет вид $2\text{C} + 3\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 + \Delta H_x$, исходя из следующих данных:



3.26. Теплоты растворения сульфата меди CuSO_4 и медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ соответственно равны - 66,11 кДж и + 11,72 кДж. Вычислите теплоту гидратации CuSO_4 .

3.27. Молярная энтропия водорода при 298 К и $P = 1,013 \text{ Н/м}^2$ равна 130,76 Дж/моль. Найдите изменение ΔS при нагревании 1 моль H_2 при $P_{\text{атм}}$ от 298 до 373 К. Молярная теплоемкость водорода равна 28,89 Дж/моль.

3.28. Вычислите изменение энтропии при нагревании 16 кг O_2 от 273 до 373 К: а) при постоянном объеме; б) при постоянном давлении. Кислород считать идеальным газом.

3.29. Вычислите изменение внутренней энергии при испарении 10 г воды при 293 К, приняв, что пары воды подчиняются законам идеальных газов и что объем жидкости незначителен по сравнению с объемом пара. Теплота парообразования воды $\lambda = 2451,8 \text{ Дж/г}$.

3.30. Известно, что для реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$ изменение энтальпии $\Delta H^0 = +15300 \text{ кал/моль}$ и при 40°C константа равновесия равна 0,46. Каково значение константы равновесия этой реакции при 100°C?

3.31. Вычислите теплоту образования гидроксида кальция, исходя из следующих термохимических уравнений:



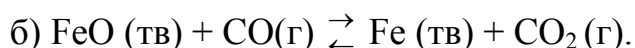
3.32. Определите энтальпию реакции $\text{Ca} + \text{C} + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2$, если известны тепловые эффекты реакций:



4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Решение типовых задач

Пример 1. Напишите выражение зависимости скорости прямой и обратной реакции от концентрации реагирующих веществ для следующих процессов. Как изменится скорость прямой и обратной реакции, если увеличить давление в системе в 3 раза?



Р е ш е н и е

а) Система гомогенная, тогда:

$$\underset{\text{прямая}}{\vec{V}} = \vec{K}[\text{SO}_3]^2 ; \quad \underset{\text{обратная}}{\overleftarrow{V}} = \overleftarrow{K}[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

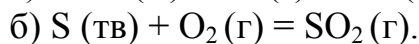
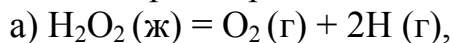
При увеличении давления в 3 раза концентрации веществ также увеличиваются в 3 раза. Тогда скорость прямой реакции $\underset{\text{прямой}}{\vec{V}} = \vec{K}[3\text{SO}_3]^2$ возрастет в 9 раз, а обратной - $\underset{\text{обратной}}{\overleftarrow{V}} = \overleftarrow{K}[3\text{SO}_2]^2[3\text{O}_2]$ возрастет в 27 раз;

б) система гетерогенная, тогда:

$$\underset{\text{прямой}}{\vec{V}} = \vec{K}[\text{CO}], \quad \underset{\text{обратной}}{\overleftarrow{V}} = \overleftarrow{K}[\text{CO}_2].$$

При увеличении давления в 3 раза скорость прямой реакции $\underset{\text{прямой}}{\vec{V}} = \vec{K}[3\text{CO}]$ увеличится в 3 раза, а также обратной - $\underset{\text{обратной}}{\overleftarrow{V}} = \overleftarrow{K}[3\text{CO}_2]$ - в 3 раза.

Пример 2. Определите порядок и молекулярность реакции. Напишите выражение для определения скорости реакции



Р е ш е н и е

Порядок реакции определяется суммой величин показателей степени при значениях концентраций исходных веществ в кинетическом уравнении:

$$\text{а) } V_1 = K_1[\text{H}_2\text{O}_2] ; \quad \text{б) } V_2 = K_2[\text{O}_2].$$

Поэтому обе реакции первого порядка.

Молекулярность реакции определяется числом молекул, одновременным взаимодействием которых осуществляется акт химического взаимодействия. Реакция а) одномолекулярная, б) двухмолекулярная.

Выражение для определения скорости реакции первого порядка

$$V = -\frac{dC}{d\tau} = K \cdot C.$$

Скорость реакции второго порядка для двух реагентов В и D подчиняется кинетическому уравнению

$$V = K \cdot C_B \cdot C_D,$$

где C_B – концентрация реагента В, а C_D – концентрация реагента D.

Наиболее часто встречаются реакции первого и второго порядка. Реакции третьего порядка крайне редки. Реакции более высокого порядка, чем третий, неизвестны, так как в большинстве случаев реакции многостадийны.

Пример 3. При 80°C некоторая реакция заканчивается за 16 мин. Сколько потребуется времени для проведения той же реакции: а) при 120°C , б) при 60°C ? Температурный коэффициент реакции $\gamma = 2$.

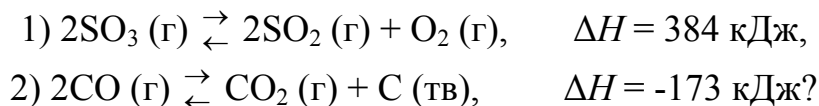
Р е ш е н и е

$$\text{а) } V_{120} = V_{80} \cdot \gamma^{\frac{120-80}{10}} = V_{80} \cdot 2^4, \text{ отсюда } V_{120}/V_{80} = 2^4 = 16.$$

Таким образом, скорость реакции при повышении температуры от 80° до 120°C возрастает в 16 раз, а следовательно, для проведения реакции потребуется в 16 раз меньше времени, то есть 1 мин.

б) $V_{80} = V_{60} \cdot \gamma^{\frac{80-60}{10}} = V_{60} \cdot 2^2 = V_{60} \cdot 4$. Отсюда $V_{60}/V_{80} = 1/4$, то есть скорость реакции при понижении температуры от 80° до 60°C уменьшится в 4 раза, а времени потребуется для проведения данной реакции в 4 раза больше – 64 мин.

Пример 4. В системе происходит обратимая реакция. Запишите выражение для константы равновесия. Как надо изменить: а) температуру, б) давление, в) концентрацию исходных веществ, чтобы сместить равновесие вправо



Р е ш е н и е

Реакция 1 гомогенная, эндотермическая, $K_p = \frac{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2}$.

В соответствии с принципом Ле Шателье для смещения равновесия в сторону эндотермической реакции температуру необходимо повысить.

Давление в системе для смещения равновесия вправо надо понизить. В результате понижения давления скорости прямой и обратной реакции замедлятся, так как уменьшатся концентрации всех веществ в системе. Но в соответствии с принципом Ле Шателье при понижении давления равновесие смещается в сторону образования большего числа молей газообразных веществ, то есть в сторону повышения давления.

Концентрацию SO_3 надо повысить, а SO_2 и O_2 выводить из системы для смещения равновесия вправо.

Реакция 2 гетерогенная, экзотермическая, $K_p = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]^2}$.

Для смещения равновесия в сторону экзотермической реакции необходимо понизить температуру.

Давление в системе для смещения равновесия вправо надо повысить, так как при повышении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего числа молей газообразных веществ, то есть в сторону понижения давления в системе.

Концентрацию CO надо повышать, а CO_2 выводить из системы для смещения равновесия вправо.

Задачи

4.1. Напишите выражение зависимости скорости прямой и обратной реакции от концентрации реагирующих веществ для следующих процессов. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций, если увеличить давление в системе в 2 раза?

Таблица 4.1

Вариант	Уравнения реакций	Вариант	Уравнения реакций
1	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HI}$	1'	$\text{FeO}(\text{тв}) + \text{CO}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$
2	$\text{Ba}^{2+}(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4\downarrow(\text{тв})$	2'	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{S}(\text{ж}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{г})$
3	$\text{CaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{тв})$	3'	$\text{Si}(\text{тв}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{SiO}_2(\text{тв}) + 2\text{H}_2(\text{г})$
4	$\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$	4'	$2\text{NO}(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$
5	$\text{PCl}_5(\text{г}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$	5'	$2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
6	$2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г})$	6'	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{тв}) + 2\text{HCl}(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CuCl}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$
7	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$	7'	$\text{C}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{г})$

8	$2\text{NO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$	8'	$\text{COCl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{г}) + \text{CO}(\text{г})$
9	$2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{г})$	9'	$\text{S}(\text{тв}) + 2\text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{г}) + 2\text{CO}(\text{г})$
10	$\text{SO}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{г})$	10'	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв}) + 3\text{CO}(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{тв}) + 3\text{CO}_2(\text{г})$
Продолжение табл. 4.1			
11	$4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	11'	$\text{Cu}_2\text{S}(\text{тв}) + 2\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CuO}(\text{тв}) + \text{SO}_2(\text{г})$
12	$\text{C}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$	12'	$2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$
13	$\text{Fe}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{S}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г}) + \text{FeS}(\text{тв})$	13'	$2\text{N}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons 4\text{NH}_3(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г})$
14	$\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{г})$	14'	$2\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$
15	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 3\text{FeO}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	15'	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{Br}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{г})$

4.2. Определите порядок и молекулярность реакции. Напишите выражение для определения скорости реакции.

Таблица 4.2

Вариант	Уравнения реакций	Вариант	Уравнения реакций
1	$2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$	1'	$\text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{COCl}_2(\text{г})$
2	$2\text{Mn}_3\text{C}(\text{тв}) + 3\text{CO}_2(\text{г}) = 6\text{MnO}(\text{тв}) + 5\text{C}(\text{тв})$	2'	$\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
3	$2\text{NO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{NOCl}(\text{г})$	3'	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}_2(\text{ж})$
4	$2\text{CO}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{C}(\text{тв})$	4'	$\text{BaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{BaCO}_3(\text{тв})$
5	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$	5'	$2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
6	$2\text{NO}_2(\text{г}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$	6'	$2\text{Ca}(\text{тв}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CaO}(\text{тв})$
7	$\text{CaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{CaCO}_3(\text{тв})$	7'	$2\text{N}_2\text{O}(\text{г}) = 2\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$
8	$\text{C}(\text{тв}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г})$	8'	$2\text{NO}_2(\text{г}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$
9	$2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$	9'	$2\text{NH}_3(\text{г}) = \text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г})$
10	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$	10'	$2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_3(\text{г})$
11	$\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$	11'	$2\text{HI}(\text{г}) = \text{I}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$
12	$2\text{N}_2\text{O}_5(\text{г}) = 2\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$	12'	$\text{PCl}_5(\text{г}) = \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$
13	$\text{WO}_2(\text{тв}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{W}(\text{тв}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	13'	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{HCl}(\text{г})$
14	$\text{WO}_3(\text{тв}) + 3\text{CO}(\text{г}) = \text{W}(\text{тв}) + 3\text{CO}_2(\text{г})$	14'	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{S}(\text{тв}) = \text{H}_2\text{S}(\text{г})$
15	$\text{WO}_3(\text{тв}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = \text{W}(\text{тв}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	15'	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) = \text{H}_2(\text{г}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$

4.3.1. Реакция при температуре 50°C протекает за 3 мин. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2. За какое время закончится эта реакция при $t^{\circ}\text{C}$?

Таблица 4.3

Вариант	$t^{\circ}\text{C}$	Вариант	$t^{\circ}\text{C}$
1	30	1'	80
2	100	2'	90
3	10	3'	40
4	70	4'	60
5	20	5'	110

4.3.2. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры от t_1 до t_2 , если γ имеет определенное значение?

Таблица 4.4

Вариант	$t_1, ^{\circ}\text{C}$	$t_2, ^{\circ}\text{C}$	γ	Вариант	$t_1, ^{\circ}\text{C}$	$t_2, ^{\circ}\text{C}$	γ
6	0	50	3	6'	40	60	3
7	40	80	2	7'	30	60	2
8	70	100	3	8'	20	50	2
9	30	70	2	9'	40	60	3
10	80	130	2	10'	0	20	2
11	20	70	2	11'	10	20	2
12	20	80	2	12'	30	70	3
13	20	40	2	13'	30	60	2
14	0	10	3	14'	30	50	3
15	10	40	2	15'	40	80	2

4.4. В системе происходит обратимая реакция. Запишите выражение для константы равновесия. Как надо изменить: а) температуру, б) давление, в) концентрации исходных веществ, чтобы сместить равновесие в сторону продуктов реакции?

Таблица 4.5

Вариант	Уравнения реакций	Вариант	Уравнения реакций
1	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{S}(\text{ж}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{г}),$ $\Delta H = -20,9 \text{ кДж}$	1'	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{г}),$ $\Delta H > 0$
2	$2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{г}),$ $\Delta H = < 0$	2'	$3\text{C}(\text{тв}) + \text{CaO}(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{CaC}_2(\text{тв}) +$ $+\text{CO}(\text{г}), \quad \Delta H > 0$
3	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{г}),$ $\Delta H = 184 \text{ кДж}$	3'	$\text{H}_2\text{S}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г}) + \text{S}(\text{тв}),$ $\Delta H > 0$

Окончание табл. 4.5			
4	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{г}), \Delta H > 0$	4'	$2\text{HI}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}), \Delta H < 0$
5	$\text{MgO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{MgCO}_3(\text{тв}), \Delta H = < 0$	5'	$\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{г}), \Delta H = -92,4 \text{ кДж}$
6	$\text{FeO}(\text{тв}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}), \Delta H > 0$	6'	$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}), \Delta H > 0$
7	$\text{CO}_2(\text{г}) + \text{C}(\text{тв}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{г}), \Delta H = 173 \text{ кДж}$	7'	$\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{г}), \Delta H > 0$
8	$2\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2\text{O}(\text{г}), \Delta H > 0$	8'	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{Br}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{г}), \Delta H < 0$
9	$2\text{C}(\text{тв}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{г}), \Delta H < 0$	9'	$\text{C}_4\text{H}_8(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_{10}(\text{г}), \Delta H < 0$
10	$4\text{NH}_3(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г}), \Delta H > 0$	10'	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г}), \Delta H > 0$
11	$4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}), \Delta H = -116,4 \text{ кДж}$	11'	$\text{CS}_2(\text{ж}) + 3\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{SO}_2(\text{г}), \Delta H < 0$
12	$2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{ж}), \Delta H = -384,2 \text{ кДж}$	12'	$2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}), \Delta H < 0$
13	$\text{CaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{тв}), \Delta H = -178 \text{ кДж}$	13'	$\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв}), \Delta H < 0$
14	$2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г}), \Delta H < 0$	14'	$\text{CaCO}_3(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г}), \Delta H = 178 \text{ кДж}$
15	$\text{BaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{BaCO}_3(\text{тв}), \Delta H < 0$	15'	$\text{C}_3\text{H}_6(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8(\text{г}), \Delta H < 0$

4.5. Две реакции протекают с такой скоростью, что за единицу времени в первой образовался сероводород массой 6 г, во второй - иодоводород массой 20 г. Какая из реакций протекала с большей средней скоростью?

4.6. При повышении температуры на 10°C скорость некоторой реакции возрастает в 3 раза. При температуре 0°C скорость реакции составляет 1 моль/л.с. Вычислите скорость этой реакции при температуре 30°C.

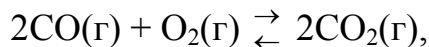
4.7. На сколько градусов надо увеличить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 27 раз, если известно, что при увеличении температуры на 10°C скорость реакции возрастает в 3 раза?

4.8. Определите изменение скорости элементарных практически необратимых реакций, если увеличить в три раза давление в системе:

а) $2\text{NO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{NOCl}(\text{г})$; б) $2\text{CO}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{C}(\text{к})$;

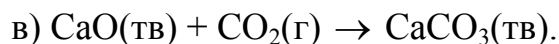
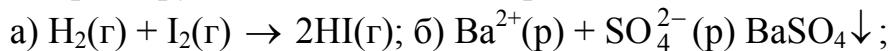
- в) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$; г) $2\text{NH}_3(\text{г}) = 3\text{H}_2(\text{г}) + \text{N}_2(\text{г})$; д) $2\text{NO}_2(\text{г}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$;
е) $\text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{CaCO}_3(\text{к})$; ж) $\text{C}(\text{тв}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г})$;
з) $\text{A}_2(\text{г}) + 2\text{B}(\text{г}) \rightarrow 2\text{AB}(\text{г})$; и) $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NO}_2$.

4.9. Во сколько раз уменьшится скорость прямой реакции

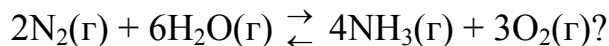


если при постоянной температуре уменьшить давление газовой смеси в 4 раза?

4.10. Напишите выражение зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ для процессов



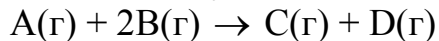
4.11. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе, если объем газовой смеси уменьшить в 2 раза



В какую сторону сместится равновесие?

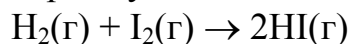
4.12. Исходные концентрации азота и водорода соответственно равны 2 и 3 моль/л. Каковы будут концентрации этих веществ в тот момент, когда прореагировало 0,5 моль/л азота?

4.13. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции, идущей при столкновении одной молекулы вещества А и двух молекул вещества В



при увеличении концентрации вещества В в 3 раза?

4.14. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции



при повышении температуры от 20 до 170°C, если было установлено, что при повышении температуры на каждые 25°C скорость реакции увеличивается в 3 раза?

4.15. Скорость некоторой реакции увеличивается в 2,5 раза при повышении температуры на 10 К. Во сколько раз увеличится скорость при повышении температуры от 10 до 55°C ?

4.16. Реакция при температуре 40°C протекает за 180 сек. Температурный коэффициент реакции равен 3. За сколько времени завершится эта реакция при 60°C?

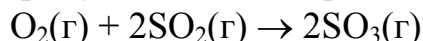
4.17. При 20°C реакция протекает 2 мин. За сколько времени будет протекать эта реакция при 0°C, если температурный коэффициент скорости реакции равен 2?

4.18. Во сколько раз изменится скорость реакции при увеличении температуры от 50 до 1000 К, если энергия активации равна 95,5 кДж/моль?

4.19. Определите энергию активации реакции, если при увеличении температуры от 330 до 440 К константа скорости реакции увеличилась в 10^5 раз.

4.20. Определите энергию активации реакции, если при увеличении температуры от 500 до 1000 К константа скорости реакции увеличилась в 10^5 раз.

4.21. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции



при увеличении давления в системе в 4 раза и одновременном повышении температуры на 40° . Температурный коэффициент реакции равен 2.

4.22. Укажите выражение для скорости обратной реакции



В систему ввели дополнительное количество CaCO_3 . Как изменится концентрация CO_2 при этом?

4.23. Рассчитайте константу равновесия химической реакции при 1000 К, если стандартная энергия Гиббса при этой температуре равна -392 кДж/моль.

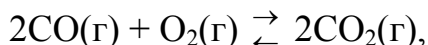
4.24. Определите стандартную энергию Гиббса химической реакции при 1000 К, если константа равновесия равна 10^{10} .

4.25. При температуре 100° скорость одной реакции в 2 раза больше скорости второй. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2, второй - 4. При какой температуре скорости обеих реакций выравниваются?

4.26. Рассчитайте изменение константы скорости реакции при увеличении температуры от 500 до 1000 К, если энергия активации равна а) 38,2 кДж/моль; б) 95,5 кДж/моль.

4.27. Стандартное изменение энергии Гиббса для реакции $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{AB}$ при 298 К равно 8 кДж/моль. Начальные концентрации $[\text{A}]_0 = [\text{B}]_0 = 1$ моль/л. Найдите константу равновесия реакции.

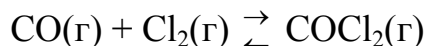
4.28. Во сколько раз уменьшится скорость прямой реакции



если при постоянной температуре уменьшить давление газовой смеси в 4 раза? Запишите выражение для константы равновесия.

4.29. Во сколько раз изменится скорость реакции $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A}_2\text{B}$, если концентрацию вещества А увеличить в 3 раза, а концентрацию вещества В уменьшить в 3 раза?

4.30. Начальная концентрация исходных веществ в системе



была равна 0,3 моль/л СО и 0,2 моль/л Cl_2 . Во сколько раз увеличится скорость реакции, если концентрацию СО повысить до 0,9 моль/л, а концентрацию Cl_2 до 1,0 моль/л ?

4.31. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции, если константа скорости ее при 100°C составляет $6 \cdot 10^{-4}$, а при 150°C - $7,2 \cdot 10^{-2}$.

5. РАСТВОРЫ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Решение типовых задач

Пример 1. Найдите массу AlCl_3 , необходимую для приготовления 2 л ($2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$) раствора с массовой долей хлорида алюминия равной 12 %. Плотность раствора 1090 кг/м^3 . Вычислите молярную концентрацию эквивалента, молярную концентрацию, моляльность и титр этого раствора.

Р е ш е н и е

1. Определяем молярную массу и молярную массу эквивалента AlCl_3

$$M(\text{AlCl}_3) = 133,34 \text{ г/моль}, \quad \Xi(\text{AlCl}_3) = \frac{133,4}{3} \approx 44,45 \text{ г/моль}.$$

2. Находим массу AlCl_3 , необходимую для приготовления 2 л его раствора с массовой долей 12 %. Массовая доля ω показывает, сколько единиц массы растворенного вещества содержится в 100 единицах массы раствора.

Масса раствора равна произведению объема раствора (V) на его плотность (ρ)

$$m = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot 1090 \text{ кг/м}^3 = 2,18 \text{ кг}.$$

В 100 кг раствора содержится 12 кг AlCl_3 .

В 2,18 кг раствора содержится x кг AlCl_3 ,

$$x = \frac{2,18 \cdot 12}{100} = 0,2616 \text{ кг}.$$

3. Находим молярную концентрацию раствора. Молярная концентрация раствора C_M показывает количество растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора.

В 2 л раствора содержится 261,6 г AlCl_3 .

В 1 л раствора содержится x г AlCl_3 ,

$$x = \frac{261,6}{2} = 130,8 \text{ г}.$$

$$\text{Молярная концентрация равна } c_{\text{AlCl}_3} = \frac{130,8 \text{ г}}{133,34 \text{ г/моль}} = 0,981 \text{ моль/л}.$$

4. Находим молярную концентрацию эквивалента. Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) раствора показывает число молярных масс эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора.

$$c_{\text{эк(AlCl}_3\text{)}} = \frac{130,8}{44,45} = 2,94 \text{ моль/л}.$$

5. Находим моляльность раствора. Моляльность раствора c_m (моль/кг) показывает количество растворенного вещества, находящееся в 1 кг растворителя.

Масса воды равна $2180 \text{ г} - 261,6 \text{ г} = 1918,4 \text{ г}$.

Количество AlCl_3 равно $\frac{261,6}{133,34} = 1,96 \text{ моль}$.

В $1918,4 \text{ г H}_2\text{O}$ растворено $1,96 \text{ моль AlCl}_3$.

В $1000 \text{ г H}_2\text{O}$ растворено $x \text{ моль AlCl}_3$,

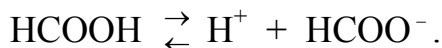
$$x = c_m = \frac{1,96 \cdot 1000}{1918,4} = 1,02 \text{ моль/кг}.$$

6. Находим титр раствора. Титр раствора T показывает массу (г) растворенного вещества, содержащегося в 1 мл раствора. В 1 л раствора содержится $130,8 \text{ г AlCl}_3$.

$$T = \frac{130,8}{1000 \text{ мл}} = 0,1308 \text{ г/мл}.$$

Пример 2. Напишите уравнение электролитической диссоциации муравьиной кислоты и найдите концентрации ионов H^+ и HCOO^- в моль/л в растворе, молярность которого равна $0,01$, если константа диссоциации $K_{\text{дисс}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

Р е ш е н и е



$C_{\text{ион}} = C \cdot \alpha \cdot n$, где C – молярная концентрация электролита; α – степень диссоциации; n – число ионов данного вида.

Степень диссоциации приближенно находим из выражения упрощенного закона Оствальда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дисс}}}{c}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-2}} = 1,34 \cdot 10^{-1}.$$

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{HCOO}^-} = 0,01 \cdot 1,34 \cdot 10^{-1} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Пример 3. Вычислите водородный показатель (pH) раствора и концентрации H^+ и OH^- раствора гидроксида калия, содержащего 0,056 г КОН в 100 мл раствора ($\alpha = 1$).

Р е ш е н и е

Находим концентрацию раствора КОН в молях. Молярная масса КОН равна 56 г.

$$n_{\text{КОН}} = \frac{0,056}{56} = 0,001 \text{ моль.}$$

Находим, сколько молей КОН содержится в 1 л раствора.

В 100 мл раствора содержится 0,001 моль КОН.
В 1000 мл раствора содержится x моль КОН,
 $x = 0,01$ моль

Концентрация КОН ($c_{\text{КОН}}$) равна 0,01 моль/л.

Концентрация OH^- - ионов равна $c_{\text{КОН}} = 0,01$ моль/л.

рОН раствора рассчитываем по формуле

$$pOH = -\lg a_{OH^-} = -\lg \gamma_{OH^-} \cdot [OH^-],$$

для расчета γ_{OH^-} определяем ионную силу раствора

$$I = 1/2 \sum c_i \cdot z_i^2 = 1/2 (c_{K^+} \cdot z_{K^+}^2 + c_{OH^-} \cdot z_{OH^-}^2) = 1/2 (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01.$$

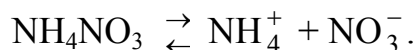
Из табл.П 6 находим $\gamma_{OH^-} = 0,90$. Следовательно, $pOH = \lg(0,90 \cdot 0,01) = 2,05$.

$$pH = pK_b - pOH = 14 - 2,05 = 11,95.$$

Пример 4. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей: а) нитрата аммония NH_4NO_3 ; б) сульфита лития Li_2SO_3 ; в) ацетата алюминия $Al(CH_3COO)_3$; напишите выражение для константы гидролиза и оцените pH среды.

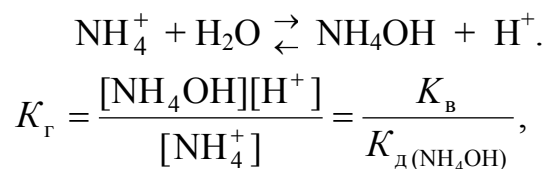
Р е ш е н и е

а) При растворении в воде соль NH_4NO_3 диссоциирует



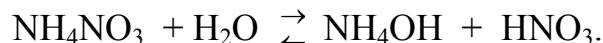
Ионы воды (H^+ и OH^-) в малодиссоциирующее соединение связывает ион NH_4^+ , образуя молекулы слабого основания NH_4OH .

Ионное уравнение гидролиза NH_4NO_3



где $K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH})$ - константа диссоциации NH_4OH .

Уравнение гидролиза в молекулярной форме

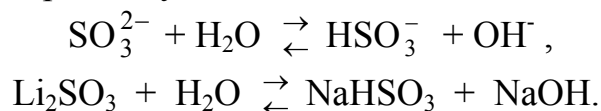


Реакция среды кислая, $pH < 7$.

б) Сульфит лития при растворении в воде диссоциирует



Ионы SO_3^{2-} связывают H^+ - ионы воды ступенчато, образуя кислые ионы HSO_3^- и молекулы слабой кислоты H_2SO_3 . Практически гидролиз соли ограничивается первой ступенью



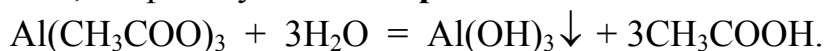
$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д}}(\text{HSO}_3^-)}.$$

Реакция раствора щелочная, $pH > 7$.

в) Соль ацетата алюминия диссоциирует, образуя ионы



Ионы Al^{3+} и ион CH_3COO^- взаимодействуют с ионами воды, образуя малорастворимое соединение $\text{Al}(\text{OH})_3$ и малодиссоциирующее соединение CH_3COOH . Соли, образованные при взаимодействии слабой кислоты и слабого основания, гидролизуются **необратимо и полностью**.



$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д}}(\text{Al}(\text{OH})_3) \cdot K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH})}.$$

pH раствора $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ зависит от соотношения $K_{\text{д}(\text{CC}_3\text{COOH})}$ и $K_{\text{д}_3 \text{ Al}(\text{OH})_3}$. Из табл.П 4 следует, что $K_{\text{д}_3 \text{ Al}(\text{OH})_3} < K_{\text{д}(\text{CC}_3\text{COOH})}$, следовательно реакция среды кислая.

Пример 5. Образуется ли осадок труднорастворимого соединения CaSO_4 , если смешать равные объемы растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и K_2SO_4 с молярной концентрацией 0,003 моль/л?

Р е ш е н и е

При смешении равных объемов растворов объем стал в 2 раза больше, а концентрация каждого из растворенных веществ уменьшилась вдвое, то есть

$$c_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \quad c_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Концентрации ионов Ca^{2+} , NO_3^- , K^+ и SO_4^{2-} соответственно равны

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \quad c_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \quad c_{\text{NO}_3^-} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \\ c_{\text{K}^+} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

$$\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = 6,1 \cdot 10^{-5}.$$

Ионная сила раствора равна

$$I = 1/2 (c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot z_{\text{Ca}^{2+}}^2 + c_{\text{NO}_3^-} \cdot z_{\text{NO}_3^-}^2 + c_{\text{K}^+} \cdot z_{\text{K}^+}^2 + c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = 1/2 (1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 4 + \\ + 3 \cdot 10^{-3} \cdot 1 + 3 \cdot 10^{-3} \cdot 1 + 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 4) = 0,009.$$

Учитывая коэффициенты активности для Ca^{2+} и SO_4^{2-} (табл.П 6), рассчитываем активности этих ионов в растворе

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,68 = 1,02 \cdot 10^{-3};$$

$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,66 = 0,99 \cdot 10^{-3}.$$

$a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,02 \cdot 10^{-3} \cdot 0,99 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-6} < \text{ПР}_{\text{CaSO}_4} < 6,1 \cdot 10^{-5}$, значит осадок не образуется.

Пример 6. Свойства растворов неэлектролитов и законы Рауля.

1. Осмотическое давление раствора π определяют согласно закону Вант-Гоффа

$$\pi = \frac{nRT}{V},$$

где n – количество растворенного вещества, моль;

V – объем раствора, м³;

R – молярная газовая постоянная, равная 8,3144 Дж/моль·К.

Зная π , можно определить молярную массу неэлектролита (M)

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{\pi \cdot V},$$

где m – масса растворенного вещества.

2. Давление пара над раствором нелетучего вещества в растворителе (p) ниже давления пара над чистым растворителем (p_0) при той же температуре.

Согласно закону Рауля

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = X_B,$$

где X_B – молярная доля растворенного вещества.

Зная относительное понижение давления пара растворителя над раствором, можно вычислить молярную массу неэлектролита

$$n_0 = \frac{m_0}{M_0}, \quad n_x = \frac{m_x}{M_x},$$

где n_0 , n_x и m_0 , m_x – число молей и массы растворителя и неэлектролита, соответственно;

M_0 и M_x – молярные массы растворителя и неэлектролита.

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{\frac{m_x}{M_x}}{\frac{m_0}{M_0} + \frac{m_x}{M_x}}.$$

3. Вычисление молекулярной массы неэлектролита по понижению температуры замерзания или по повышению температуры кипения растворов неэлектролитов.

По закону Рауля

$$\Delta t_{\text{зам}} = \frac{K_k \cdot 1000 \cdot m_x}{m_o \cdot M_x}; \quad \Delta t_{\text{кип}} = \frac{K_{\text{э}} \cdot 1000 \cdot m_x}{m_o \cdot M_x},$$

где $\Delta t_{\text{зам}}$ и $\Delta t_{\text{кип}}$ – понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора соответственно; K_k – криоскопическая константа растворителя; $K_{\text{э}}$ – эбулиоскопическая константа растворителя; m_x – масса растворенного вещества; m_o – масса растворителя; M_x – молярная масса растворенного вещества.

$$M_x = \frac{K_{\text{э}} \cdot 1000 \cdot m_x}{m_0 \cdot \Delta t_{\text{кип}}}; \quad M_x = \frac{K_k \cdot 1000 \cdot m_x}{m_0 \cdot \Delta t_{\text{зам}}}.$$

Задачи

5.1. Найдите массу соли, необходимую для приготовления раствора объемом V л с массовой долей ω . Плотность раствора ρ . Вычислите молярную концентрацию эквивалента, молярную концентрацию, моляльность и титр этого раствора.

Таблица 5.1

Вариант	Соль	V , л	ω , %	ρ , кг/м ³
1	AlCl ₃	0,5	6	1052
2	AgNO ₃	1,5	8	1069
3	AgNO ₃	0,8	6	1050
4	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,8	6	1061
5	Al ₂ (SO ₄) ₃	1,5	4	1040
6	BaCl ₂	3,0	4	1034
7	BaCl ₂	0,3	2	1015
8	CaCl ₂	0,5	12	1083
9	CaCl ₂	0,9	4	1031
10	CuSO ₄	2,5	8	1084
11	CuSO ₄	0,65	2	1019
12	FeCl ₃	0,9	12	1085
13	FeCl ₃	1,7	6	1049
14	FeSO ₄	1,5	4	1037
15	FeSO ₄	3,5	8	1078
1'	K ₂ CO ₃	2,0	12	1090
2'	K ₂ CO ₃	0,6	2	1016
3'	K ₂ Cr ₂ O ₇	2,5	8	1055
4'	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,4	6	1040
5'	K ₂ SO ₄	3,0	6	1047
6'	K ₂ SO ₄	1,2	12	1081
7'	MgSO ₄	4,0	4	1039
8'	MgSO ₄	1,6	6	1060
9'	Na ₂ CO ₃	0,5	12	1102
10'	Na ₂ CO ₃	3,5	2	1019
11'	Na ₂ SO ₄	3,5	8	1072
12'	Na ₂ SO ₄	1,7	6	1053
13'	Pb(NO ₃) ₂	1,5	6	1052
14'	Pb(NO ₃) ₂	2,5	8	1072
15'	Pb(NO ₃) ₂	0,5	12	1016

5.2. Напишите уравнение электролитической диссоциации раствора слабой кислоты и найдите концентрации ионов H^+ и кислотного остатка в моль/л в растворе нормальной концентрации c , если известна константа диссоциации $K_{\text{дисс}}$.

Таблица 5.2

Вариант	Формула кислоты	Название кислоты	c , моль/л	$K_{\text{дисс}}$
1	HCOOH	Муравьиная	0,005	$1,8 \cdot 10^{-4}$
2	CH ₃ COOH	Уксусная	0,005	$1,74 \cdot 10^{-5}$
3	HNO ₂	Азотистая	0,05	$5,1 \cdot 10^{-4}$
4	C ₆ H ₅ COOH	Бензойная	0,05	$6,6 \cdot 10^{-5}$
5	HIO ₄	Иодная	0,005	$2,8 \cdot 10^{-2}$
6	HIO ₃	Иодноватая	0,001	$1,6 \cdot 10^{-1}$
7	HF	Плавиковая	0,01	$6,8 \cdot 10^{-4}$
8	HCN	Синильная	0,1	$6,2 \cdot 10^{-10}$
9	HBrO	Бромноватистая	0,1	$2,5 \cdot 10^{-9}$
10	C ₂ H ₅ COOH	Пропионовая	0,01	$1,35 \cdot 10^{-5}$
11	HCNS	Роданисто- водородная	0,001	$1,4 \cdot 10^{-1}$
12	C ₆ H ₄ (OH)COOH	Салициловая	0,001	$1,1 \cdot 10^{-3}$
13	HClO ₂	Хлористая	0,001	$1,1 \cdot 10^{-2}$
14	HClO	Хлорноватистая	0,05	$5,0 \cdot 10^{-8}$
15	HCNO	Циановая	0,01	$3,5 \cdot 10^{-4}$
1'	HCOOH	Муравьиная	0,02	$1,8 \cdot 10^{-4}$
2'	CH ₃ COOH	Уксусная	0,01	$1,74 \cdot 10^{-5}$
3'	HNO ₂	Азотистая	0,01	$5,1 \cdot 10^{-4}$
4'	C ₆ H ₅ COOH	Бензойная	0,01	$6,6 \cdot 10^{-5}$
5'	HIO ₄	Иодная	1,0	$2,8 \cdot 10^{-2}$
6'	HIO ₃	Иодноватая	2,0	$1,6 \cdot 10^{-1}$
7'	HF	Плавиковая	0,05	$6,8 \cdot 10^{-4}$
8'	HCN	Синильная	0,5	$6,2 \cdot 10^{-10}$
9'	HBrO	Бромноватистая	0,5	$2,5 \cdot 10^{-9}$
10'	C ₂ H ₅ COOH	Пропионовая	0,05	$1,35 \cdot 10^{-5}$
11'	HCNS	Роданистово- дородная	2,0	$1,4 \cdot 10^{-1}$
12'	C ₆ H ₄ (OH)COOH	Салициловая	1,0	$1,1 \cdot 10^{-3}$
13'	HClO ₂	Хлористая	1,0	$1,1 \cdot 10^{-2}$
14'	HClO	Хлорноватистая	0,1	$5,0 \cdot 10^{-5}$
15'	HCNO	Циановая	0,05	$3,5 \cdot 10^{-4}$

5.3. Рассчитайте pH раствора соединения (кислоты или основания) и концентрации ионов H^+ и OH^- в растворе, содержащем m г соединения в объеме V мл раствора ($\alpha = 1$).

Таблица 5.3

Вариант	Соединение	V , мл	m , г
1	HCl	1000	1,46
2	HCl	500	0,365
3	HCl	2000	0,73
4	HCl	250	0,365
5	NaOH	500	0,04
6	NaOH	100	0,02
7	NaOH	250	0,1
8	NaOH	1000	0,40
9	KOH	1000	0,56
10	KOH	500	0,112
11	KOH	250	0,112
12	KOH	2000	1,12
13	HI	2000	2,56
14	HI	1000	0,256
15	HI	500	1,28
1'	HI	250	0,0256
2'	HBr	1000	1,62
3'	HBr	500	0,81
4'	HBr	250	0,81
5'	HBr	2000	0,162
6'	NaOH	500	0,2
7'	NaOH	250	0,4
8'	NaOH	1000	0,8
9'	NaOH	1500	6,0
10'	KOH	1500	8,4
11'	KOH	500	2,8
12'	KOH	750	1,68
13'	KOH	1000	0,28
14'	HCl	500	1,46
15'	HCl	250	0,73

5.4. Составьте ионное и молекулярное уравнения реакции гидролиза соли, выражение для константы гидролиза и оцените величину pH раствора.

Таблица 5.4

Вариант	Соль	Вариант	Соль
1	2	3	4
1	AgNO ₃	9	K ₂ CO ₃

Окончание табл. 5.4			
2	AlCl ₃	10	K ₂ SO ₃
3	CdBr ₂	11	Na ₂ CO ₃
4	Al(NO ₃) ₃	12	Na ₂ SO ₃
5	Cd(NO ₃) ₂	13	Na ₂ S
6	CoI ₂	14	NaNO ₂
7	(NH ₄) ₂ S	15	Al ₂ S ₃
8	Co(NO ₃) ₂	1'	CuCl ₂
2'	Cu(NO ₃) ₂	3'	FeCl ₂
4'	FeSO ₄	5'	Fe(NO ₃) ₃
6'	FeCl ₃	7'	MnSO ₄
8'	NH ₄ NO ₃	9'	K ₂ S
10'	KNO ₂	11'	NaCN
12'	KClO	13'	FeCO ₃
14'	HCOOK	15'	CH ₃ COONa

5.5. Образуется ли осадок труднорастворимого соединения, если смешать равные объемы растворов двух солей концентрацией c моль/л?

Таблица 5.5

Вариант	Соль I	Соль II	c , моль/л	Труднорастворимое соединение	ПР соединения
1	2	3	4	5	6
1	SrCl ₂	K ₂ SO ₄	0,002	SrSO ₄	$2,8 \cdot 10^{-7}$
2	AgNO ₃	NaBr	0,001	AgBr	$6,3 \cdot 10^{-13}$
3	AgNO ₃	K ₂ CO ₃	0,001	Ag ₂ CO ₃	$6,15 \cdot 10^{-12}$
4	AgNO ₃	KCl	0,002	AgCl	$1,56 \cdot 10^{-10}$
5	AgNO ₃	KI	0,001	AgI	$1,5 \cdot 10^{-16}$
6	AgNO ₃	Na ₃ PO ₄	0,001	Ag ₃ PO ₄	$1,8 \cdot 10^{-18}$
7	AgNO ₃	Na ₂ S	0,0001	Ag ₂ S	$5,7 \cdot 10^{-51}$
8	AgNO ₃	K ₂ SO ₄	0,002	Ag ₂ SO ₄	$7,7 \cdot 10^{-5}$
9	BaCl ₂	Na ₂ CO ₃	0,001	BaCO ₃	$7,0 \cdot 10^{-9}$
10	Ba(NO ₃) ₂	Na ₂ CrO ₄	0,002	BaCrO ₄	$2,3 \cdot 10^{-10}$
11	BaCl ₂	K ₂ SO ₄	0,002	BaSO ₄	$1,08 \cdot 10^{-10}$
12	CaCl ₂	K ₂ CO ₃	0,001	CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$
13	Ca(NO ₃) ₂	Na ₃ PO ₄	0,002	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-25}$
14	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄	0,001	CaSO ₄	$6,1 \cdot 10^{-5}$
15	Cd(NO ₃) ₂	Na ₂ CO ₃	0,001	CdCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-14}$
1'	CuCl ₂	Na ₂ CO ₃	0,002	CuCO ₃	$2,36 \cdot 10^{-10}$
2'	Cu(NO ₃) ₂	K ₂ S	0,001	CuS	$4,0 \cdot 10^{-38}$
3'	FeCl ₂	Na ₂ S	0,0001	FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$
4'	MgCl ₂	Na ₂ S	0,001	MgS	$2,0 \cdot 10^{-15}$

Окончание табл. 5.5					
5'	MnCl ₂	K ₂ CO ₃	0,002	MnCO ₃	5,05·10 ⁻¹⁰
6'	Pb(NO ₃) ₂	K ₂ CO ₃	0,001	PbCO ₃	1,5·10 ⁻¹³
7'	Pb(NO ₃) ₂	NaCl	0,002	PbCl ₂	1,7·10 ⁻⁵
8'	Mn(NO ₃) ₂	Na ₂ S	0,001	MnS	2,5·10 ⁻¹³
9'	NiCl ₂	K ₂ CO ₃	0,002	NiCO ₃	1,6·10 ⁻⁹
10'	Ni(NO ₃) ₂	K ₂ S	0,001	NiS	3,2·10 ⁻¹⁹
11'	Pb(NO ₃) ₂	NaBr	0,001	PbBr ₂	9,1·10 ⁻⁶
12'	SrCl ₂	K ₂ CO ₃	0,002	SrCO ₃	9,42·10 ⁻¹⁰
13'	ZnCl ₂	Na ₂ CO ₃	0,001	ZnCO ₃	6,0·10 ⁻¹¹
14'	Zn(NO ₃) ₂	K ₂ S	0,001	ZnS	1,6·10 ⁻²⁴
15'	Sr(NO ₃) ₂	NaF	0,001	SrF ₂	2,5·10 ⁻⁹

5.6. Рассчитайте молярную массу неэлектролита массой m_1 , содержащегося в растворе объемом V или в растворителе массой m_2 , если известно осмотическое давление π этого раствора при $t^\circ\text{C}$, или давление пара растворителя p_0 и понижение давления пара над раствором Δp , при температуре $t^\circ\text{C}$, или повышение температуры кипения ($\Delta t_{\text{кип}}$) или заморзания ($\Delta t_{\text{зам}}$) раствора в растворителе с K_Σ и K_k .

Таблица 5.6

Вариант	Растворитель	V , л	m_1 , г	$t^\circ\text{C}$	π , Па
1	H ₂ O	1,0	3,2	20	2,42·10 ⁵
2	H ₂ O	1,0	23,04	20	4,56·10 ⁵
3	H ₂ O	0,5	2	0	0,51·10 ⁵
4	H ₂ O	3,0	13	20	1,2·10 ⁵

Таблица 5.6.1

Вариант	Неэлектролит	Растворитель	m_1 , г	m_2 , г	$t^\circ\text{C}$	p_0 , Па	Δp , Па
5	Глюкоза	H ₂ O	27	108	100	101325	2549,7
6		Ацетон (CH ₃) ₂ CO	10,5	200	20	239·10 ⁴	2084,95
7		H ₂ O	630	370	20	2335,42	936,02
8	Анилин	Эфир	155	201	25	86380	43480

Таблица 5.6.2

Вариант	Неэлектролит	Растворитель	m_1 , г	m_2 , г	$\frac{\Delta t_{\text{кип}}}{K_\Sigma}$
9	Сера	Бензол	0,162	20	$\frac{0,081}{2,57}$

Продолжение табл. 5.6.2					
10	Глюкоза	H ₂ O	1	9	$\frac{0,32}{0,516}$
11	Нафталин	Эфир	1	20	$\frac{0,84}{2,16}$
12	Йод	Метиловый спирт	9,2	100	$\frac{0,3}{0,84}$
13	Глицерин	Ацетон	3,2	400	$\frac{0,38}{1,48}$

Таблица 5.6.3

Вариант	Неэлектро-лит	Раствори-тель	m_1 , г	m_2 , г	$\frac{\Delta t_{\text{зам}}}{K_k}$
14	-	Вода	1,05	30	$\frac{0,7}{1,85}$
15	Камфора	Бензол	0,052	26	$\frac{0,067}{5,1}$
1'	Сахар	Вода	20	400	$\frac{0,27}{1,85}$
2'	Этилен-гликоль	Вода	502,8	1000	$\frac{15,0}{1,85}$
3'	Глицерин	Вода	11349	30000	$\frac{7,6}{1,85}$
4'	Спирт	Вода	25	75	$\frac{13,4}{1,85}$
5'	Этилен-гликоль	Вода	500	4000	$\frac{3,73}{1,85}$
6'	Нафталин	Бензол	392	8000	$\frac{1,95}{5,1}$
7'	Спирт	Вода	11	89	$\frac{5,0}{1,85}$

Таблица 5.6.4

Вариант	Неэлектро-лит	Раствори-тель	m_1 , г	m_2 , г	$\frac{\Delta t_{\text{кип}}}{K_{\text{э}}}$
---------	---------------	---------------	-----------	-----------	--

8'	Камфора	Эфир	0,552	17	$\frac{0,461}{2,16}$
9'	Нитро-бензол	Бензол	1	10	$\frac{2,09}{2,57}$

Таблица 5.6.5

Вариант	Неэлектро-лит	Раствори-тель	m_1 , г	m_2 , г	$\frac{\Delta t_{\text{зам}}}{K_k}$
10'	Нитро-бензол	Бензол	1	10	$\frac{4,14}{5,1}$
11'	Глицерин	Вода	1	20	$\frac{1}{1,85}$

Таблица 5.6.6

Вариант	Неэлектро-лит	Раствори-тель	m_1 , г	m_2 , г	$\frac{\Delta t_{\text{кип}}}{K_{\text{Э}}}$
12'	Глицерин	Вода	1	10	$\frac{0,28}{2,57}$

Таблица 5.6.7

Вариант	Неэлектро-лит	Раствори-тель	m_1 , г	m_2 , г	$\frac{\Delta t_{\text{зам}}}{K_k}$
13'	Нафталин	Бензол	3,92	80	$\frac{1,95}{5,1}$

Таблица 5.6.8

Вариант	Неэлектро-лит	Раствори-тель	m_1 , г	m_2 , г	$\frac{\Delta t_{\text{кип}}}{K_{\text{Э}}}$
14'	Нафталин	Бензол	3,92	80	$\frac{0,28}{2,57}$

Таблица 5.6.9

Вариант	Неэлектро-лит	Раствори-тель	m_1 , г	m_2 , г	$\frac{\Delta t_{\text{зам}}}{K_k}$
15'	Этилен-гликоль	Вода	25	150	$\frac{5,0}{1,85}$

5.7. Среднее содержание хлорида натрия в океанической воде составляет 2,8 %, а хлорида калия 0,08 % . Какое количество смеси KCl и NaCl можно выделить из 1 тонны воды?

5.8. Вычислите содержание нитрата серебра в процентах в 1,4 М растворе, плотность которого 1,18 кг/м³.

5.9. Смешали 1 л 1 М раствора, 2 л 2 М раствора и 7 л 0,2 М раствора KCl. Пренебрегая изменением объема при смешении, вычислите молярную концентрацию полученной смеси.

5.10. Растворы серной кислоты используют для травления – снятия оксидной пленки с поверхности металлов. Рассчитайте, какой объем 70 % H₂SO₄ плотностью 1,62 кг/м³ требуется для приготовления из него 3 л 2 н раствора.

5.11. Сколько нужно взять по объему воды и 96 % серной кислоты, плотностью 1,84 кг/м³, для приготовления 3 л 35 % раствора плотностью 1,27 кг/м³ для заливки кислотного аккумулятора?

5.12. Сколько мл 20 % соляной кислоты плотностью 1,098 г/см³ потребуется для приготовления 1 л 2 М раствора?

5.13. Для нейтрализации 10 мл раствора Ba(OH)₂ понадобилось 20 мл раствора соляной кислоты, содержащей 0,73 г HCl в 1 л. Определите нормальную концентрацию раствора Ba(OH)₂.

5.14. Для нейтрализации раствора, содержащего 2,25 г кислоты, потребовалось 25 мл 2 н раствора щелочи. Найдите молярную массу эквивалента кислоты.

5.15. Кислоты, содержащиеся в сточных водах машиностроительных производств, нейтрализуют известковым молоком (раствором Ca(OH)₂). Сколько литров известкового молока, содержащего 100 г/л CaO, требуется для нейтрализации 50 л 6 % раствора соляной кислоты плотностью 1,029 кг/м³?

5.16. При химическом анализе сталей навеску металла растворяют и селен выделяют из раствора экстракцией смесью циклогексанола и пентанола. Давление пара пентанола при 20°C равно 665 Па. Понижение давления пара 20 % раствора циклогексанола C₆H₁₂O в пентаноле равно 119,7 Па. Какова молярная масса пентанола (давлением пара циклогексанола пренебречь)?

5.17. Тетрахлорид кремния, получаемый хлорированием ферросилиция, загрязнен хлоридами примесных элементов. Его очищают дистилляцией (перегонкой). Какова молярная масса трихлорида железа, если раствор 1,6 г его в 150 г SiCl₄ кипит на 0,181 ° выше, чем чистый SiCl₄ (K_э (SiCl₄) = 5,5 °C)?

5.18. Какова температура затвердевания раствора 14 г трихлорида алюминия в 55 г POCl₃, если температура плавления POCl₃ равна 1,3 °C,

$K_k(\text{POCl}_3) = 7,57^\circ\text{C}$, молекула трихлорида алюминия в растворе димерна (Al_2Cl_6)?

5.19. К 0,25 М раствору NH_4OH прибавили равный объем 0,1 М NH_4OH . Вычислите концентрацию ионов NH_4^+ в растворе, если константа диссоциации NH_4OH равна $1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

5.20. В 1 л 0,01 М уксусной кислоты содержится $6,26 \cdot 10^{21}$ ее молекул и ионов. Чему равна степень диссоциации уксусной кислоты в этом растворе?

5.21. Степень диссоциации угольной кислоты по первой ступени в 0,005 М растворе равна 0,85 %. Вычислите первую константу диссоциации угольной кислоты.

5.22. Раствор азотной кислоты имеет $pH = 3,4$. Какое количество HNO_3 содержится в 10 л такого раствора ($\alpha = 1$)?

5.23. Какой объем воды необходимо добавить к 0,2 л 5 % раствора муравьиной кислоты плотностью $1,012 \text{ г/см}^3$ для получения раствора, pH которого равен 2,5, если константа диссоциации кислоты равна $1,77 \cdot 10^{-4}$?

5.24. Какую реакцию среды имеют растворы следующих солей: FeCl_3 , $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, KCl , Na_2CO_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$? Ответ подтвердите, составив уравнения реакций гидролиза в ионной и молекулярной форме.

5.25. Какая из приведенных ниже пар солей будет подвергаться более сильному гидролизу? Ответ поясните.

а) CH_3COONa или $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; б) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ или AlCl_3 ;

в) $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ или Al_2S_3 ; г) MgCl_2 или ZnCl_2 .

5.26. Вычислите активную концентрацию ионов Fe^{2+} , Co^{2+} , SO_4^{2-} в растворе после травления металла, содержащем 0,05 моль/л FeSO_4 , 0,01 моль/л CoSO_4 .

5.27. Вычислите концентрацию ионов Zn^{2+} в промывных водах цинкового производства, содержащих 1,2 г/л цинка.

5.28. Вычислите молярные концентрации ионов Pb^{2+} и I^- в насыщенном растворе иодида свинца.

5.29. Рассчитайте молярную концентрацию насыщенного раствора AgCl .

5.30. Насыщенный раствор MgCO_3 содержит $3,16 \cdot 10^{-3}$ моль/л ионов Mg^{2+} . Чему равно произведение растворимости карбоната магния?

5.31. В каком объеме воды растворится при комнатной температуре 1 г углекислого бария?

5.32. Метод определения цинка в сплавах основан на осаждении цинка в составе нерастворимого комплексного соединения $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Напишите реакцию сульфата цинка с гексацианоферратом(II) калия в молекулярном и ионном виде.

5.33. Кадмий – постоянный спутник цинка в рудах – можно отделить от цинка в щелочной среде. Гидроксид цинка, будучи амфотерным, образует растворимые гидроксоцинкаты, а гидроксид кадмия остается в осадке. Напишите реакцию получения гидроксоцинката из сернокислого цинка.

5.34. При определении содержания никеля в чугунах и сталях титриметрическим методом происходит растворение никелевой соли в избытке гидроксида аммония с образованием аммиачного комплекса никеля, который затем титруют раствором цианида калия. Напишите реакции:

а) растворения хлорида никеля в избытке NH_4OH ;

б) взаимодействия полученного комплексного соединения с цианидом калия, учитывая, что в реакции принимает участие вода, образуются комплексный цианид никеля и гидроксид аммония.

5.35. Какая масса нитрата серебра необходима для осаждения хлора, содержащегося в 0,3 л 0,01 н раствора комплексной соли состава $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Координационное число хрома равно 6.

5.36. Имеется комплексная соль состава $\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{SCN})_2$. При действии раствора H_2SO_4 весь барий осаждается в виде BaSO_4 . Напишите координационную формулу этой соли. Какая масса комплексной соли содержалась в растворе, если во взаимодействие вступило 0,125 л 0,25 н H_2SO_4 ?

5.37. На осаждение ионов Br^- из раствора комплексной соли $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ израсходовано 0,025 л раствора нитрата серебра с массовой долей AgNO_3 10 % (плотность раствора $\rho = 1088 \text{ кг/м}^3$). Какая масса комплексной соли содержалась в растворе?

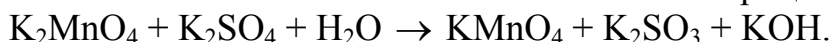
6. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Решение типовых задач

Пример 1. Для данного окислительно-восстановительного процесса:

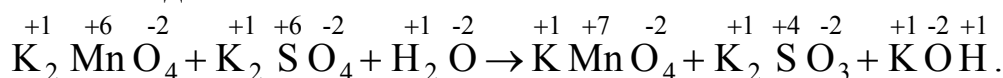
- а) составьте реакции окисления и восстановления; б) укажите окислитель и восстановитель; в) составьте сокращенное ионное и полное молекулярное уравнения ионно-электронным методом; г) покажите переход электронов; д) рассчитайте E_{298}^0 и ΔG_{298}^0 ; е) укажите возможное направление протекания реакции; ж) составьте гальванический элемент на основе данной реакции.

Дана схема окислительно-восстановительного процесса



Р е ш е н и е

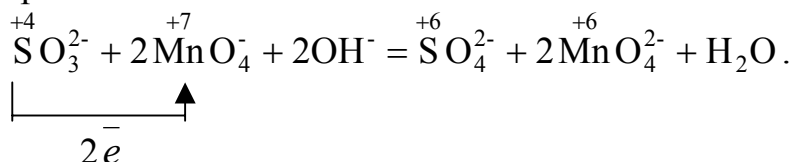
По приведенной схеме делаем вывод, что процесс протекает в щелочной среде (присутствует KOH, $pH > 7$). Находим степени окисления всех элементов данной схемы:



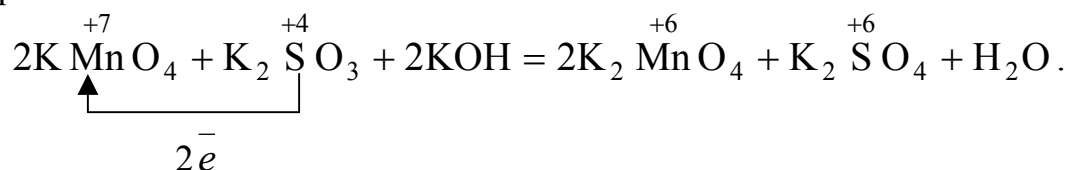
Составляем возможные уравнения реакций окисления и восстановления, находим значения их стандартных электродных потенциалов:

1	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	окисление	восстановитель	$\varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}}^0 = -0,93 \text{ В}$
2	$\overset{+7}{\text{Mn}}\text{O}_4^- + e^- = \overset{+6}{\text{Mn}}\text{O}_4^{2-}$	восстановление	окислитель	$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}}^0 = 0,564 \text{ В}$

Составляем сокращенное ионное уравнение процесса и показываем переход электронов:



Переходим к полному молекулярному уравнению, показываем переход электронов:



Рассчитываем E_{298}^0 и ΔG_{298}^0 данной реакции:

$$E_{298}^0 = \varphi_{\text{окислителя}}^0 - \varphi_{\text{восстановителя}}^0 = \varphi_{\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}}^0 - \varphi_{\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}, \text{OH}^-}^0 = 0,564 - (-0,93) = 1,494 \text{ В.}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -zFE_{298}^0 = -2 \cdot 96500 \cdot 1,494 \cdot 10^{-3} = -288,31 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

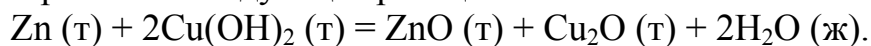
Поскольку $\varphi_{\text{окислителя}}^0 > \varphi_{\text{восстановителя}}^0$, или $0,564 > -0,93$, или $E_{298}^0 > 0$, то реакция протекает слева направо. Это подтверждает и последующий расчет, по которому $\Delta G_{298}^0 < 0$. Поэтому схему, приведенную в условии задачи, следует переписать, поменяв между собой правую и левую части, получив уже составленное нами уравнение.

Переход электронов от восстановителя к окислителю можно осуществить как при сливании вместе растворов KMnO_4 , K_2SO_3 в щелочной среде (растворе KOH), так и через внешнюю цепь. В данном случае надо составить гальванический элемент с инертными, например, графитовыми электродами:



При наличии внешней цепи начнется составленная выше окислительно-восстановительная реакция. Ее отличие от процесса в растворе: переход электронов от восстановителя к окислителю осуществляется через внешнюю цепь, а не непосредственно; окисление и восстановление протекают в разных сосудах, разделенных друг от друга диафрагмой.

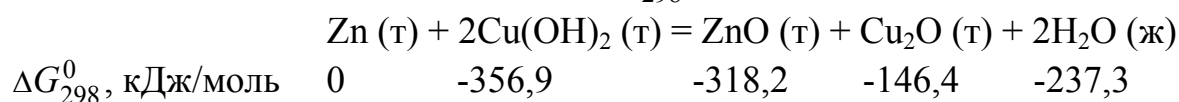
Пример 2. Расчет электродвижущей силы гальванического элемента в стандартных условиях по известной реакции в элементе. В гальваническом элементе протекает следующая реакция



Необходимо рассчитать E_{298}^0 по данным ΔG_{298}^0 , составить схему элемента, написать реакции, проходящие на электродах.

Р е ш е н и е

Находим табличные значения ΔG_{298}^0 участников реакции:



Рассчитываем ΔG_{298}^0 для реакции в целом:

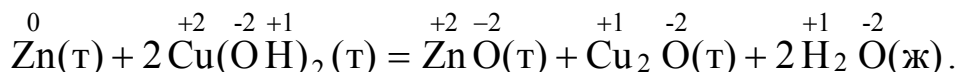
$$\Delta G_{298}^0 = (\Delta G_{f,298}^0 \text{ ZnO (т)} + \Delta G_{f,298}^0 \text{ Cu}_2\text{O (т)} + 2 \Delta G_{f,298}^0 \text{ H}_2\text{O (ж)}) - (\Delta G_{f,298}^0 \text{ Zn (т)} + 2 \Delta G_{f,298}^0 \text{ Cu(OH)}_2 \text{ (т)}) = (-318,2 - 146,4 - 2 \cdot (-237,3)) - (0 + 2 \cdot (-356,9)) = -225,6 \text{ кДж/моль}.$$

Полученное значение $\Delta G_{298}^0 < 0$ указывает, что реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении.

Величину E_{298}^0 рассчитаем по формуле Томсона

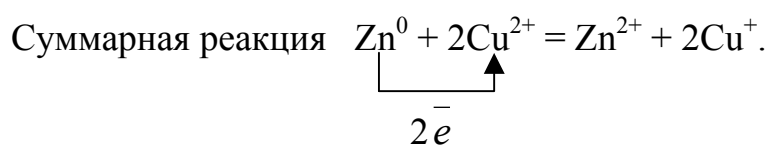
$$E_{298}^0 = -\frac{\Delta G_{298}^0}{zF} = -\frac{-225,6 \cdot 10^3}{2 \cdot 96500} = 1,1658 \text{ В}.$$

Определим степени окисления всех элементов в уравнении реакции



Поскольку большая часть веществ находится в твердой фазе, реакции на электродах вначале укажем схематически

1	$\text{Zn}^0 = \text{Zn}^{+2} + 2\bar{e}$	окисление	восстановитель	Анод
2	$\text{Cu}^{2+} + 1\bar{e} = \text{Cu}^+$	восстановление	окислитель	Катод



Более полно реакции на электродах описываются с участием OH^- , H^+ , H_2O

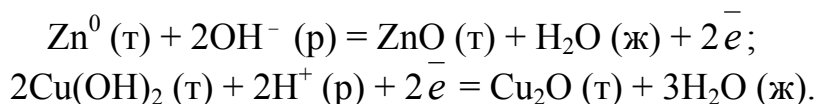


Схема элемента имеет следующий вид



Пример 3. Составьте схему работы гальванического элемента, образованного двумя данными металлами, погруженными в растворы солей с известными активностями ионов, рассчитайте ЭДС этого элемента и ΔG_{298}^0 .

Дано: Zn; Pb; растворы ZnSO_4 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;
 $a_{\text{Zn}^{2+}} = 0,01 \text{ M}$; $a_{\text{Pb}^{2+}} = 0,001 \text{ M}$.

Р е ш е н и е

Равновесие для первого электрода $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 (0,01 \text{ M})$.

Токообразующая реакция $\text{Zn}^0 = \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$.

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -0,822 \text{ В.}$$

Аналогично, для второго электрода $\text{Pb} | \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (0,001 \text{ M})$.

Токообразующая реакция $\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2\bar{e}$.

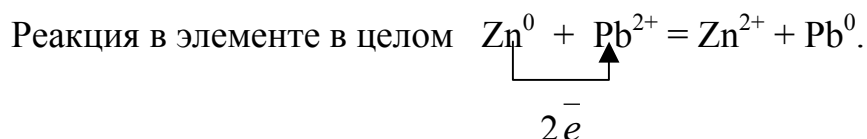
$$\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0} = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Pb}^{2+}} = -0,126 + \frac{0,059}{2} \lg 0,001 = -0,2145 \text{ В.}$$

При составлении гальванического элемента более отрицательным электродом будет система $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$, более положительным – $\text{Pb} | \text{Pb}^{2+}$. Схема гальванического элемента примет следующий вид



При наличии внешней цепи на электродах протекают следующие реакции

1	$\text{Zn}^0 = \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$	окисление	восстановитель	Анод
2	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}^0$	восстановление	окислитель	Катод



Электродвижущая сила этого элемента может быть рассчитана как по ранее определенным электродным потенциалам, так и непосредственно.

1 вариант $E_{298} = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} =$
 $= -0,2145 - (-0,822) = 0,6075 \text{ В.}$

2вариант

$$\begin{aligned} E_{298} &= \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Pb}^{2+}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \\ a_{\text{Zn}^{2+}} &= (\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Pb}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} = (-0,126 - (-0,763)) + \\ &+ \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,001}{0,01} = 0,6075 \text{ В.} \end{aligned}$$

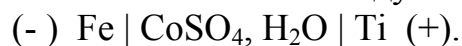
Если бы в условии были заданы металлы в разных степенях окисления, то следовало бы использовать величины количеств электронов z_1, z_2 .

Пример 4. При электролизе раствора данной соли металла током I , А, масса катода возросла на m грамм. Учитывая, что выход по току металла V_i , %, рассчитайте, какое количество электричества и в течение какого времени пропущено. Составьте схему электролиза.

Дано: CoSO_4 ; $I = 1,25$ А; $m = 1,0883$ г; $V_i = 72$ %.

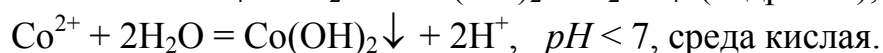
Р е ш е н и е

Составляем схему электролиза с нерастворимым анодом. Электрохимическая система имеет следующий вид



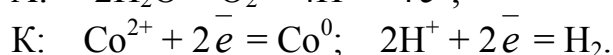
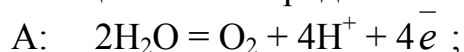
В качестве покрываемого металла выбрано железо; нерастворимого анода – титан.

В растворе присутствуют следующие ионы и молекулы



Следовательно, при составлении схемы электролиза надо учитывать ионы Co^{2+} , SO_4^{2-} , H^+ , молекулы CoSO_4 , H_2O , Co(OH)_2 .

Реакции на электродах

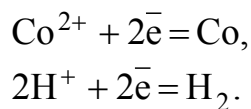
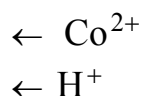


Из-за выделения водорода на катоде совместно с восстановлением ионов Co(II) выход по току металла меньше 100 %.

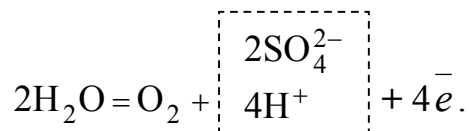
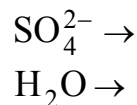
Схема электролиза водного раствора CoSO_4 с нерастворимым анодом:



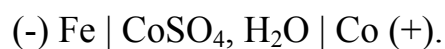
Катод



Анод



Далее составляем схему электролиза с растворимым анодом.
Электрохимическая система:



Реакции на электродах:

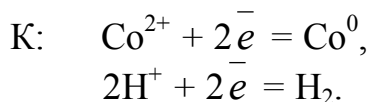
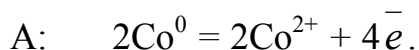
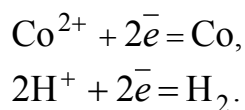
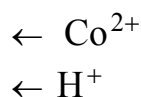


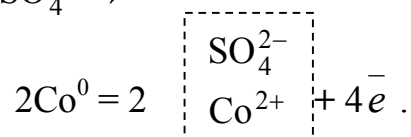
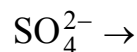
Схема электролиза водного раствора CoSO_4 с растворимым анодом:



Катод



Анод



Количество электричества по закону Фарадея составит

$$Q = I \cdot t = \frac{mzF}{A \cdot B_i} = \frac{1,0883 \cdot 2 \cdot 96500}{58,9332 \cdot 0,72} = 4925,9868 \text{ Кл.}$$

Оно пропущено в течение времени t :

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{4925,9868}{1,25 \cdot 3600} = 1,0946637 \text{ ч} \approx 1,1 \text{ ч.}$$

Пример 5. Установите, в какой последовательности вероятно восстановление на катоде при электролизе данных ионов, пользуясь значениями стандартных электродных потенциалов и перенапряжений. Объясните, когда возможно совместное восстановление металла и водорода на катоде. Чем отличается последовательность электрохимических реакций на аноде от аналогичной последовательности на катоде?

В растворе присутствуют следующие ионы : Ag^+ , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , H^+ .

Р е ш е н и е

Находим значения стандартных электродных потенциалов соответствующих электрохимических систем и перенапряжений

Ион	Ag^+	Cr^{3+}	Zn^{2+}	Sn^{2+}	H^+
Электрохимическая система	Ag^+/Ag^0	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0$	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$	$2\text{H}^+/\text{H}_2^0$
φ^0 , В	0,799	-0,744	-0,763	-0,136	0
η_k , В	0,18	0,41	0,03	0,01	0,18 (на Ag)

Рассчитываем значения катодных потенциалов в реальных условиях электролиза, под током

$$\varphi_{ik} = \varphi_k^0 - \eta_k.$$

Электрохимическая система	Ag^+/Ag^0	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0$	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$	$2\text{H}^+/\text{H}_2^0$
φ_{ik} , В	0,619	-1,154	-0,766	-0,146	-0,18 (на Ag)

Последовательность разряда ионов на катоде устанавливаем исходя из того, что на катоде восстанавливаются в первую очередь ионы с наиболее положительным электродным потенциалом соответствующей электрохимической системы.

φ_{ik} , В	0,619	-0,146	-0,18	-0,766	-1,154
Электрохимическая система	Ag^+/Ag^0	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$	$2\text{H}^+/\text{H}_2^0$	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0$
Ион	Ag^+	Sn^{2+}	H^+	Zn^{2+}	Cr^{3+}

Отсюда видно, что на катоде будут восстанавливаться в первую очередь ионы Ag^+ . При повышенных плотностях тока, в случае, если достигается предельный ток по ионам Ag^+ , может начаться восстановление

ионов Sn^{2+} , что используют, в частности, при электролитическом рафинировании металлов – можно отдельно выделить серебро, затем олово. Восстановления водорода в обычных условиях совместно с металлом – серебром не происходит, оно возможно лишь при плотностях тока, намного превышающих предельную по ионам Ag^+ .

Анодное поведение рассматриваемых ионов прямо противоположно катодному: на аноде в первую очередь будут идти процессы окисления в электрохимических системах с наиболее отрицательным электродным потенциалом.

Задачи

6.1. Для данного окислительно-восстановительного процесса:

- а) составьте реакции окисления и восстановления; б) укажите окислитель и восстановитель; в) составьте сокращенное ионное и полное молекулярное уравнения ионно-электронным методом; г) покажите переход электронов; д) рассчитайте E_{298}^0 и ΔG_{298}^0 ; е) укажите возможное направление протекания процесса; ж) составьте гальванический элемент на основе данной реакции.

Таблица 6.1

Вариант	Реакция
1	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2	$\text{NaNO}_2 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO} + \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3	$\text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + \text{MnSO}_4$
4	$\text{MnSO}_4 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$
5	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4$
6	$\text{KCl} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KClO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
7	$\text{FeCl}_3 + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl}$
8	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2$
9	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
10	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KI} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$
11	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$
12	$\text{MnSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$
13	$\text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$
14	$\text{KCl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{KClO}_3 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{HCl}$
15	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
1'	$\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH}$
2'	$\text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{HCl}$
3'	$\text{HNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
4'	$\text{PbSO}_4 + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn}$
5'	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$
6'	$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O} + \text{KCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{Br} + \text{KOH}$
7'	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$

Продолжение табл. 6.1

8'	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ag} + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{AgNO}_3 + \text{NaOH}$
9'	$\text{KI} + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{NO} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
10'	$\text{CO}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
11'	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$
12'	$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
13'	$\text{KBr} + \text{MnO}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KBrO} + \text{MnCl}_2 + \text{KOH}$
14'	$\text{MnSO}_4 + \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$
15'	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

6.2. Расчет электродвижущей силы гальванического элемента в стандартных условиях по известной реакции в элементе.

Дана реакция, протекающая в гальваническом элементе. Рассчитайте E_{298}^0 по данным ΔG_{298}^0 , составьте схему элемента, реакции на электродах.

Таблица 6.2

Вариант	Реакции
1	$\text{PbO}_2 (\kappa) + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{ж}) + \text{Zn} (\kappa) = \text{PbSO}_4 (\kappa) + \text{ZnSO}_4 (\kappa) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
2	$\text{PbO}_2 (\kappa) + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{ж}) + \text{Cd} (\kappa) = \text{PbSO}_4 (\kappa) + \text{CdSO}_4 (\kappa) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
3	$\text{Cu}_2\text{Cl}_2 (\kappa) + \text{Mg} (\kappa) = 2\text{Cu} (\kappa) + \text{MgCl}_2 (\kappa)$
4	$2\text{Ag} (\kappa) + \text{MgCl}_2 (\kappa) = 2\text{AgCl} (\kappa) + \text{Mg} (\kappa)$
5	$\text{PbO}_2 (\kappa) + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{ж}) + \text{Pb} (\kappa) = 2\text{PbSO}_4 (\kappa) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
6	$2\text{Pb} (\kappa) + \text{O}_2 (\Gamma) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = 2\text{Pb}(\text{OH})_2 (\kappa)$
7	$\text{O}_2 (\Gamma) + 2\text{Sn} (\kappa) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = 2\text{Sn}(\text{OH})_2 (\kappa)$
8	$\text{O}_2 (\Gamma) + 2\text{Mn} (\kappa) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = 2\text{Mn}(\text{OH})_2 (\kappa)$
9	$\text{Ag}_2\text{O} (\kappa) + \text{Cd} (\kappa) = 2\text{Ag} (\kappa) + \text{CdO} (\Gamma)$
10	$\text{O}_2 (\Gamma) + 2\text{Fe} (\Gamma) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = 2\text{Fe}(\text{OH})_2 (\kappa)$
11	$\text{HgO} (\text{красн.}\kappa) + \text{Zn} (\kappa) = \text{ZnO} (\kappa) + \text{Hg} (\kappa)$
12	$2\text{CuCl} (\kappa) + \text{Mg} (\kappa) = \text{MgCl}_2 (\kappa) + 2\text{Cu} (\kappa)$
13	$\text{Th} (\kappa) + \text{O}_2 (\Gamma) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{Th}(\text{OH})_4 (\kappa)$
14	$2\text{Ga} (\kappa) + 3/2 \text{O}_2 (\Gamma) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = 2\text{Ga}(\text{OH})_3 (\kappa)$
1'	$\text{O}_2 (\Gamma) + 2\text{Mg} (\kappa) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = 2\text{Mg}(\text{OH})_2 (\Gamma)$
2'	$\text{O}_2 (\Gamma) + 2\text{Ni} (\kappa) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = 2\text{Ni}(\text{OH})_2 (\Gamma)$
3'	$3/2 \text{O}_2 (\Gamma) + 2\text{Fe} (\kappa) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 (\kappa)$
4'	$\text{Ag}_2\text{O} (\kappa) + \text{Zn} (\kappa) = 2\text{Ag} (\kappa) + \text{ZnO} (\kappa)$
5'	$\text{CuCl}_2 (\kappa) = \text{CuCl} (\kappa) + 1/2 \text{Cl}_2 (\Gamma)$
6'	$\text{Cl}_2 (\Gamma) + \text{Zn} (\kappa) = \text{ZnCl}_2 (\kappa)$
7'	$2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + 2\text{Li} (\kappa) = 2\text{LiOH} (\kappa) + \text{H}_2 (\Gamma)$
8'	$\text{O}_2 (\Gamma) + 4\text{Li} (\Gamma) + 2\text{CO}_2 (\Gamma) = 2\text{Li}_2\text{CO}_3 (\Gamma)$
9'	$\text{Mg} (\kappa) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{Mg}(\text{OH})_2 (\kappa) + \text{H}_2 (\Gamma)$
10'	$\text{O}_2 (\Gamma) + 2\text{Zn} (\kappa) = 2\text{ZnO} (\kappa)$

Продолжение табл. 6.2	
11'	$3/2 \text{ O}_2 (\text{г}) + 2\text{Au} (\text{к}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = 2\text{Au}(\text{OH})_3 (\text{к})$
12'	$2\text{Cd} (\text{к}) + \text{O}_2 (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = 2\text{Cd}(\text{OH})_2 (\text{к})$
13'	$5\text{Zn}(\text{к}) + 2\text{KIO}_3(\text{к}) + 6\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж}) = 5\text{ZnSO}_4(\text{к}) + \text{I}_2(\text{к}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{к}) + 6\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
14'	$\text{PbSO}_4 (\text{к}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{Pb} (\text{к}) + 1/2 \text{ O}_2 (\text{г}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{ж})$

6.3. Составьте схему гальванического элемента, образованного двумя данными металлами, погруженными в растворы солей с известной активностью ионов; рассчитайте ЭДС этого элемента и ΔG_{298}^0 .

Таблица 6.3

Вариант	Металлы	Соли	Активности
1	Cr, Al	$\text{CrCl}_3, \text{AlI}_3$	$a_{\text{Zn}^{2+}} = 0,1 \text{ M}; a_{\text{Al}^{3+}} = 0,01 \text{ M}$
2	Mn, Co	$\text{MnCl}_2, \text{CoCl}_2$	$a_{\text{Mn}^{2+}} = 0,05 \text{ M}; a_{\text{Co}^{2+}} = 0,01 \text{ M}$
3	Fe, Cd	$\text{FeCl}_2, \text{CdBr}_2$	$a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,1 \text{ M}; a_{\text{Cd}^{2+}} = 0,3 \text{ M}$
4	Cu, Ag	$\text{CuSO}_4, \text{AgNO}_3$	$a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,1 \text{ M}; a_{\text{Ag}^+} = 0,01 \text{ M}$
5	Sn, Al	$\text{SnBr}_2, \text{AlCl}_3$	$a_{\text{Sn}^{2+}} = 0,1 \text{ M}; a_{\text{Al}^{3+}} = 0,01 \text{ M}$
6	Au, Fe	$\text{AuCl}_3, \text{FeCl}_2$	$a_{\text{Au}^{3+}} = 0,1 \text{ M}; a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,05 \text{ M}$
7	Cd, In	$\text{CdBr}_2, \text{In}(\text{NO}_3)_3$	$a_{\text{Cd}^{2+}} = 0,02 \text{ M}; a_{\text{In}^{3+}} = 0,01 \text{ M}$
8	Sb, Co	$\text{SbF}_3, \text{CoCl}_2$	$a_{\text{Sb}^{3+}} = 0,12 \text{ M}; a_{\text{Co}^{2+}} = 0,2 \text{ M}$
9	Cd, Ni	$\text{CdCl}_2, \text{NiSO}_4$	$a_{\text{Cd}^{2+}} = 0,2 \text{ M}; a_{\text{Ni}^{2+}} = 0,4 \text{ M}$
10	Re, Co	$\text{ReCl}_3, \text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$a_{\text{Re}^{3+}} = 0,2 \text{ M}; a_{\text{Co}^{2+}} = 0,05 \text{ M}$
11	Pd, Cd	$\text{PdSO}_4, \text{CdI}_2$	$a_{\text{Pd}^{2+}} = 0,1 \text{ M}; a_{\text{Cd}^{2+}} = 0,03 \text{ M}$
12	Sb, Co	$\text{SbCl}_3, \text{CoSO}_4$	$a_{\text{Sb}^{3+}} = 0,01 \text{ M}; a_{\text{Co}^{2+}} = 0,1 \text{ M}$
13	Cr, Sn	$\text{CrBr}_3, \text{SnCl}_4$	$a_{\text{Cr}^{3+}} = 0,05 \text{ M}; a_{\text{Sn}^{4+}} = 0,1 \text{ M}$
14	Nd, Mn	$\text{NdCl}_3, \text{MnSO}_4$	$a_{\text{Nd}^{3+}} = 0,1 \text{ M}; a_{\text{Mn}^{2+}} = 0,02 \text{ M}$
15		$\text{SnBr}_2, \text{CdSO}_4$	$a_{\text{Sn}^{2+}} = 0,02 \text{ M}; a_{\text{Cd}^{2+}} = 0,1 \text{ M}$
1'		$\text{TiCl}_3, \text{CrCl}_2$	$a_{\text{Ti}^{3+}} = 0,01 \text{ M}; a_{\text{Cd}^{2+}} = 0,01 \text{ M}$

2'		MnSO ₄ , InBr ₃	$a_{\text{Mn}^{2+}} = 0,01 \text{ M}; a_{\text{In}^{3+}} = 0,12 \text{ M}$
3'		PdCl ₂ , CrCl ₃	$a_{\text{Pd}^{2+}} = 0,15 \text{ M}; a_{\text{Cr}^{3+}} = 0,25 \text{ M}$
4'		Ni(NO ₃) ₂ , NdCl ₃	$a_{\text{Ni}^{2+}} = 0,01 \text{ M}; a_{\text{Nd}^{3+}} = 0,15 \text{ M}$
5'		ReCl ₃ , Cr(NO ₃) ₃	$a_{\text{Re}^{3+}} = 0,2 \text{ M}; a_{\text{Cr}^{3+}} = 0,35 \text{ M}$
6'		CuCl ₂ , CdBr ₂	$a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,11 \text{ M}; a_{\text{Cd}^{2+}} = 0,18 \text{ M}$
Продолжение табл. 6.3			
7'		In(NO ₃) ₃ , Cr ₂ (SO ₄) ₂	$a_{\text{In}^{3+}} = 0,22 \text{ M}; a_{\text{Cr}^{3+}} = 0,35 \text{ M}$

8'		MnCl ₂ , Cu(NO ₃) ₂	$a_{\text{Mn}^{2+}} = 0,12 \text{ M}; a_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 0,4 \text{ M}$
9'		NiSO ₄ , CuBr ₂	$a_{\text{Ni}^{2+}} = 0,15 \text{ M}; a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,2 \text{ M}$
10'		TiCl ₃ , FeBr ₂	$a_{\text{Ti}^{3+}} = 0,25 \text{ M}; a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,04 \text{ M}$
11'		CrCl ₃ , FeCl ₃	$a_{\text{Cr}^{3+}} = 0,03 \text{ M}; a_{\text{Fe}^{3+}} = 0,05 \text{ M}$
12'		Mn(NO ₃) ₂ , InCl ₃	$a_{\text{Mn}^{2+}} = 0,12 \text{ M}; a_{\text{In}^{3+}} = 0,31 \text{ M}$
13'		PdCl ₂ , Fe(NO ₃) ₃	$a_{\text{Pd}^{2+}} = 0,05 \text{ M}; a_{\text{Fe}^{3+}} = 0,15 \text{ M}$

14'		NiCl ₂ , InBr ₃	$a_{\text{Ni}^{2+}} = 0,11\text{M}; a_{\text{In}^{3+}} = 0,06\text{M}$
15'		ReCl ₃ , Fe ₂ (SO ₄) ₃	$a_{\text{Re}^{3+}} = 0,25\text{M}; a_{\text{Fe}^{3+}} = 0,31\text{M}$

6.4. При электролизе раствора данной соли металла током I , А, масса катода возросла на m г. Учитывая, что выход металла по току B_i , %, рассчитайте, какое количество электричества и в течение какого времени пропущено. Составьте схему электролиза.

Таблица 6.4

Вариант	Формула соли	I , А	m , г	B_i (Me), %
1	AuCl ₃	0,3	0,92	85
2	FeCl ₂	0,9	0,77	61
3	SnBr ₂	2,1	0,84	62
4	CuSO ₄	0,79	0,62	82
5	AgNO ₃	1,94	0,31	91
6	CdBr ₂	3,79	0,88	38
7	MnCl ₂	1,12	0,94	39
8	CoCl ₂	1,5	1,12	45
9	CrCl ₃	2,11	1,18	18
10	In(NO ₃) ₃	3,17	0,64	86
11	SbF ₃	0,99	0,77	71
12	CdCl ₂	1,77	0,84	65
13	NiSO ₄	1,1	0,12	62
14	Co(NO ₃) ₂	0,9	0,2	65
15	ReCl ₃	1,94	0,91	39
1'		2,03	1,17	64
2'	CdI ₂	3,11	1,42	76

3'		4,0	1,50	84
4'	CoSO ₄	4,4	1,39	89
5'	CrBr ₃	3,5	1,44	19
Окончание табл.6.4				
6'	InCl ₃	4,4	1,61	28
7'	MnSO ₄	2,1	0,92	35
8'	SnCl ₄	1,1	0,89	46
9'	CdSO ₄	1,8	0,97	41
10'		1,9	0,95	25
11'	InBr ₃	3,1	0,85	81
12'	PdCl ₂	4,2	1,32	92
13'	Ni(NO ₃) ₂	1,7	1,43	38
14'	Cr(NO ₃) ₃	1,5	1,11	42
15'	CuCl ₂	1,9	1,18	81

6.5. Установите, в какой последовательности вероятно восстановление на катоде при электролизе данных ионов, пользуясь значениями стандартных электродных потенциалов и перенапряжений. Объясните, когда возможно совместное восстановление металла и водорода на катоде. Чем отличается последовательность электрохимических реакций на аноде от аналогичной последовательности на катоде?

Таблица 6.5

Вариант	Ионы	Вариант	Ионы
1	Zn ²⁺ , Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Cr ³⁺ , H ⁺	1'	Nd ³⁺ , Sn ⁴⁺ , Cr ²⁺ , Ni ²⁺ , H ⁺
2	Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Fe ²⁺ , Cd ²⁺ , H ⁺	2'	In ³⁺ , Fe ³⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , H ⁺
3	H ⁺ , Cu ²⁺ , Sn ²⁺ , Au ³⁺ , Sb ³⁺	3'	Cr ³⁺ , Mo ²⁺ , Fe ²⁺ , Cd ²⁺ , Sn ²⁺
4	Re ³⁺ , Pd ²⁺ , Sn ⁴⁺ , H ⁺ , Cu ²⁺	4'	Au ³⁺ , Re ³⁺ , Sn ⁴⁺ , H ⁺ , Cd ²⁺
5	H ⁺ , Cr ²⁺ , Ni ²⁺ , In ³⁺ , Fe ³⁺	5'	Zn ²⁺ , Ag ⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , H ⁺
6	H ⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺	6'	Au ³⁺ , Sb ³⁺ , Sn ⁴⁺ , H ⁺ , Fe ³⁺
7	Cu ²⁺ , H ⁺ , Au ³⁺ , Re ³⁺ , Pb ²⁺	7'	Fe ³⁺ , In ³⁺ , Ni ²⁺ , Cr ²⁺ , H ⁺
8	Sn ⁴⁺ , Ni ²⁺ , Fe ³⁺ , H ⁺ , Cr ²⁺	8'	Sn ⁴⁺ , Re ³⁺ , Sb ³⁺ , H ⁺ , Ni ²⁺
9	Zn ²⁺ , Cr ³⁺ , Fe ²⁺ , Sn ²⁺ , H ⁺	9'	Au ³⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Fe ²⁺ , H ⁺
10	Re ³⁺ , Sn ⁴⁺ , In ³⁺ , Fe ³⁺ , H ⁺	10'	Mn ²⁺ , Cr ³⁺ , Pb ²⁺ , H ⁺ , Zn ²⁺
11	Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Cu ²⁺ , Re ³⁺ , H ⁺	11'	Ag ⁺ , Cd ²⁺ , Pd ²⁺ , Fe ³⁺ , H ⁺

12	$\text{Cr}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{H}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Ag}^+$	12'	$\text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Au}^{3+}, \text{Sn}^{4+}, \text{H}^+$
13	$\text{Pb}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{H}^+$	13'	$\text{Ag}^+, \text{Co}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{H}^+$
14	$\text{Fe}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{H}^+$	14'	$\text{Pb}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Au}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{H}^+$
15	$\text{Au}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Re}^{3+}, \text{Pd}^{2+}, \text{H}^+$	15'	$\text{H}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Re}^{3+}$

6.6. Проведите классификацию данных окислительно-восстановительных реакций, составьте уравнения, рассчитайте ΔG_{298}^0 и укажите вероятные направления их протекания.

- 1) $\text{Au} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{Au}_2\text{Cl}_6 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{KClO}_3 (\text{к}) \rightarrow \text{KCl} (\text{к}) + \text{O}_2 (\text{г})$;
- 3) $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

6.7. Для электродов, представленных в таблице, укажите типы – первого, второго рода или окислительно-восстановительные, рассчитайте электродные потенциалы при заданных условиях.

Схема электрода	$\text{Cu}^+ \text{Cu}^0$	$\text{AgCl} \text{Ag}, \text{Cl}^-$	$\text{Pt} \text{CuCl}_2, \text{CuCl}$
Условия $a, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,1$	$a_{\text{Cl}^-} = 0,001$	$a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ $a_{\text{Cu}^+} = 0,1$
	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{Hg}, \text{Cl}^-$	$\text{Hg}_2\text{O} \text{Hg}, \text{OH}^-$	
	$a_{\text{Cl}^-} = 0,01$	$a_{\text{OH}^-} = 0,1$	

6.8. Рассчитайте активность ионов Ni^{2+} в электролите гальванического элемента



если $a_{\text{Zn}^{2+}} = 0,01$ моль/л; $E = 0,5425$ В. Составьте уравнение протекающей окислительно-восстановительной реакции в сокращенном ионном виде.

6.9. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента, образованного оловом и свинцом в растворах перхлоратов



если известно отношение активностей: $a_{\text{Sn}^{2+}} : a_{\text{Pb}^{2+}} = 0,05$. Составьте уравнение протекающей окислительно-восстановительной реакции в сокращенном ионном виде.

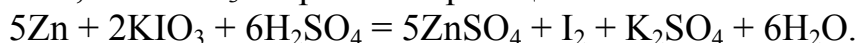
6.10. Исходя из схемы свинцового (кислотного) аккумулятора $\text{Pb} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{PbO}_2$, составьте уравнения реакций на электродах и уравнение окислительно-восстановительной реакции при разряде аккумулятора, выведите уравнение для расчета ЭДС. Рассчитайте ЭДС при $a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1$ моль/л, $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ моль/л.

6.11. В цинк - медноокисном элементе $\text{Zn} \mid \text{NaOH} \mid \text{CuO}$ протекают различные реакции:

- 1) $\text{Zn} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{ZnO} + \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{Zn} + \text{Cu}_2\text{O} = \text{ZnO} + 2\text{Cu}$;
- 3) $\text{Zn} + \text{CuO} = \text{ZnO} + \text{Cu}$;
- 4) $\text{Zn} + \text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{ZnO} + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$;
- 5) $\text{Zn} + 2\text{CuO} = \text{ZnO} + \text{Cu}_2\text{O}$.

Рассчитайте E_{298}^0 для каждой из них и, сравнив с экспериментальным значением ЭДС элемента 0,89 В, сделайте вывод, какая из реакций является основной.

6.12. В цинк-йодатном элементе положительная активная масса содержит 57,1 % KIO_3 и протекает реакция:



Составьте схему элемента. Рассчитайте величину положительной активной массы, необходимой для работы элемента в течение 4 часов при силе тока 2 А, выходе по току 100 %.

6.13. В герметичном колодце установлен цинк-воздушный элемент $\text{Zn} \mid \text{KOH} \mid \text{O}_2 (\text{C})$. Ток разряда 1 А, выход по току 1, содержание кислорода 21 %, объем колодца 0,21 м³. Рассчитайте, через какое время будет израсходовано 15 % кислорода в атмосфере колодца (условия нормальные).

6.14. По уравнениям реакций при разряде аккумуляторов составьте схемы электрохимических систем, рассчитайте E_{298}^0 , ΔG_{298}^0

- 1) $2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cd} = 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Cd}(\text{OH})_2$;
- 2) $2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Fe} = 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Fe}(\text{OH})_2$;
- 3) $2\text{NiOOH} + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$.

6.15. По схемам реакций при разряде гальванических элементов составьте полные молекулярные уравнения, рассчитайте E_{298}^0 , ΔG_{298}^0

- 1) $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{Li} \rightarrow \text{LiCl} + \text{SO}_2 + \text{S}$;
- 2) $\text{MnO}_2 + \text{Mg} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnOOH} + \text{Mg}(\text{OH})_2$;
- 3) $\text{Mg} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{NHOH})_2$.

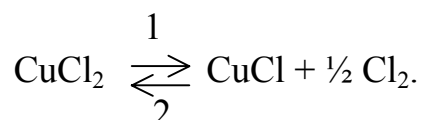
6.16. Исходя из схем первых вариантов химических источников тока, составьте уравнения токообразующих реакций, рассчитайте E_{298}^0 , ΔG_{298}^0 .

- 1) элемент Даниэля-Якоби $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$;
- 2) элемент Даниэля-Якоби (вариант Якоби) $\text{Zn} \mid \text{NH}_4\text{Cl} \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$;
- 3) элемент Вольта $\text{Zn} \mid \text{H}_2\text{O} \mid (\text{Ag}, \text{Cu})$;
- 4) элемент Грене $\text{Zn} \mid \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{SO}_4 \mid (\text{C})$;
- 5) элемент Бунзена $\text{Zn} \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{HNO}_3 \mid (\text{C})$.

6.17. Исходя из схем топливных элементов, составьте уравнения токообразующих реакций и рассчитайте E_{298}^0 , ΔG_{298}^0

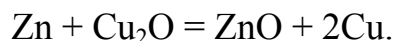
- 1) $\text{CH}_3\text{OH} (\text{Pt}) \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{O}_2 (\text{Pt})$;
- 2) $\text{N}_2\text{H}_4 (\text{Ni}) \mid \text{KOH} \mid \text{O}_2 (\text{C}, \text{Ag})$;
- 3) $\text{H}_2 (\text{Pt}) \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{O}_2 (\text{Pt})$;
- 4) $\text{CH}_3\text{OH} (\text{Pt}) \mid \text{KOH} \mid \text{O}_2 (\text{C}, \text{Ag})$;
- 5) $\text{H}_2 (\text{Ni}) \mid \text{KOH} \mid \text{O}_2 (\text{C}, \text{Ag})$.

6.18. Термоэлектрохимические циклы позволяют преобразовать тепловую энергию в электрическую без помощи тепловых машин, например, по реакции



Процесс (1) реализуется при $T > 500^\circ\text{C}$, процесс (2) – в гальваническом (топливном) элементе при стандартных условиях. Для процесса (2) рассчитайте E_{298}^0 , ΔG_{298}^0 . Объясните, почему с повышением температуры начинается реакция (1)?

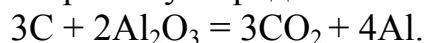
6.19. При работе гальванического элемента протекает реакция



За 1 час работы элемента выделилось 0,45 г меди. Рассчитайте ток в цепи и массу растворившегося цинка. Выходы по току данных металлов равны 65 %.

6.20. Если соединить оксиды Ag_2O (т) и ZnO (т) внешней цепью и погрузить в водный раствор KOH , то в системе начинает протекать электрический ток. Составьте схему гальванического элемента, уравнение протекающей окислительно-восстановительной реакции, рассчитайте E_{298}^0 , ΔG_{298}^0 , укажите направление ее протекания.

6.21. При получении алюминия электролизом расплавов происходит электрохимическое сгорание углеродистых анодов



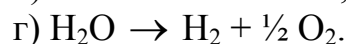
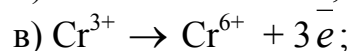
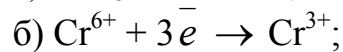
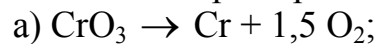
Выход по току CO_2 равен 60 %. Объем выделившегося оксида углерода (IV) 70 л (после пересчета к нормальным условиям). Рассчитайте количество пропущенного электричества и массу сгоревших анодов.

6.22. При электролитическом получении железного порошка ток был пропущен как через ванну с раствором FeSO_4 , так и через последовательно соединенную с ней ванну с раствором CuSO_4 . Количество осажденной меди составило 10,5 г. Рассчитайте количество пропущенного электричества и массу полученного железного порошка, если выхода по току: железа 70 %, меди – 95 %.

6.23. При электролитическом рафинировании меди регенерацию раствора CuSO_4 проводят электролизом с нерастворимыми анодами. Рассчитайте продолжительность процесса и массу осажденного металла, если

при электролизе выделилось 500 мл O_2 (объем пересчитан к нормальным условиям), ток 2 А, выхода по току: кислорода 100 %, меди – 90 %.

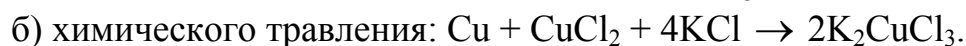
6.24. При электролитическом хромировании протекают реакции



Укажите анодные и катодные продукты этих реакций, рассчитайте массу хромового покрытия, полученного при токе 5 А, продолжительности процесса 2 часа, выходе хрома по току 13 %.

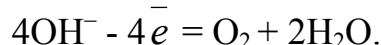
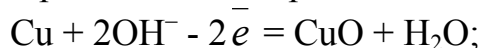
6.25. За 40 минут цинкования при токе 4 А из раствора $ZnSO_4$ с растворимыми цинковыми анодами выделилось 1,2 л водорода (объем пересчитан к нормальным условиям). Рассчитайте выход цинка по току.

6.26. При вытравливании рисунка печатных плат протекают реакции



При токе 5 А, продолжительности процесса 2 часа, анодном выходе меди по току 90 % удалено 13,62 г металла. Рассчитайте долю анодной составляющей в травлении.

6.27. При окислении меди протекают следующие анодные реакции



Объем выделившегося кислорода составил 0,9 л (после пересчета к нормальным условиям), выход кислорода по току 6 %. Рассчитайте количество пропущенного электричества и массу меди, израсходованной на образование оксидной пленки.

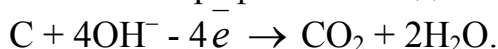
6.28. Для получения медных покрытий ток при электролизе водного раствора $CuSO_4$ меняют по закону

$$I = \frac{Q}{t+3},$$

где $Q = 1 \text{ А} \cdot \text{ч}$ – количество электричества, $\text{А} \cdot \text{ч}$; $(t+3)$ – время в часах, $(t, \text{ч})$.

Рассчитайте массу покрытия, полученного при продолжительности электролиза 2 часа, выходе меди по току 90 %.

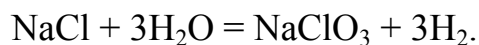
6.29. При электролизе раствора $NaCl$ с графитовыми электродами протекает реакция окисления графита на аноде



Рассчитайте расход анодно окислившегося графита, если при электролизе выделилось 36 л CO_2 (объем пересчитан к нормальным условиям), выход по току CO_2 1,5 %. Какое количество электричества было пропущено?

6.30. При электролизе водного раствора MgCl_2 с графитовыми электродами на получение 150 л хлора (объем пересчитан к нормальным условиям) затрачено $12,5 \cdot 10^5$ Кл. Рассчитайте выход хлора по току.

6.31. Для получения хлората натрия проводят электролиз, при котором протекает реакция



Рассчитайте, какое количество NaClO_3 можно получить при токе 15 А, если при электролизе выделяется 10 л водорода (объем пересчитан к нормальным условиям). Какова будет продолжительность электролиза? Выход по току NaClO_3 равен 70 %.

6.32. При электрохимическом получении перманганата калия протекает следующая реакция



При электролизе продолжительностью 3 часа выделилось 5 л водорода (объем пересчитан к нормальным условиям). Рассчитайте массу полученного KMnO_4 и ток. Выход по току KMnO_4 равен 70 %.

6.33. При электролизе раствора кислоты выделилось 15 л водорода. Рассчитайте ток, если продолжительность процесса составила 2 часа, температура 18 °С, давление $0,9891 \cdot 10^5$ Па, выход по току 100 %.

6.34. При электрохимическом получении пербората натрия протекает реакция



Рассчитайте массу полученного пербората натрия и продолжительность электролиза, если ток равен 20 А, объем выделившегося водорода составил 8,1 л, выход по току водорода 15 %.

6.35. Составьте уравнение химической реакции при электролизе раствора NaCl и рассчитайте, какое количество щелочи можно получить при токе 17,5 А, продолжительности процесса 1,5 часа, выходе по току 100 %.

7. ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

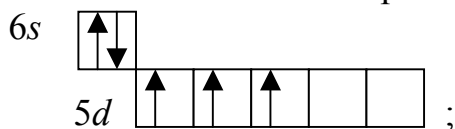
Решение типовых задач

Пример 1. Для тантала (Ta) выпишите валентные электроны в нормальном и возбужденном состояниях, перечислите все возможные степени окисления, приведите формулы оксидов и гидроксидов для наиболее устойчивых степеней окисления, указав их окислительно-восстановительный и кислотно-основной характер.

Р е ш е н и е

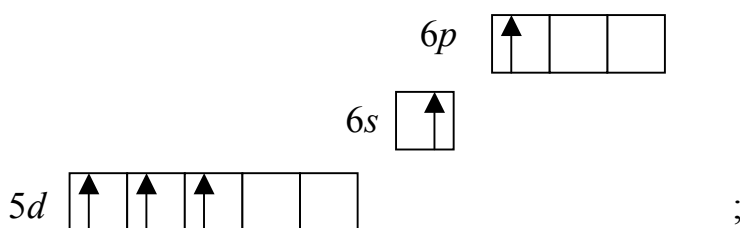
Тантал № 73 (Ta).

Валентные электроны тантала:
нормальное состояние



степени окисления: 0, 1+, 2+, 3+;

возбужденное состояние



степени окисления: 0, 1+, 2+, 3+, 4+, 5+.

Оксиды: TaO; Ta₂O₃; Ta₂O₅
основной амфотерный кислотный.

Гидроксиды: Ta(OH)₂; Ta(OH)₃.

Окислительно-восстановительные свойства:

Ta⁺ может отдать 4 электрона и присоединить 1 электрон;

Ta²⁺ может отдать 3 электрона и присоединить 2 электрона;

Ta³⁺ может отдать 2 электрона и присоединить 3 электрона;

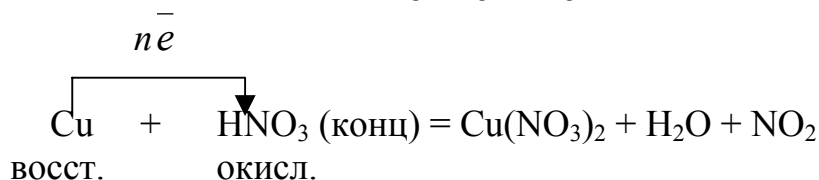
Ta⁴⁺ может отдать 1 электрон и присоединить 4 электрона;

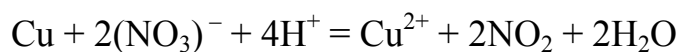
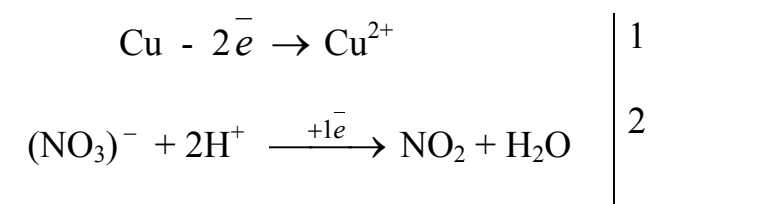
следовательно, все они могут быть восстановителями и окислителями;

Ta⁵⁺ - безусловный окислитель, так как может только принимать электроны.

Пример 2. Запишите предполагаемое уравнение химической реакции взаимодействия олова с азотной кислотой (концентрированной). Уравняйте стехиометрические коэффициенты ионно-электронным методом. Рассчитайте ΔG^0 химической реакции и сделайте вывод о ее термодинамической вероятности без учета перенапряжения.

Р е ш е н и е





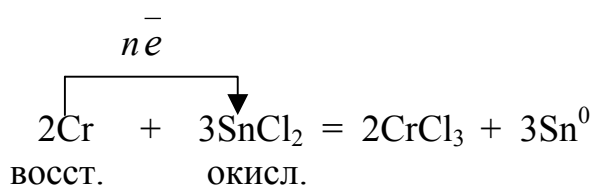
$$\varphi_{\text{восст}}^0 = +0,34 \text{ В}; \varphi_{\text{окисл}}^0 = +0,77 \text{ В}; E^0 = \varphi_{\text{окисл}}^0 - \varphi_{\text{восст}}^0;$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -2 \cdot 96500(0,77 - 0,34) \cdot 10^{-3} = -82,99 \text{ кДж/моль}.$$

Реакция термодинамически вероятна.

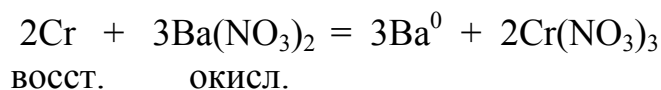
Пример 3. По значениям электродных потенциалов окислителя и восстановителя выясните, может ли хром применяться для восстановления ионов олова и бария из отработанных электролитов?

Р е ш е н и е



$$\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,744 \text{ В}; \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В}.$$

Так как $\varphi_{\text{окисл}} > \varphi_{\text{восст}}$, реакция термодинамически вероятна.



$$\varphi_{\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}}^0 = -2,9 \text{ В}.$$

Так как $\varphi_{\text{окисл}} < \varphi_{\text{восст}}$, реакция термодинамически невозможна.

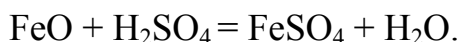
Следовательно, хром может использоваться только для восстановления олова из раствора SnCl_2 .

Пример 4. Для подготовки поверхности перед нанесением защитного покрытия требуется удалить оксиды металлов, образовавшиеся самопроизвольно или в результате термообработки. Исходя из кислотно-основного характера оксидов и приведенных данных рассчитайте, в каком из двух электролитов (H_2SO_4 , KOH) оксид FeO может быть удален полностью.

Р е ш е н и е

Оксид – FeO ; масса оксида равна 100 г; электролиты - H_2SO_4 , KOH с концентрацией 3 моль/л, объемом 1,5 л.

Оксид FeO обладает основными свойствами и поэтому взаимодействует с кислотами



Число молей FeO (n) равно числу молей H_2SO_4 :

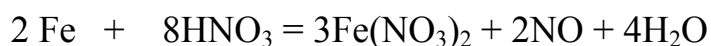
$$n = \frac{3 \text{ моля} \cdot 1,5 \text{ л}}{1 \text{ л}} = 4,5 \text{ моля}.$$

$$\text{Масса FeO (m): } m = M_{\text{FeO}} \cdot n = 72 \cdot 4,5 = 324 \text{ г}.$$

Таким образом, оксид FeO массой 100 г может быть полностью удален с поверхности, так как электролита хватает для травливания гораздо большей массы FeO .

Пример 5. С целью удаления дефектного покрытия, основную часть которого составляет железо, образец подвергается травлению в азотной кислоте в течение 15 мин. Рассчитайте, какой объем азотной кислоты потребуется для полного удаления покрытия. Площадь поверхности образца 5 см^2 , концентрация азотной кислоты 2 моль/л, скорость травления $V_{\text{тр}}$ равна $0,112 \text{ г/см}^2$.

Р е ш е н и е



Масса железа, вступающего в реакцию, по уравнению равна $2 \cdot 55,6 \text{ г}$. На 2 моля железа приходится 8 молей азотной кислоты.

$$\begin{aligned} 2 \cdot 55,6 \text{ г Fe} & \text{ реагирует с 8 молями } \text{HNO}_3 \\ x \text{ г Fe} & \text{ реагирует с } 2 \text{ моль/л} \cdot V \text{ л } \text{HNO}_3 \end{aligned}$$

$$(\text{масса Fe}) \cdot x = \frac{2 \cdot 55,6 \cdot 2 \text{ М} \cdot V \text{ л}}{8 \text{ М}} = 27,8 \cdot V \text{ л};$$

$$\text{масса Fe} = V_{\text{тр}} \cdot t \cdot S = 0,112 \text{ г/см}^2 \cdot 15 \text{ мин} \cdot 5 \text{ см}^2 = 8,4 \text{ г},$$

$$(\text{объем электролита } \text{HNO}_3) \cdot V = \frac{8,4}{27,8} = 0,302 \text{ л}.$$

Задачи

7.1. Для указанных металлов выпишите валентные электроны в нормальном и возбужденном состояниях, перечислите все возможные степени окисления, приведите формулы оксидов и гидроксидов для наиболее устойчивых степеней окисления, указав их окислительно-восстановительный и кислотно-основной характер.

Таблица 7.1

Вариант	Металл	Вариант	Металл
1	Ti	1'	Fe
2	Pt	2'	Ru
3	Zn	3'	Cr
4	V	4'	Rb
5	Ag	5'	In
6	Ga	6'	Cd
7	Cu	7'	Zr
8	W	8'	Sn
9	Al	9'	Hg
10	Nb	10'	Mo
11	Sr	11'	Re
12	Ni	12'	Au
13	Mn	13'	La
14	Ba	14'	Pb
15	Hf	15'	Cd

7.2. Запишите предполагаемое уравнение химической реакции взаимодействия металла с указанным электролитом. Уравняйте стехиометрические коэффициенты ионно-электронным методом. Рассчитайте ΔG химической реакции и сделайте вывод о ее термодинамической вероятности без учета перенапряжения.

Таблица 7.2

Вариант	Металл	Электролит	Вариант	Металл	Электролит
1	Cu	H ₂ SO ₄ , конц.	1'	Ti	HCl, разб.
2	Zn	H ₂ SO ₄ , разб.	2'	V	H ₂ SO ₄ , конц.
3	Al	NaOH	3'	Fe	NaOH
4	Sn	H ₂ SO ₄ , конц.	4'	Ag	H ₂ SO ₄ , конц.
5	Mg	H ₂ O	5'	Sr	H ₂ O
6	Ni	HNO ₃ , разб.	6'	Zn	H ₂ SO ₄ , конц.
7	Ga	H ₂ SO ₄ , разб.	7'	Fe	H ₂ SO ₄ , конц.
8	Cr	HNO ₃ , разб.	8'	Pb	H ₂ SO ₄ , конц.
9	Ga	H ₂ SO ₄ , конц.	9'	Ag	HNO ₃ , разб.

10	Al	HNO ₃ , конц.	10'	Sn	HCl, разб.
11	Pb	HNO ₃ , разб.	11'	V	HNO ₃ , разб.
12	Ca	H ₂ O	12'	Sr	H ₂ SO ₄ , разб.
13	Cr	H ₂ SO ₄ , разб.	13'	Cu	HNO ₃ , конц.
14	Ga	NaOH	14'	Mg	HNO ₃ , разб.
15	Ni	H ₂ SO ₄ , конц.	15'	Ca	H ₂ SO ₄ , разб.

7.3. По значениям электродных потенциалов окислителя и восстановителя выясните, может ли данный металл применяться для восстановления ионов металлов из отработанных электролитов.

Таблица 7.3

Вариант	Металл	Электролит	Вариант	Металл	Электролит
1	Fe	SnCl ₂ , MnSO ₄	1'	Ca	LiCl, Co(NO ₃) ₂
2	Zn	GaCl ₃ , Ba(NO ₃) ₂	2'	Cr	FeCl ₂ , MgCl ₂
3	Mg	Ca(NO ₃) ₂ , MnCl ₂	3'	Sn	In(NO ₃) ₃ , Cd(NO ₃) ₂
4	In	CuSO ₄ , CrCl ₃	4'	Ag	Sr(NO ₃) ₂ , CdCl ₃
5	Co	FeSO ₄ , PbCl ₂	5'	Fe	VCl ₂ , Mn(NO ₃) ₂
6	Ni	SnCl ₂ , LiCl	6'	Sr	ZnSO ₄ , NiSO ₄
7	Cd	Co(NO ₃) ₂ , Pb(NO ₃) ₂	7'	Al	MnCl ₂ , LaCl ₃
8	Cu	Ga(NO ₃) ₃ , AgNO ₃	8'	Ti	Co(NO ₃) ₂ , CrCl ₃
9	Ba	FeCl ₂ , Mg(NO ₃) ₂	9'	V	FeSO ₄ , AlCl ₃
10	Hg	InCl ₃ , CuSO ₄	10'	Co	Ba(NO ₃) ₂ , SnCl ₂
11	Pb	LaCl ₃ , Cu(NO ₃) ₂	11'	Mn	InCl ₃ , MgCl ₂
12	Sn	Cr ₂ (SO ₄) ₃ , AgNO ₃	12'	Pb	Sn(NO ₃) ₂ , CuSO ₄
13	Mn	BaCl ₂ , GaCl ₃	13'	In	GaCl ₃ , Pb(NO ₃) ₂
14	Ga	PbCl ₂ , In(NO ₃) ₃	14'	Al	SrCl ₂ , V(NO ₃) ₂
15	La	SnSO ₄ , SrCl ₂	15'	Cr	Al(NO ₃) ₃ , CdCl ₂

7.4. Для подготовки поверхности перед нанесением защитного покрытия требуется удалить оксиды металлов, образовавшиеся самопроизвольно или в результате термообработки. Исходя из кислотно-основного характера оксидов и приведенных данных, рассчитайте, в каком из двух предлагаемых электролитов оксид может быть удален полностью. Концентрация электролитов 3 моль/л, объем 1,5 л, масса оксида 100 г.

Таблица 7.4

Вариант	Оксид	Электролиты	Вариант	Оксид	Электролиты
1	FeO	HNO ₃ , NaOH	1'	TiO ₂	H ₂ SO ₄ , NaOH
2	Al ₂ O ₃	HCl, KOH	2'	SnO ₂	HNO ₃ , KOH
3	MnO ₃	H ₂ SO ₄ , NaOH	3'	CuO	H ₂ SO ₄ , KOH
4	ZnO	H ₂ SO ₄ , NaOH	4'	PbO	HNO ₃ , NaOH
5	SnO	HNO ₃ , KOH	5'	Nb ₂ O ₅	HCl, NaOH

6	PbO ₂	HCl, KOH	6'	CrO	H ₂ SO ₄ , KOH
7	Cu ₂ O	H ₂ SO ₄ , NaOH	7'	Mo ₂ O ₃	H ₂ SO ₄ , KOH
8	Fe ₂ O ₃	HNO ₃ , KOH	8'	ScO	HNO ₃ , KOH
9	MnO	HNO ₃ , KOH	9'	Fe ₂ O ₃	HCl, NaOH
10	NiO	H ₂ SO ₄ , NaOH	10'	Nb ₂ O ₅	H ₂ SO ₄ , NaOH
11	V ₂ O ₃	H ₂ SO ₄ , KOH	11'	MgO	HNO ₃ , KOH
12	MoO	HNO ₃ , KOH	12'	Ru ₂ O ₃	HNO ₃ , NaOH
13	Sc ₂ O ₃	H ₂ SO ₄ , NaOH	13'	BaO	H ₂ SO ₄ , KOH
14	CaO	HCl, NaOH	14'	Cr ₂ O ₃	H ₂ SO ₄ , KOH
15	CrO ₃	H ₂ SO ₄ , KOH	15'	Mn ₂ O ₃	HNO ₃ , NaOH

7.5. С целью удаления дефектного покрытия, основную часть которого составляет указанный металл, образец подвергается травлению в электролите. Рассчитайте, какой объем электролита потребуется для полного удаления покрытия. Площадь поверхности образца 5 см², концентрация электролита (*c*), время обработки (*t*) и скорость травления (*V*_{тр}) приведены в таблице. При записи уравнения химической реакции учтите концентрацию кислоты (концентрированная или разбавленная).

Таблица 7.5

Вариант	Металл	Электролит	<i>c</i> , моль/л	<i>t</i> , мин	<i>V</i> _{тр} , г/см ² ·мин
1	Cu	HNO ₃	2	30	0,128
2	Fe	HCl	5	15	0,280
3	Mg	H ₂ SO ₄	3,5	10	0,458
4	Zn	HCl	2,5	15	0,109
5	Ti	HNO ₃	4,5	35	0,130
6	Ni	H ₂ SO ₄	16	40	0,590
7	Co	HNO ₃	5,5	65	0,074
8	Cu	H ₂ SO ₄	15	35	0,320
9	Zn	H ₂ SO ₄	2	10	0,392
Продолжение табл. 7.5					
10	Sn	HNO ₃	3	45	0,148
11	Ni	HNO ₃	4,5	35	0,113
12	Fe	H ₂ SO ₄	2	20	0,112
13	Al	HCl	1,5	10	0,068
14	Cd	HNO ₃	3,5	30	0,262
15	Ti	HNO ₃	20	20	0,407
1'	Pb	HNO ₃	3,5	25	0,310
2'	Co	H ₂ SO ₄	18	3,5	0,304
3'	Mg	HCl	2	10	0,432
4'	Al	H ₂ SO ₄	1,5	15	0,108
5'	Cr	HNO ₃	15	20	0,390
6'	Mn	H ₂ SO ₄	17	25	0,336
7'	Co	HCl	4	50	0,094

8'	In	H ₂ SO ₄	15	30	0,382
9'	Sn	HNO ₃	20	60	0,298
10'	Fe	HNO ₃	13	25	0,400
11'	Al	HNO ₃	2,5	10	0,420
12'	Cd	H ₂ SO ₄	17	45	0,300
13'	Pb	HNO ₃	22	30	0,550
14'	Mg	H ₂ SO ₄	14	8	0,642
15'	Zn	HNO ₃	3,5	10	0,228

7.6. Олово со свинцом образует легкоплавкую эвтектику «третник», являющуюся припоем при низкотемпературной пайке различных металлов. Рассчитайте, какой объем газа выделится при растворении 15 г припоя, содержащего 61 % Sn и 39 % Pb в концентрированной азотной кислоте при н.у., учитывая, что олово растворяется с образованием оловянной кислоты H₂SnO₃, а свинец образует нитратную соль.

7.7. Одним из методов очистки ртути от примесей является промывка в слабом растворе HNO₃. Ртуть в нем не растворяется, а примеси металлов переходят в ионное состояние. Рассчитайте, какой объем 0,5 моль/л раствора HNO₃ потребуется для очистки Hg(Zn) массой 10 г, если загрязненность цинком составляет 25 масс.%. Продуктом восстановления азотной кислоты считать N₂.

7.8. Для металлургии хром получают в виде сплава с железом (феррохром) восстановлением хромистого железняка $\overset{2+}{\text{Fe}}(\overset{3+}{\text{CrO}}_2)_2$ углем в электрической печи. Рассчитайте, сколько Fe, Cr и CO получится при восстановлении 1 кг железняка.

7.9. Проанализируйте характер изменения кислотно-основных свойств в ряду оксидов металлов: Ga₂O₃ – In₂O₃ – Tl₂O₃ и оцените, какой из оксидов более энергично взаимодействует с простыми кислотами. Ответ обоснуйте расчетом ΔG химического взаимодействия оксидов с HCl.

7.10. При взаимодействии ниобия со фтором и последующим растворением полученного пентафторида во фториде калия получается комплексная соль гексафторониобата калия. Рассчитайте массу комплексной соли, которая может быть получена из 20 г Nb.

7.11. Карбид натрия получается при непосредственном взаимодействии металла с углеродом и далее разлагается водой с выделением гидроксида металла и углеводорода. Запишите уравнения химических реакций и рассчитайте массу натрия, если в результате взаимодействия получено 11,2 л метана - CH₄.

7.12. Основным природным минералом марганца является пиролюзит MnO₂. Рассчитайте, сколько марганца образуется при восстановлении его из 1 кг MnO₂ методом кремнийтермии.

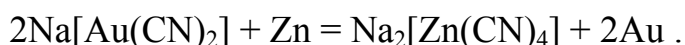
7.13. Ванадий взаимодействует при сплавлении со щелочами в присутствии окислителей (например, O₂, H₂O₂ и др.) с образованием

анионного оксикомплекса $[\text{VO}_4]^{3-}$. Рассчитайте, сколько кислорода необходимо израсходовать для полного сплавления 5 г ванадия с KOH .

7.14. Рений, который входит в состав жаростойких покрытий и используется в электротехнической промышленности, обычно выделяют нагреванием NH_4ReO_4 в токе водорода. Рассчитайте, какое количество рения и азота можно получить из 1,5 кг рениевокислого аммония.

7.15. Гафний относительно легко растворяется в царской водке (смеси соляной и азотной кислот) с образованием комплексного соединения $\text{H}_2[\text{HfCl}_6]$. Рассчитайте объем оксида азота (II), который выделится при полном растворении 15 г Hf .

7.16. В процессе отделения самородного золота от пустой породы одной из операций является его вытеснение из цианистых электролитов цинком по реакции



Рассчитайте массу золота, которая может быть получена из 2 л 0,3 моль/л раствора дицианоаурата (I) натрия.

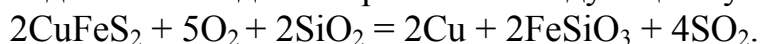
7.17. Рутений в виде компактного металла устойчив по отношению к кислотам и их смесям, но разрушается при сплавлении со щелочами в присутствии кислорода. Рассчитайте, какое количество Na_2RuO_4 образуется при полном сплавлении 20 г Ru с гидроксидом натрия и какой объем водяного пара при этом выделяется.

7.18. Платина (подобно золоту) растворяется лишь в царской водке (смеси азотной и соляной кислот). Рассчитайте, какой объем (н.у.) окиси азота (II) выделится при растворении 10 г Pt .

7.19. Объясните, как изменяются окислительные свойства гексафторидов металлов в ряду от WF_6 до PtF_6 .

7.20. 12 %-ная хромистая нержавеющая сталь марки ЭИ-961 с малым содержанием никеля применяется для изготовления дисков, лопаток, пружин сжатия и других деталей, работающих в условиях нагрева до 600°C и повышенной влажности. Рассчитайте массовое содержание элементов в 1 кг такой стали, если ее процентный состав: $\text{C} - 0,15$; $\text{Mn} - 11$; $\text{Ni} - 12$; $\text{W} - 20$; $\text{V} - 0,20$; $\text{Mo} - 0,50$; остальное Fe .

7.21. Пирометаллургический процесс извлечения меди из сернистых руд типа медного колчедана выражается следующей суммарной реакцией:



Сколько меди можно получить из 1 т колчедана, если пустая порода составляет 28 %?

7.22. Кадмий, используемый для получения легкоплавких сплавов, электродов для щелочных аккумуляторов и других целей, получается пирометаллургическим методом из сернистой руды типа CdS . При этом сначала руда подвергается отжигу в кислороде, затем полученный оксид восстанавливают углем. Рассчитайте, сколько Cd можно получить из 500 кг такой руды?

7.23. Диоксиды актиноидов америция и самария являются сильными окислителями. Они, например, окисляют концентрированную соляную кислоту с выделением газообразного хлора. Рассчитайте, какое количество AmCl_3 получается в результате реакции полного восстановления 40 г диоксида америция.

7.24. Объясните, как изменяются окислительные свойства производных актиноидов Э (VI) в ряду от U (№ 92) до Am (№ 95).

7.25. Карбонат железа растворяется в воде, содержащей двуокись углерода, благодаря образованию растворимого бикарбоната железа, который на воздухе превращается в $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Учитывая это свойство, бутылки с минеральной водой, содержащей карбонаты железа, заполняются до отказа, чтобы исключить образование $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Запишите, какие реакции возможны в данном случае.

7.26. Сколько металлического иридия можно получить при нагревании в присутствии кислорода 40 г сульфида Ir_2S_3 с последующим термическим разложением полученного оксида иридия?

7.27. Лантаноиды активно взаимодействуют с водой и слабо пассивируются гидроксидными пленками. Рассчитайте, какой объем водорода выделится, если реакции подвергается 45 г гадолиния.

7.28. Оцените и объясните изменение прочности оксидов марганца по значениям теплот образования ($-\Delta H_f^0$ кДж/моль)

оксиды	MnO	Mn_2O_3	MnO_2	Mn_2O_7
$-\Delta H_f^0$	389,53	973,6	524,67	690,4.

7.29. Для обезвоживания используется способность циркония разлагать воду при повышенных температурах с образованием оксида и гидроксида циркония (IV). Рассчитайте объем паров воды, который может быть уловлен при пропускании влажного газа через циркониевую сетку, если в реакцию вступает при этом 150 г поверхностного слоя Zr. Расчет ведите для н.у.

7.30. Какое количество металлического иридия, парообразного хлороводорода и хлорида аммония может быть получено при термическом разложении 200 г комплексной соли $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$?

7.31. При действии смеси CO_2 и H_2 на порошкообразный металлический марганец образуется MnO и Mn_3C . Рассчитайте, какое количество марганца вступает в реакцию, если в результате реакции выделяется 80 г MnO .

7.32. При нагревании без доступа воздуха 45 г металлического висмута с селеном получен селенид трехвалентного висмута Bi_2Se_3 , который обладает фотоэлектрическими свойствами. При последующем окислении в кислороде образовалось 25 г SeO_2 . Рассчитайте, какая доля висмута подверглась окислению.

7.33. При температуре выше 700°C двуокись углерода окисляет молибден до трехокси молибдена. Рассчитайте, какое количество MoO_3 и CO образуется в результате окисления 120 г молибдена.

7.34. Одним из методов получения металлического хрома является кремнийтермическое восстановление оксида хрома (III) в присутствии CaO . Рассчитайте, какое количество кремния понадобится для восстановления 20 г хрома и сколько совместно с ним образуется CaSiO_3 .

7.35. Серебристо-белый порошок технеция, который является парамагнитным и тугоплавким металлом, получается искусственным путем: восстановлением при нагревании до 600°C оксидов и сульфидов водородом в платиновой (или серебряной) лодочке, помещенной в трубку из тугоплавкого стекла. Рассчитайте, какое количество водорода потребуется для полного восстановления технеция из 120 г смеси порошков Tc_2O_7 , TcO_2 и Tc_2S_7 , в которой массовое соотношение компонентов составляет 1:2:3.

8. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Решение типовых задач

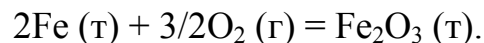
Пример 1. Составьте уравнение реакции, протекающей при химической коррозии данного металла, рассчитайте α , ΔG_T ; по таблицам ΔG_{298}^0 выберите металл, которым можно легировать данный металл.

Дано: Fe , Fe_2O_3 ; $T = 500 \text{ K}$. Начальное давление кислорода $P_{\text{O}_2} = 101325 \text{ Па}$.

Р е ш е н и е

Для расчета используем табличные данные о зависимости упругости паров различных оксидов от температуры (табл.П 5). Вначале дадим характеристику процесса.

При химической коррозии данного металла протекает следующая реакция



$$\alpha = \frac{V_{\text{окс.}}}{V_{\text{Ме}}} = \frac{M_{\text{окс.}} \cdot \rho_{\text{Ме}}}{nA_{\text{Ме}} \cdot \rho_{\text{окс.}}} = \frac{(55,847 \cdot 2 + 15,999 \cdot 3) \cdot 7,86}{2 \cdot 55,847 \cdot 5,24} = 2,14.$$

Отсюда следует, что металл стоек, так как значение α находится в пределах, обеспечивающих антикоррозионную защиту ($\alpha = 1 \div 2,5$). Вместе с тем, поскольку эта величина ближе к границам защитных значений, чем к их середине ($\alpha = 1,75 \pm 0,75$), защиту следует считать относительной.

Величину ΔG_T рассчитаем по формуле изотермы Вант-Гоффа, которая применительно к рассматриваемой реакции примет вид

$$\Delta G_T = 2,303RT(\lg P_{O_2}^{-3/2} - \lg K_p^1),$$

где K_p^1 – константа равновесия при температуре T .

$$K_p^1 = \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}}.$$

По табл. П 5 находим упругость диссоциации Fe_2O_3 при 500 К

$$P_{O_2}^1 = 1,013 \cdot 10^{-45} \text{ Па.}$$

Затем рассчитываем ΔG_T :

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= 2,303RT \lg(P_{O_2}^{-3/2} \cdot P_{O_2}^{1/2}) = 2,303 \cdot 8,3144 \cdot 500 \cdot \\ &\cdot \lg [(101325)^{-3/2} \cdot (1,013 \cdot 10^{-45})^{1/2}] = -646238,91 \text{ Дж/моль} \approx \\ &\approx -646,3 \text{ кДж/моль} < 0. \end{aligned}$$

Так как $\Delta G_T < 0$, реакция может протекать слева направо самопроизвольно при $T = 500 \text{ К}$.

При выборе металла для легирования железа исходим из условия защиты

$$\Delta G_{298}^0 \text{ оксида легирующего металла} < \Delta G_{298}^0 \text{ оксида основы.}$$

Для железа при 298 К это алюминий

$$\Delta G_{298}^0 Al_2O_3(к) = -1576,4 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{298}^0 Fe_2O_3(к) = -740,99 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 2. Напишите уравнения электрохимических реакций и уравнения реакций побочных процессов при коррозии данного металла с водородной деполяризацией. Укажите термодинамическую возможность коррозионного процесса. Рассчитайте разность потенциалов под током при коррозии с учетом перенапряжений.

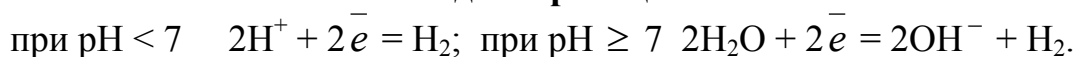
Дано: Fe; pH < 7; pH ≥ 7.

Р е ш е н и е



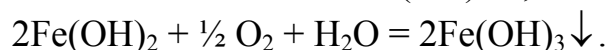
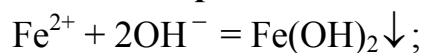
Полярность анода со стороны внешней цепи (–), со стороны электролита (+), процесс – окисление металла.

Катодные реакции



Полярность катода со стороны внешней цепи (+), со стороны электролита (–), процесс – восстановление окислителя.

Побочные реакции



При дальнейших превращениях образуются сложные гидратированные оксиды – ржавчина $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Термодинамическая возможность коррозии рассчитывается, исходя из стандартных электродных потенциалов

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-, \text{H}_2}^0 = -0,414 \text{ В (при pH} = 7); \quad \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ В};$$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В (при pH} < 7); \quad \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-, \text{H}_2}^0 = -0,82806 \text{ В (при pH} > 7, \text{ точнее pH} = 14).$$

При pH < 7

$$E_{298}^0 = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = 0 - (-0,44 \text{ В}) = 0,44 \text{ В} > 0.$$

$$\Delta G_{298}^0 = -zFE_{298}^0 = -2 \cdot 96500 \cdot 0,44 \cdot 10^{-3} = -84,92 \text{ кДж/моль} < 0.$$

Так как $E_{298}^0 > 0$, $\Delta G_{298}^0 < 0$, реакция коррозии в кислой среде термодинамически возможна.

Термодинамическая возможность коррозии рассчитывается, исходя из стандартных электродных потенциалов

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-, \text{H}_2}^0 = -0,414 \text{ В (при pH} = 7); \quad \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ В};$$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В (при pH} < 7);$$

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-, \text{H}_2}^0 = -0,82806 \text{ В (при pH} > 7, \text{ точнее pH} = 14).$$

$$\text{При pH} < 7 \quad E_{298}^0 = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = 0 - (-0,44 \text{ В}) = 0,44 \text{ В} > 0.$$

$$\Delta G_{298}^0 = -zFE_{298}^0 = -2 \cdot 96500 \cdot 0,44 \cdot 10^{-3} = -84,92 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} < 0.$$

Так как $E_{298}^0 > 0$, $\Delta G_{298}^0 < 0$, реакция коррозии в кислой среде термодинамически возможна.

$$\text{При pH} = 7 \quad E_{298}^0 = -0,414 - (-0,44) = 0,026 \text{ В} > 0;$$

$$\Delta G_{298}^0 = -2 \cdot 96500 \cdot 0,026 \cdot 10^{-3} = -5,018 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} < 0.$$

Так как $E_{298}^0 > 0$, $\Delta G_{298}^0 < 0$, то процесс возможен и в нейтральной среде.

При pH > 7 (точнее при pH=14)

$$E_{298}^0 = \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-, \text{H}_2}^0 - \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0,82806 - (-0,44) = -0,38806 \text{ В} < 0.$$

$$\Delta G_{298}^0 = -2 \cdot 96500 \cdot (-0,38806) \cdot 10^{-3} = 74,896 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} > 0.$$

Так как $E_{298}^0 < 0$, $\Delta G_{298}^0 > 0$, то при $\text{pH} > 7$ процесс термодинамически невозможен. Однако о его реальной возможности можно судить только с учетом кинетических данных.

Расчет разности потенциалов под током при коррозии проводится с учетом кинетики процессов.

$$\begin{aligned} \text{При } \text{pH} < 7 \quad \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 &= -0,44 \text{ В}; & \eta_{\text{Fe}} &= 0,01 \text{ В}; \\ \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 &= 0 \text{ В}; & \eta_{\text{H}_2} (\text{на Fe}) &= 0,2 \text{ В}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{кор}} &= \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{А}} = (\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \eta_{\text{H}_2} (\text{на Fe})) - (\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 + \eta_{\text{Fe}}) = \\ &= (0 - 0,2) - (-0,44 + 0,01) = 0,23 \text{ В} > 0. \end{aligned}$$

Так как $E > 0$, то процесс при $\text{pH} < 7$ кинетически возможен.

$$\begin{aligned} \text{При } \text{pH} = 7 \quad \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 &= -0,44 \text{ В}; & \eta_{\text{Fe}} &= 0,01 \text{ В}; \\ \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-, \text{H}_2}^0 &= -0,414 \text{ В}; & \eta_{\text{H}_2} (\text{на Fe}) &= 0,1 \text{ В}. \end{aligned}$$

$$E = (-0,414 - 0,01) - (-0,440 + 0,010) = 0,006 \text{ В} > 0.$$

Так как $E > 0$, то в нейтральной среде возможно незначительное (из-за малой величины E) окисление железа.

Пример 3. Напишите уравнения электрохимических реакций и реакций побочных процессов при коррозии данного металла с кислородной деполяризацией. Укажите термодинамическую возможность коррозионного процесса. Рассчитайте разность потенциалов под током при $\text{pH} < 7$; $\text{pH} \geq 7$.

Дано: железо (Fe).

Решение

$$\text{Анодная реакция} \quad \text{Fe}^0 = \text{Fe}^{2+} + 2e^-;$$

$$\begin{aligned} \text{Катодные реакции} \quad \text{при } \text{pH} < 7 \quad \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- &= 2\text{H}_2\text{O}; \\ \text{при } \text{pH} \geq \quad \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- &= 4\text{OH}^-. \end{aligned}$$

Побочные реакции описаны в предыдущем примере. Находим табличные данные $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ В}$; $\eta_{\text{Fe}} = 0,01 \text{ В}$;

$$\text{pH} < 7 (\text{pH} = 0); \quad \varphi_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,229 \text{ В}; \quad \eta_{\text{O}_2} (\text{на Fe}) = 0,3 \text{ В};$$

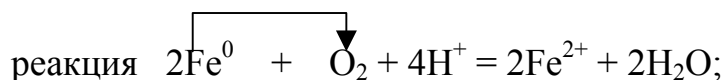
$$\text{pH} = 7 \quad \varphi_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^0 = 0,815 \text{ В}; \quad \eta_{\text{O}_2} (\text{на Fe}) = 0,6 \text{ В};$$

$$\text{pH} > 7 (\text{pH}=14) \quad \varphi_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^0 = 0,400 \text{ В}; \quad \eta_{\text{O}_2} (\text{на Fe}) = 0,6 \text{ В}.$$

Термодинамическая возможность

$$\text{pH} < 7 \quad E_{298}^0 = 1,229 - (-0,440) = 1,669 \text{ В} > 0;$$

$4e^-$

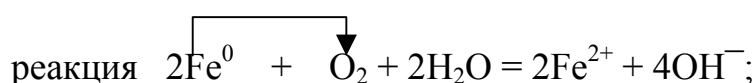


$$\Delta G_{298}^0 = -4 \cdot 96500 \cdot 1,669 \cdot 10^{-3} = -644,234 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} < 0.$$

При $\text{pH} < 7$ процесс возможен.

$$\text{pH} = 7 \quad E_{298}^0 = 0,815 - (-0,440) = 1,255 \text{ В} > 0;$$

$4e^-$



$$\Delta G_{298}^0 = -4 \cdot 96500 \cdot 1,255 \cdot 10^{-3} = -484,43 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} < 0.$$

При $\text{pH} = 7$ процесс возможен.

$$\text{pH} > 7 \quad E_{298}^0 = 0,400 - (-0,440) = 0,84 \text{ В} > 0;$$

$$\Delta G_{298}^0 = -4 \cdot 96500 \cdot 0,84 \cdot 10^{-3} = -324,24 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} < 0.$$

При $\text{pH} > 7$ процесс возможен.

Расчет разности потенциалов под током проводим с учетом перенапряжений

$$\text{pH} < 7 \quad E = (1,229 - 0,300) - (-0,44 + 0,01) = 1,359 \text{ В} > 0;$$

$$\text{pH} = 7 \quad E = (0,815 - 0,6) - (-0,44 + 0,01) = 0,645 \text{ В} > 0;$$

$$\text{pH} > 7 \quad E = (0,400 - 0,6) - (-0,44 + 0,01) = 0,230 \text{ В} > 0.$$

Таким образом коррозия железа кинетически возможна во всех рассматриваемых средах.

Пример 4. Выберите условия для защиты данного металла следующими способами: 1) катодной протекторной защитой; 2) катодной защитой внешним током; 3) анодной защитой внешним током. Для каждого случая составьте уравнения реакций на электродах с указанием вторичных процессов.

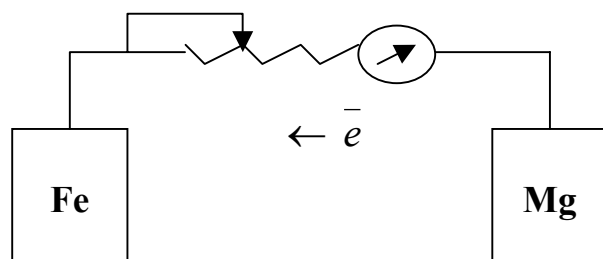
Дано: железо (Fe); $\text{pH} < 7$.

Р е ш е н и е

Исходя из стандартных электродных потенциалов $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$;

$\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,363 \text{ В}$, выбираем в качестве протектора более отрицательный металл – магний.

1) Для катодной протекторной защиты (или сокращенно «протекторной защиты») составляем схему



Электролит
с $\text{pH} < 7$

Защищаемый
металл

Металл - протектор

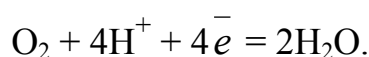
Катод:
 $\text{Fe}^0; 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$;

Анод:
 $\text{Mg}^0 = \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$
(электрохимическая
реакция);
 $\text{Mg}^0 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + \text{H}_2$
(частичное саморастворение –
– потери металла)

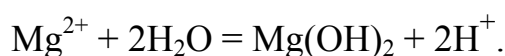
Для обеспечения защиты устанавливаем ток в цепи (I), отвечающий плотности защитного тока: $i_{\text{защ}} > 5 \frac{\text{мА}}{\text{см}^2}$.

В случае такого высокоотрицательного протектора как магний реализуется преимущественно процесс с водородной деполяризацией. При

сдвиге pH к нейтральным значениям на железе может параллельно незначительно ионизироваться кислород:

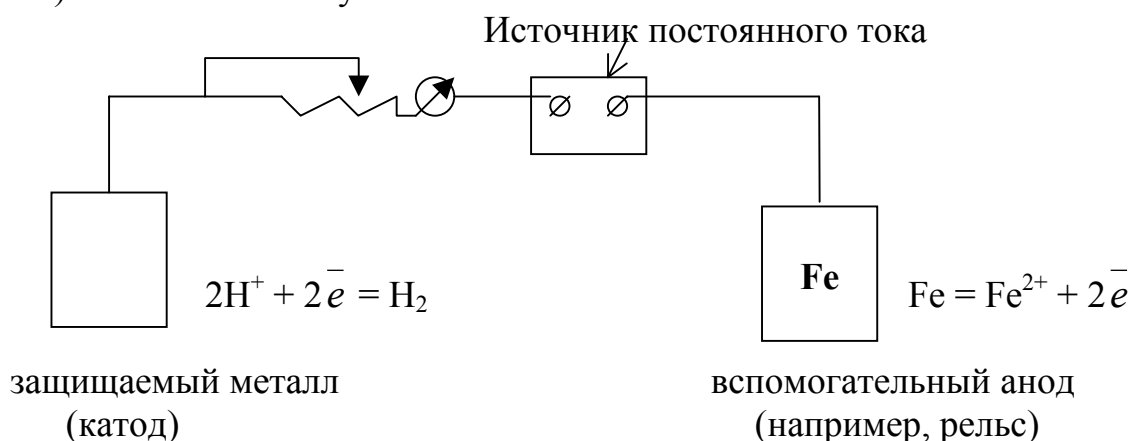


При близком размещении протектора и защищаемого металла из-за выделения водорода pH может сместиться в щелочную сторону и при $\text{pH} = 8,5$ начаться вторичная реакция:



Поскольку магний пассивируется в нейтральной и основной средах, надежная защита от коррозии обеспечивается лишь при $\text{pH} < 7$.

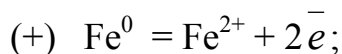
2) Для катодной защиты внешним током (или сокращенно «катодной защиты») составляем схему



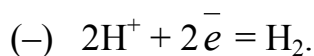
Устанавливаем защитную плотность тока аналогично случаю протекторной защиты.

Возможные вторичные реакции: при $\text{pH} > 5,5$ на вспомогательном аноде возможна частичная пассивация, из-за чего он нуждается в периодическом удалении образующихся веществ, в частности, гидратированных оксидов – ржавчины (реакции приведены в примере 2).

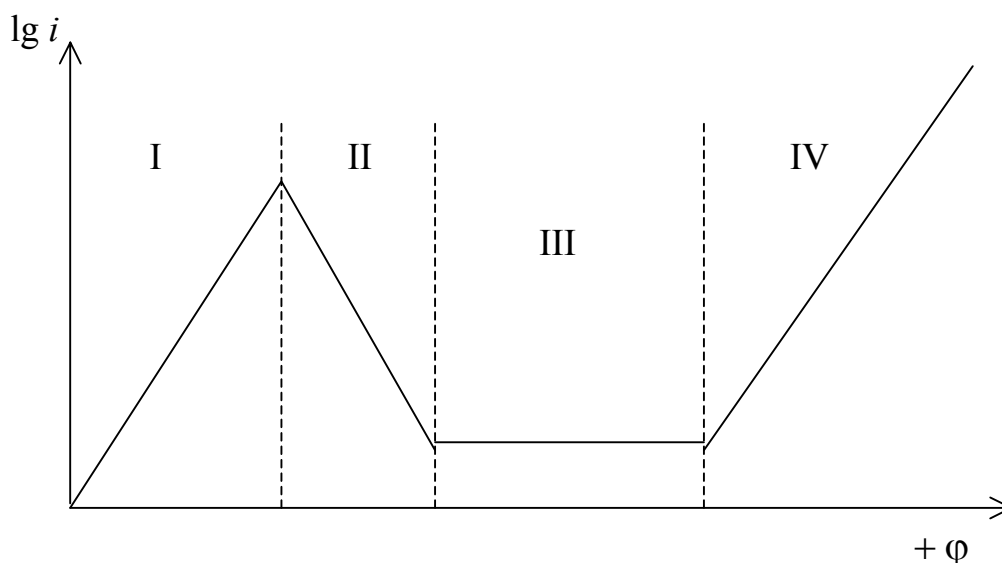
3) Для анодной защиты внешним током (сокращенно «анодной защиты») составляем схему аналогично катодной защите, с тем различием, что защищаемый металл включается анодно (к положительному полюсу источника тока), а вспомогательный электрод – катодно (к отрицательному полюсу источника тока). Механизм защиты – металл пассивируется.



$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$ и процесс коррозии замедляется (идет пассивация);



Вторичные реакции аналогичны описанным в примере 2. Метод более эффективен для нержавеющей сталей с добавками 13 – 18 % Cr или 18 % Cr, 9 % Ni. Плотность тока коррозии при пассивации невелика, что видно из графика



На графике цифрами I – IV обозначены участки:
 I – активное растворение (коррозия);
 II – переходной режим;
 III – пассивация (область защиты от коррозии);
 IV – перепассивация – растворение в высших степенях окисления, например, $\text{Fe}^0 = \text{Fe}^{3+} + 3\bar{e}$ (нет защиты).

Пример 5. Данный металл рассмотрите в контакте с другим в двух случаях: а) примесь другого металла; б) покрытие. Для случая (а) – примесь: укажите условия, когда коррозия ослабляется и когда усиливается; то же для покрытий (анодные и катодные покрытия). Рассчитайте разность потенциалов под током при коррозии, напишите уравнения реакций коррозионного разрушения, сделайте вывод об эффективности защиты или ее отсутствии.

Дано: Fe (основной металл) + Ni (примесь или покрытие);
 вид деполяризации – водородная; $\text{pH} < 7$.

Р е ш е н и е

а) Рассмотрим коррозию железа, содержащего примесь никеля при $\text{pH} < 7$. $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}^0 = -0,25 \text{ В}$.

По значениям равновесных потенциалов видно, что при коррозии анод – Fe, катод – Ni.

Уравнения возможных реакций



Для расчета E выпишем дополнительные данные: $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В}$;

$$\eta_{\text{H}_2} (\text{на Ni}) = 0,2 \text{ В}; \quad \eta_{\text{Fe}} = 0,01 \text{ В}.$$

$$E_{\text{кор}} = \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{А}} = (\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \eta_{\text{H}_2} (\text{на Ni})) - (\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \eta_{\text{Fe}}) = (0 - 0,2) - (-0,44 + 0,01) = 0,23 \text{ В} > 0.$$

Так как $E > 0$, процесс коррозии протекает, однако небольшая величина E указывает, что его интенсивность невелика и при пассивации поверхности, например, никеля, когда $\eta_{\text{H}_2} (\text{на Ni})$ растет, коррозия прекращается. Включения никеля ведут к усилению коррозии железа. Поскольку за счет никеля добиваются новых свойств образующегося материала, то для защиты его от коррозии следует изолировать материал от агрессивной среды – нанести покрытия (металлические или лакокрасочные).

б) Рассмотрим второй случай, когда железо покрыто никелем. В покрытиях обычно есть поры или оно может иметь механические повреждения. В этом случае протекают реакции, указанные ранее.



Защита такими покрытиями эффективна лишь при отсутствии пор и повреждений. Никель – катодное покрытие по отношению к железу (стали) и при повреждении покрытия ускоряется коррозия основы.

Для надежной защиты обычно используют двух- или трехслойные покрытия, в которых поры взаимно перекрываются: Fe + Cu – Ni; Fe + Cu – Ni – Cr. Слои меди и хрома небольшой толщины, но это оказывается достаточным как для высокой коррозионной стойкости покрытия, так и для новых свойств, например, износостойкости.

Задачи

8.1. Составьте уравнение реакции, протекающей при химической коррозии данного металла; рассчитайте α , ΔG_{T} ; по таблицам ΔG_{298}^0 выберите металл, которым можно легировать данный металл. Начальное давление кислорода $P_{\text{O}_2} = 101325 \text{ Па}$.

Таблица 8.1

Вариант				Вариант			
1			750	1'	Nb	Nb ₂ O ₅	750
2			600	2'	Cr	Cr ₂ O ₃	750
3			500	3'	Ta	Ta ₂ O ₅	500
4			1600	4'	Ru	RuO ₂	450
5			2000	5'	W	WO ₃	750
6			1800	6'	Fe	FeO	750
7			1600	7'	Sc	Sc ₂ O ₃	500
8			500	8'	Tl	Tl ₂ O ₃	400

9			1000	9'	Bi	Bi ₂ O ₃	500
10			750	10'	Co	CoO	750
11			1000	11'	Sb	Sb ₂ O ₃	500
12			1000	12'	Pd	PdO	500
13			1000	13'	Mo	MoO ₃	500
14			1000	14'	Cd	CdO	1000
15			450	15'	Ge	GeO ₂	1000

8.2. Напишите электрохимические реакции и уравнения реакций побочных процессов при коррозии данного металла с водородной деполяризацией. Укажите термодинамическую возможность коррозионного процесса. Рассчитайте разность потенциалов под током при коррозии с учетом перенапряжений.

Таблица 8.2

Вариант	Металл	Среда	Вариант	Металл	Среда
1	Ni	pH<7	1'	Y	pH<7

2	Mn	$\text{pH} \geq 7$	2'	Ni	$\text{pH} \geq 7$
3	Al	$\text{pH} < 7, \text{pH} = 7$	3'	Mn	$\text{pH} < 7$
4	Zn	$\text{pH} < 7$	4'	Al	$\text{pH} > 7$
5	Cr	$\text{pH} < 7$	5'	Zn	$\text{pH} \geq 7$
6	Co	$\text{pH} < 7$	6'	Cr	$\text{pH} \geq 7$
7	Cd	$\text{pH} < 7$	7'	Co	$\text{pH} \geq 7$
8	In	$\text{pH} < 7$	8'	Cd	$\text{pH} \geq 7$
9	Ga	$\text{pH} < 7, \text{pH} = 7$	9'	In	$\text{pH} > 7$
10	Hf	$\text{pH} < 7$	10'	Ga	$\text{pH} > 7$
11	Mo	$\text{pH} < 7$	11'	Hf	$\text{pH} \geq 7$
12	Nb	$\text{pH} \geq 7$	12'	Mo	$\text{pH} \geq 7$
13	Ta	$\text{pH} < 7$	13'	Nb	$\text{pH} < 7$
14	V	$\text{pH} < 7$	14'	Ta	$\text{pH} \geq 7$
15	Ti	$\text{pH} < 7$	15'	V	$\text{pH} \geq 7$

8.3. Напишите уравнения электрохимических реакций и реакций побочных процессов при коррозии данного металла с кислородной деполяризацией. Укажите термодинамическую возможность коррозионного процесса. Рассчитайте разность потенциалов под током при $\text{pH} < 7$; $\text{pH} \geq 7$.

Таблица 8.3

Вариант	Металл	Вариант	Металл
1	Ni	1'	Bi
2	Mn	2'	Ga
3	Ag	3'	Ge
4	Al	4'	Hf
5	Zn	5'	Ir
6	Pb	6'	Mo
7	Cr	7'	Nb
8	Co	8'	Os
9	Cd	9'	Rh
10	Cu	10'	Ta
11	Sn	11'	Tc
12	Sb	12'	V
13	Re	13'	Tl
14	Pd	14'	Ti
15	In	15'	Y

8.4. Выберите условия для защиты данного металла следующими способами: 1) катодной протекторной защитой; 2) катодной защитой внешним током; 3) анодной защитой внешним током. Для каждого случая составьте уравнения реакций на электродах с указанием вторичных процессов.

Таблица 8.4

Вариант					
1	Ni	pH<7	1'	Ga	pH<7
2	Fe	pH≥7	2'	Ga	pH≥7
3	Zn	pH<7	3'	Ge	pH<7
4	Zn	pH≥7	4'	Ge	pH≥7
5	Cr	pH<7	5'	Tl	pH<7
6	Cr	pH≥7	6'	Tl	pH≥7
7	Co	pH<7	7'	Tc	pH<7
8	Co	pH≥7	8'	Tc	pH≥7
9	Ni	pH≥7	9'	Rh	pH<7
10	Cd	pH<7	10'	Rh	pH≥7
11	Cd	pH≥7	11'	Os	pH<7
Продолжение					
табл. 8.4					
12	Sn	pH<7	12'	Os	pH≥7
13	Sn	pH≥7	13'	Mo	pH<7
14	In	pH<7	14'	Mo	pH≥7
15	In	pH≥7	15'	Bi	pH<7

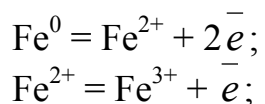
8.5. Данный металл рассмотрите в контакте с другим в двух случаях:
а) примесь другого металла; б) покрытие. Для случая (а) – примесь: укажите условия, когда коррозия ослабляется и когда усиливается. То же – для покрытий (катодные и анодные покрытия). Рассчитайте разность потенциалов под током при коррозии, напишите уравнения реакций коррозионного разрушения, сделайте вывод об эффективности защиты или ее отсутствии.

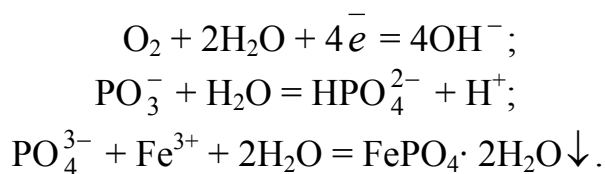
Таблица 8.5

1	Fe	Mn	Водородная	pH<7
2	Fe	Ag	Кислородная	pH≥7
3	Ni	Mn	Водородная	pH<7
4	Ni	Ag	Кислородная	pH≥7
5	Mn	Ag	Водородная	pH≥7
6	Al	Cr	Водородная	pH≥7
7	Zn	Cr	Водородная	pH<7
8	Cr	Co	Водородная	pH≥7
9	Cr	Cd	Водородная	pH<7
10	Co	Cd	Водородная	pH≥7
11	Co	Cu	Водородная	pH<7
12	Cd	Cu	Водородная	pH≥7
13	Cd	Sn	Водородная	pH<7
14	Cd	Sb	Водородная	pH≥7
15	Cu	Fe	Водородная	pH<7
1'	Cu	Mn	Водородная	pH<7
2'	Fe	Re	Водородная	pH≥7
3'	Re	Pd	Кислородная	pH≥7
4'	Sn	In	Водородная	pH<7
5'	Sn	Bi	Водородная	pH≥7
6'	Re	In	Водородная	pH<7
7'	Pd	Ga	Водородная	pH≥7
8'	Bi	Ge	Кислородная	pH<7
9'	Hf	Ir	Водородная	pH≥7
Продолжение				
табл. 8.5				
10'	Mo	Nb	Водородная	pH<7
11'	Os	Rh	Кислородная	pH≥7
12'	Ta	Tl	Водородная	pH<7
13'	V	Tl	Водородная	pH≥7
14'	Ti	Y	Водородная	pH<7
15'	Mo	Mg	Водородная	pH≥7

8.6. Рассчитайте разность потенциалов под током при коррозии и укажите, в какой последовательности увеличивается коррозионная стойкость с водородной деполяризацией в кислой среде сплавов Al – Mn, Al – Cu, Al – Zn ?

8.7. В аэрированном растворе, содержащем ингибитор, на поверхности стали протекают реакции:





Рассчитайте массу защитной пленки, если поглощено 4,1 л кислорода (условия нормальные), а выходы кислорода и железа составляют 70 %. Укажите ингибитор и характер его действия.

8.8. Увеличение скорости коррозии металла при контакте с другим, более благородным металлом, определяется уравнением

$$K = K_0 \left(1 + \frac{S_K}{S_A} \right),$$

где K_0 – скорость коррозии металла без контакта; S_K , S_A – площади поверхностей катода и анода соответственно.

Рассчитайте, какова может быть минимальная поверхность медной детали, находящейся в контакте с цинком или железом, площадью 15 дм², чтобы скорости коррозии каждого из этих металлов не превышали $2 \cdot 10^{-4}$ г/см²·с. Скорости коррозии с водородной деполяризацией в кислой среде без контакта составляют, г/см²·с: для Zn $1,21 \cdot 10^{-4}$; для Fe $2,11 \cdot 10^{-6}$.

8.9. Рассчитайте скорость коррозии стального листа размером 2 x 3 x 0,003 м, если убыль его массы составила за 325 дней 7,1 кг. Напишите уравнения реакций при коррозии в нейтральной среде.

8.10. Плотность коррозионного тока при коррозии железной детали составила 14 мкА/см². Рассчитайте скорость коррозии, если выход по току при растворении железа 65 %. Укажите наиболее вероятные условия – среду и марку стали, пользуясь таблицей 8.6.

Таблица 8.6

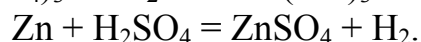
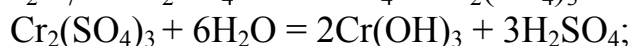
М а т е р и а л	Армко-железо (0,01 % Cr)	Сталь 10 (0,1 % Cr)	Сталь 30 (0,3 % Cr)	
Условия	40 % HCl	20 % HCl	Дистил. вода	1 % HCl
Скорость коррозии, мг/м ² ·ч	$0,1 \cdot 10^5$	$0,5 \cdot 10^5$	0,91	$1 \cdot 10^3$

8.11. Для обеспечения надежной защиты стали от коррозии необходимо обеспечить защитный ток плотностью 5 мА/см². Рассчитайте расход протекторов из различных металлов: Mg (примеси Al, Zn, Mn), Al (Zn, Sn), Zn

(Al, Cd). Выходы по току: Mg 0,95; Al 0,65; Zn 0,63. Влиянием примесей пренебречь.

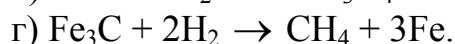
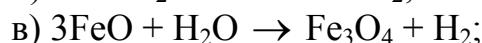
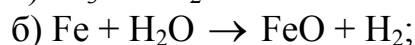
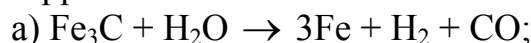
8.12. При анодном оксидировании магния в щелочном электролите протекают реакции образования защитной пленки из оксида магния (II): $\text{Mg} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$; и выделения кислорода: $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$. При токе 5 А выделилось 0,5 л кислорода (объем пересчитан к нормальным условиям) с выходом по току 30 %. Рассчитайте продолжительность анодирования и количество магния, израсходованного на образование защитной пленки.

8.13. Для повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий во время хранения или транспортировки их подвергают химической пассивации по схеме:



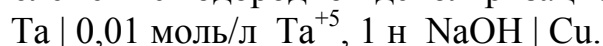
Какое соединение обеспечивает пассивацию цинка? Рассчитайте, какая масса цинка перешла при обработке в раствор, если выделилось 160 мл водорода (объем пересчитан к нормальным условиям) и 110 г $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Выход данных веществ принять равным 1.

8.14. При высокой температуре в газовой смеси водорода и паров воды происходит химическая коррозия стали по схеме:



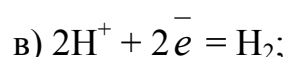
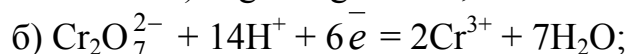
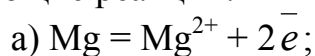
В ходе коррозии выделилось 11 л CO , 0,6 л CH_4 (объемы пересчитаны к нормальным условиям) и образовалось 8 г Fe_3O_4 . Рассчитайте массы разрушенного цементита Fe_3C и окисленного металла (выходы веществ принять равными 1). Укажите, какие реакции (а – г) относятся к обезуглероживанию, окислению металла или относятся к побочным.

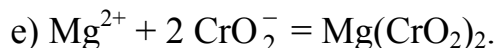
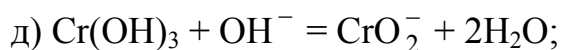
8.15. При коррозии тантала, покрытого медью (например, в танталовых электролитических конденсаторах), в щелочной среде работает коррозионный элемент с водородной депполяризацией:



Рассчитайте разность потенциалов под током при коррозии как при заданной активности Ta^{+5} , так и при ее увеличении за счет коррозии до 0,1 моль/л, составьте поляризационную диаграмму.

8.16. Для защиты магния от контактной коррозии хромированием проводят следующие реакции:





Какой механизм защиты? Укажите причину образования гидроксида хрома (III). Рассчитайте разность потенциалов под током для процесса окисления магния по реакциям (а – в) и установите, какой окислитель более сильный (для реакции б перенапряжение составляет 0,4 В).

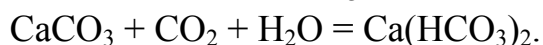
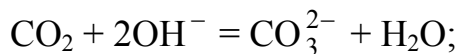
8.17. Железная деталь находится в природных водах в присутствии CO_2 , когда $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0,559 \text{ В}$; $\text{pH} = 7$. Рассмотрите следующие случаи: 1) при небольшом содержании CO_2 преобладает коррозия с кислородной деполяризацией, скорость коррозии во времени заметно снижается; 2) при насыщении вод CO_2 скорость коррозии во времени не снижается, а остается постоянной, в частности, благодаря коррозии с водородной деполяризацией. Рассчитайте разность потенциалов под током при коррозии в обоих случаях, объясните причины различия коррозионных процессов.

8.18. В атмосфере влажного воздуха, насыщенного диоксидом серы, находятся детали из меди, хрома и цинка. Какие из них будут разрушаться? Ответ подтвердите расчетом разности потенциалов под током при коррозии с водородной деполяризацией в случае каждого металла, укажите реакцию среды.

8.19. Детали из цинка соединены железными болтами. Какой из металлов будет разрушаться в растворе AlCl_3 ? Составьте уравнения реакций при коррозии, рассчитайте разность потенциалов под током при коррозии с водородной деполяризацией, укажите реакцию среды.

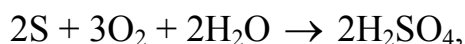
8.20. Хромовая деталь находится в контакте с железной в щелочной среде. Рассчитайте разность потенциалов под током при коррозии с водородной и кислородной деполяризацией с учетом перенапряжений, укажите, какой процесс будет протекать, составьте уравнения реакций при коррозии.

8.21. В жестких водах на поверхности металла образуется защитный слой CaCO_3 , затрудняющий диффузию кислорода к поверхности, из-за чего коррозия почти не протекает. Для нейтрализации таких вод через них пропустили CO_2 , участвующий в следующих процессах:



В результате коррозия железных труб резко усилилась. Рассчитайте массу защитного слоя CaCO_3 на поверхности металла, если доля CO_2 , израсходованного на нейтрализацию, составила 70 % из пропущенных 15 л (объем пересчитан на нормальные условия).

8.22. Железо и сера в составе полимерного композита прибора были практически устойчивы в слабокислой среде. При проникновении в прибор аэробных бактерий вида *thiobacillas thiooxidans* началась реакция:



в результате которой концентрация серной кислоты достигла 5,23 % (плотность раствора 1035 кг/м³). Рассчитайте разность потенциалов под током при коррозии как с кислородной, так и водородной деполяризацией. В последнем случае учтите концентрацию кислоты (коэффициент активности и степень электролитической диссоциации принять равными 1).

8.23. В северных регионах корпуса автомобилей корродируют быстрее, чем в южных. Основная причина – зимой улицы посыпают солью (NaCl или CaCl₂), чтобы ускорить таяние льда, а ионы Cl⁻ ускоряют коррозию, так как устраняют пассивацию железа. Укажите реакцию среды в каждом случае, рассчитайте разность потенциалов под током при коррозии с кислородной деполяризацией.

8.24. В герметичный вакуумный прибор, содержащий титановую деталь с напыленным иттриевым покрытием, из-за разгерметизации попал влажный воздух. Какой вид коррозии и какого металла более вероятен? Укажите реакцию среды, рассчитайте разность потенциалов под током при коррозии.

8.25. Для защиты железного изделия использован протектор из сплава Zn – Mg. Убыль массы протектора при коррозии с водородной деполяризацией в кислой среде за сутки эксплуатации составила 50 г. Выходы по току при растворении цинка 35 %, магния 40 %. Рассчитайте величину плотности коррозионного тока, если площадь изделия 30 см².

8.26. При контакте деталей из молибдена и ниобия (площадь последней 35 см²) в кислой среде выделилось 70 мл водорода (объем пересчитан к нормальным условиям) за 3 суток. Рассчитайте разность потенциалов под током при коррозии и величину плотности коррозионного тока. Выход по току водорода 85 %.

8.27. Германиевая пластина с палладиевым покрытием оказалась в кислой среде. За 10 дней эксплуатации было поглощено 30 мл кислорода (объем пересчитан к нормальным условиям). Рассчитайте величину плотности коррозионного тока, если выход по току кислорода 70 %, площадь непокрытой поверхности германия 27 см².

8.28. При катодной защите железного изделия внешним током в кислой среде на поверхности его выделилось 150 мл водорода (объем пересчитан к нормальным условиям). Учитывая, что выход по току водорода 70%, рассчитайте, насколько уменьшилась масса вспомогательного железного анода (выход по току при растворении железа 66 %).

8.29. Хромированная поверхность детали площадью 70 см² находится в контакте с серебряной деталью. Во влажной среде с кислой реакцией за 10 суток выделилось 30 мл водорода (объем пересчитан к нормальным условиям). Рассчитайте плотность коррозионного тока, если выход по току водорода 80 %.

8.30. При разгерметизации прибора вода с кислой реакцией оказалась в месте контакта деталей из сурьмы и рения. В зоне реакции было поглощено 5 мл кислорода (объем пересчитан к нормальным условиям). Рассчитайте

массу растворившейся сурьмы, если выходы по току для поглощения кислорода – 75 %, растворения сурьмы – 57 %.

8.31. При работе алюминиевого протектора обеспечивалась защита в щелочной среде железного изделия площадью 70 см^2 . Коррозионная плотность тока составила $0,0001 \text{ А/см}^2$, объем выделившегося водорода 31 мл (после пересчета к нормальным условиям). Рассчитайте убыль массы протектора и время его работы. Выхода по току: при выделении водорода – 70 %, растворении алюминия – 31 %.

8.32. В место контакта серебряного проводника и танталовой пластины площадью 11 см^2 , попала вода со щелочной реакцией. За сутки выделилось 100 мл водорода (объем пересчитан к нормальным условиям). Учитывая, что выходы по току при выделении водорода – 0,71, растворении тантала – 0,85, рассчитайте количество растворенного металла и величину коррозионной плотности тока.

8.33. Корпус железного сборника авиационного топлива площадью 100 см^2 , углубленный во влажную землю с кислой реакцией среды, защищен протектором из цинка с поддержанием защитной плотности тока 5 мА/см^2 . Рассчитайте объем выделившегося водорода (условия нормальные), если его выход по току 85 %.

8.34. Деталь из ванадия имеет участок, покрытый иридием, и находится в кислой среде. За 15 дней выделилось 165 мл водорода (объем пересчитан к нормальным условиям). Площадь непокрытой поверхности ванадия 15 см^2 . Выходы по току: при выделении водорода – 75 %, растворении ванадия – 42 %. Рассчитайте массу растворившегося ванадия и величину коррозионной плотности тока.

8.35. Железный корпус станка, углубленный во влажную землю с кислой реакцией среды, защищен протектором из магния. За период 10 суток убыль массы протектора составила 35 г. Рассчитайте объем выделившегося водорода (условия нормальные) и величину коррозионной плотности тока. Площадь защищаемой поверхности 75 см^2 , выходы по току при выделении водорода – 73 %, растворении магния – 82 %.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П 1

Термодинамические характеристики некоторых веществ

Вещество	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	$S_{f,298}^0$, Дж/моль·К	ΔH_{298}^0 сгор., кДж/моль
1	2	3	4	5
Ag (к)	0	0	42,69	-30,56
Ag ₂ O (к)	-10,82	-30,56	121,81	-
AgCl (к)	-109,7	-127,07	96,07	-
AgBr (к)	-94,9	-99,16	107,1	-
AgI (к)	-66,3	-64,2	144,2	-
Al (к)	0	0	28,31	-1674
Al ₂ O ₃ (к)	-1576,4	-1674	50,94	-
Al(OH) ₃ (к)	-1139,7	-1605,5	85,35	-
Al ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-3091,9	-3434,0	239,2	-
Au(к)	-289,95	-418,4	121,3	
Au(OH) ₃ (к)	-289,95	-	-	-
BaO (к)	-528,4	-557,9	70,29	-
Ba(OH) ₂ (к)		-946,1	103,8	-
BaCO ₃ (к)	-1139	-1202	112,1	-
BaSO ₄ (к)	-352	-1465	131,8	-
BeO(к)	-581,61	-598,7	14,10	
Bi ₂ O ₃ (к)	-1184,0	-	-	-
Br ₂ (г)	3,14	30,92	245,35	-
Br ₂ (ж)	0	0	152,3	-
С (графит)	0	0	5,74	-396,3
С (алмаз)	2,866	1,897	2,38	-394,1
CO (г)	-138,4	-110,5	197,4	-364,6
COCl ₂ (г)	-210,5	-223,0	289,2	-
CO ₂ (г)	-394,4	-396,3	213,6	-
CH ₄ (г)	-50,5	-74,85	186,19	-890,31
CCl ₄ (г)	-63,95	-106,7	309,7	-156,1
C ₂ H ₂ (г)	209,2	226,75	200,8	-1299,63
C ₂ H ₄ (г)	68,1	52,28	219,4	-1410,97
C ₂ H ₆ (г)	-32,9	-84,67	229,5	-1559,88
C ₃ H ₈ (г)	-107,15	-104,0	269,9	-2220,0
C ₃ H ₆ (г)	62,7	20,42	226,9	-1909,6
C ₄ H ₁₀ (г)	-17,15	-124,7	310,0	2878,4
C ₄ H ₈ (г)	71,5	1,17	307,4	-2542,5
C ₆ H ₆ (г)	129,7	82,93	269,2	-3301,7

Продолжение табл. П.1				
C ₆ H ₆ (ж)	124,5	49,0	173,2	-3267,7
CH ₃ OH (ж)	-166,1	-238,6	126,8	-726,6
CH ₃ Cl(г)	-58,5	81,9	234,2	
C ₂ H ₅ OH (ж)	-174,8	-277,6	160,4	-1366,9
CS ₂ (г)	65,06	11,53	237,8	-1075
Ca (к)	0	0	41,62	-635,1
CaO (к)	-604,2	-635,1	39,70	-
CaC ₂ (к)	-67,8	-62,7	70,3	-
Ca(OH) ₂ (к)	-898,5	-986,2	83,4	-
CaCO ₃ (к)	-1128,8	-1206	92,90	-
CaCl ₂ (к)	-750,2	-785,8	113,8	-
CaSO ₄ (к)	-1318,3	-1424	106,7	-
Cd (к)	0	0	51,76	-60,9
CdO (к)	-225,06	-256,1	54,80	-
Cd(OH) ₂ (к)	-470,85	-553,2	95,40	-
CdCl ₂ (к)	-342,6	-389,0	115,30	-
CdSO ₄ (к)	-820,57	-	-	-
Cl ₂ (г)	0	0	223,0	-
Cl ₂ O(г)	94,2	76,6	266,2	-
CoO(к)	-502,42	-	-	-
Cr (к)	0	0	23,76	-1141
Cr ₂ O ₃ (к)	-1046,84	-1141	81,1	-
CrO ₃ (к)	-505,8	-594,5	72	-
Cr(OH) ₃ (к)	-902,5	-1033,9	80,30	-
Cu (к)	0	0	33,30	-165,0
Cu ₂ O(к)	-146,36	-	-	-
Cu ₂ Cl ₂ (к)	-237,8	-	-	-
CuCl(к)	-118,8	-	-	-
CuCl ₂ (к)	-149,0			
CuO (к)	-127,19	-165,0	42,64	-
Cu(OH) ₂ (к)	-359,4	-448,5	79,50	-
CuSO ₄ (к)	-661,9	-771,1	113,3	-
GeO ₂	-531,4			
Ga(OH) ₂ (к)	-829,43	-	-	-
F ₂ (г)	0	0	202,9	-
Fe (к)	0	0	27,15	-
FeO (к)	-244,3	-263,7	58,79	-
Fe ₂ O ₃ (к)	-740,99	-822,16	89,92	-
Fe ₃ O ₄ (к)	-1014,2	-1117,1	146,2	-
Fe(OH) ₂ (к)	-483,5	-568,0	79,5	-
Fe(OH) ₃ (к)	-699,6	-824,2	96,2	-

Продолжение табл. П.1				
H ₂ (г)	0	0	130,6	-241,84
H ₂ O (к)	-	-291,85	44,1	-
H ₂ O (ж)	-237,2	-285,84	70,1	-
H ₂ O (г)	-228,4	-241,84	188,8	-
H ₂ S (г)	-33,01	-20,15	205,64	-
HF (г)	-270,7	-268,6	173,5	-
HCl (г)	-95,27	-92,30	186,7	-
HCl(ж)	-131,2	-167,5	55,2	
HBr (г)	-53,5	-35,98	198,5	-
HI (г)	1,3	25,94	206,3	-
HgO(кр.к)	-58,6	-	-	-
HNO ₃ (ж)	-80,3	-174,3	156,6	-
H ₂ SO ₄ (ж)	-1119,0	-1283,6	176,15	-
RuO ₂	-205,15			
S(к)	0	0	31,88	-
SO ₂ (г)	-300,4	-296,9	248,1	-
SO ₃ (г)	-370,4	-395,2	256,23	-
Sc ₂ O ₃ (к)	-1004,83	-	-	-
Tl ₂ O ₃	-217,71			
I ₂ (г)	19,37	62,24	260,6	-
I ₂ (к)	0	0	116,7	-
In ₂ O ₃ (к)	-838,9	-	-	-
KOH (к)	-380,2	-425,9	59,41	-
KCl(к)	-408,32	-435,9	82,7	-
K ₂ SO ₄ (к)	-1316,37	-	-	-
KClO ₃ (к)	-289,91	-	-	-
KIO ₃ (к)	-714,27	-	-	-
MnO ₂ (к)	-466,1	-519,4	53,14	-
Mn(OH) ₂ (к)	-610,85	-693,7	88,28	-
MnCl ₂ (к)	-441,4	-468,6	117,15	-
MoO ₃	-502,42			
N ₂ (г)	0	0	191,5	-
NH ₃ (г)	-16,7	-46,19	192,5	-
N ₂ H ₄ (ж)	149,2	50,4	121,3	-
N ₂ H ₄ (г)	98,4	50,36	303,8	-
NH ₄ OH(р)	-254,2	-361,2	165,4	-
NH ₄ Cl(к)	-203,0	-314,4	94,56	-
(NH ₄) ₂ SO ₄ (к)	-900,3	-1179,3	220,3	-
NO(г)	86,7	90,37	210,6	-
NO ₂ (г)	51,8	33,50	240,45	-

Продолжение табл. П.1				
N ₂ O(г)	103,6	81,55	220,0	-
N ₂ O ₄ (г)	98,28	9,66	304,3	-
N ₂ O ₅ (г)	140,5	-41,8	307,0	-
Nb ₂ O ₅	-731,64			
NaBr(к)	-347,7	-359,8	83,7	-
NaI(к)	-284,5	-287,9	91,2	-
NaOH(к)	-381,3	-427,8	64,18	-
Na ₂ SO ₄ (к)	-1267,0	-1384,0	149,4	-
Na ₂ CO ₃ (к)	-1048,0	-1129,0	136,0	-
NaF(к)	-543,5	-570,3	51,3	-
NaCl(к)	-384,9	-410,9	72,33	-
Ni(к)	0	0	29,86	-
NiO(к)	-216,4	-239,5	38,0	-
Ni(OH) ₂ (к)	-453,43	-538,0	79,5	-
O(г)	230,	247,5	261,0	-
O ₂ (г)	0	0	205,0	-
O ₃ (г)	163,4	142,3	138,8	-
LiOH (к)	-443,9	-487,8	42,70	-
Li ₂ CO ₃ (к)	-1133,2	-	-	-
Mg (к)	0	0	32,55	-601,2
MgO (к)	-569,57	-601,2	26,94	-
Mg(OH) ₂ (к)	-833,8	-924,7	63,14	-
MgCl ₂ (к)	-592,72	-	-	-
MgCO ₃ (к)	-955,96	-1063,74	112,13	-
MnSO ₄ (к)	-1029	-1096	65,69	-
Sb ₂ O ₃ (к)	-293,08	-	-	-
PdO	-125,61			
SiO ₂ (αкварц)	-847,2	-859,3	42,09	-
Sn(OH) ₂ (к)	-492,37	-	-	-
SnO ₂ (к)	-519,65	-580,8	52,34	-
TiO ₂ (к)	-852,7	-	-	-
Th(OH) ₄ (к)	-1585,7	-	-	-
Zn (к)	0	0	41,59	-
ZnO (к)	-318,19	-349,0	43,5	-
Zn(OH) ₂ (к)	-554,4	-642,2	84,9	-
ZnS (к)	-198,32	-201	57,7	-
ZnSO ₄ (к)	-870,7	-978,2	124,6	-
ZnCl ₂ (к)	-369,51	-	-	-
ZrO ₂ (к)	-1022,6	-	-	-
Pb(к)	0	0	64,9	-

Окончание табл. П.1				
PbBr ₂ (к)	-260,4	-277,0	161,4	-
PbCl ₂ (к)	-314,0	-359,1	136,4	-
PbI ₂ (к)	-173,8	-175,1	176,4	-
PbS(к)	-92,7	-94,8	91,2	-
PbSO ₄ (к)	-811,78	918,1	147,28	-
PbO(к)	-188,49	-217,8	69,45	-
Pb(OH) ₂ (к)	-421,19	-	-	-
PbO ₂ (к)	-219,0	-276,6	76,44	-
PCl ₃ (г)	-286,27	-277,0	311,7	-
PCl ₅ (г)	-324,55	-369,45	362,9	-
PH ₃ (г)	12,5	--	-	-
V ₂ O ₃ (к)	-795,49	-	-	-
WO ₃ (к)	-535,91	-	-	-

Таблица П 2

Стандартные электродные потенциалы

Электрохимическая система	φ^0 , В
1	2
$\text{AgCl} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,2222
$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} = \text{Cu}^+$	0,153
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,2696
$\text{Hg}_2\text{O} + 2\bar{e} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,123
$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} = \text{Cl}_2 (\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}$	1,47
$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	0
$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{OH}^- + \text{H}_2, \text{pH} > 7$	-0,828
$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{OH}^- + \text{H}_2, \text{pH} = 7$	-0,414
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$	0,401
$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e}$	-1,16
$\text{CH}_3\text{OH} + 8\text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e}$	-0,91
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\bar{e}$	0,017
$\text{Li} = \text{Li}^+ + \bar{e}$	-3,045
$2\text{SOCl}_2 + 4\bar{e} = \text{SO}_2 + \text{S} + 2\text{Cl}^-$	0
$\text{Mg}^0 = \text{Mg}^{2+} + 2\bar{e}$	-2,363

Продолжение табл.П 2	
1	2
$\text{MnO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} = \text{MnOOH}$	0,5
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 8\bar{e} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NHOH})_2 + 8\text{OH}^-$	-0,163
$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \bar{e} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,49
$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	0,6824
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,52
$\text{HNO}_2 (\text{aq}) + \text{H}^+ + \bar{e} = \text{NO} (\text{r}) + \text{H}_2\text{O}$	1,0
$\text{I}_2 + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$	0,5355
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{S}^{2-} = \text{S}^0 + 2\bar{e}$	-0,48
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \bar{e}$	0,771
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e}$	0,138

$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,957
$2\text{Br}^- = \text{Br}_2 + 2e^-$	1
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 2\text{CO}_2 + 2e^-$	-0,50
$\text{MnO}_4^{2-} + 1e^- = \text{MnO}_4^-$	0,564
$2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2e^-$	1,359
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,960
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,682
$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	-0,763
$\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3e^-$	-1,662
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,195
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SO}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	0,172

$\text{Ag} = \text{Ag}^{+} + \bar{e}$	0,799
$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^{-} = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	-0,93
$\text{Ti}^{4+} + \bar{e} = \text{Ti}^{3+}$	-0,04

$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,761
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Mn(OH)}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,05
$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}^0$	-0,126
$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}^0$	-0,744
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}^0$	-1,180
$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}^0$	-0,277
$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}^0$	-0,44
$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}^0$	-0,4029
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$	0,337
$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}^0$ (белый)	-0,136
$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}^0$	1,498
$\text{Sb}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Sb}^0$	0,24
$\text{Re}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Re}^0$	0,300
$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pd}^0$	0,987
$\text{Sn}^{4+} + 4\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$	0,009
$\text{Nd}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Nd}^0$	-2,431
$\text{Cr}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cr}^0$	-0,913

$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}^0$	-0,25
$\text{In}^{3+} + 3e^- = \text{In}^0$	-0,343
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}^0$	-0,036
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0

Таблица П 3*

Перенапряжения катодного восстановления некоторых ионов
(при $i = 0,01 \text{ А/см}^2$), pH < ?, E = 298 К

Ион	$\eta_k, \text{В}$		$\eta_k, \text{В}$		$\eta_k, \text{В}$		$\eta_k, \text{В}$
Zn^{2+}	0,03	Re^{3+}	0,65	H^+ (на Ag)	0,47	H^+ (на Re)	0,6
Ag^+	0,18	Pd^{2+}	0,48	(на Au)	0,24	(на Pd)	0,3
Pb^{2+}	0,04	Sn^{4+}	0,35	(на Zn)	0,72	(на Mn)	0,45
Cr^{3+}	0,41	Cr^{2+}	0,22	(на Cd)	0,98	(на Co)	0,50
Mn^{2+}	0,5	Ni^{2+}	0,11	(на Sn)	0,86	(на Au)	0,3

Окончание табл.П 3							
Co^{2+}	0,5	In^{3+}	0,18	(на Pb)	0,92		
Fe^{2+}	0,11	Fe^{3+}	0,3	(на Cr)	0,5	(на In)	0,26
Cd^{2+}	0,03	Sn^{2+}	0,01	(на Fe)	0,5	(на Sb)	0,5
Cu^{2+}	0,06	Sb^{3+}	0,6	(на Ni)	0,63		
Au^{3+}	0,35			(на Cu)	0,48		

*Примечание: Часть данных, в частности, по перенапряжениям катодного восстановления некоторых ионов (табл.П 3), анодного окисления металлов (табл.П 8), ионизации кислорода на пассивных металлах (табл.П 9) получена пересчетом из поляризационных кривых или полярографических данных (“Справочник по электрохимии /Под ред.А.М.Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с; с.210-246.)

Таблица П 4

Константы диссоциации некоторых слабых
электролитов при 298 К

Вещество	K_d	Вещество	K_d
1	2	3	4
HCOOH	$K=1,77 \cdot 10^{-4}$	H ₂ O	$K=1,8 \cdot 10^{-16}$
CH ₃ COOH	$K=1,75 \cdot 10^{-5}$	NH ₄ OH	$K=1,79 \cdot 10^{-5}$
HCN	$K=7,9 \cdot 10^{-10}$	Al(OH) ₃	$K_3=1,38 \cdot 10^{-9}$
H ₂ CO ₃	$K_1=4,45 \cdot 10^{-7}$ $K_2=4,8 \cdot 10^{-11}$	Zn(OH) ₂	$K_1=4,4 \cdot 10^{-5}$ $K_2=1,5 \cdot 10^{-9}$
HF	$K=6,61 \cdot 10^{-4}$	Cd(OH) ₂ **	$K_2=5 \cdot 10^{-3}$
HNO ₂ *	$K=4 \cdot 10^{-4}$	Fe(OH) ₂	$K_2=1,3 \cdot 10^{-4}$
H ₂ SO ₃	$K_1=1,7 \cdot 10^{-2}$ $K_2=6,3 \cdot 10^{-8}$	Fe(OH) ₃	$K_2=1,82 \cdot 10^{-11}$ $K_3=1,35 \cdot 10^{-12}$
H ₂ S	$K_1=1,1 \cdot 10^{-7}$ $K_2=1 \cdot 10^{-14}$	Cu(OH) ₂	$K_2=3,4 \cdot 10^{-7}$
H ₂ SiO ₃	$K_1=1,3 \cdot 10^{-10}$ $K_2=2 \cdot 10^{-12}$	Ni(OH) ₂	$K_2=2,5 \cdot 10^{-5}$
H ₃ PO ₄	$K_1=7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2=6,31 \cdot 10^{-8}$ $K_3=1,3 \cdot 10^{-12}$	Cr(OH) ₃	$K=1 \cdot 10^{-10}$
HAIO ₂	$K=6 \cdot 10^{-13}$	AgOH	$K=1,1 \cdot 10^{-4}$
H ₃ BO ₄	$K_1=5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2=1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3=1,6 \cdot 10^{-14}$	Pb(OH) ₂	$K_1=9,6 \cdot 10^{-4}$ $K_2=3 \cdot 10^{-8}$

* K_d определены при 18⁰С.** K_d определены при 30

Таблица П 5

Упругости диссоциации оксидов

Оксид		P_{O_2} ,равновесн., Па			P_{O_2} ,равновесн., Па
Fe ₂ O ₃	500	$1,013 \cdot 10^{-45}$		750	$1 \cdot 10^{-42}$
Ag ₂ O	600	$3,6 \cdot 10^{-7}$	CoO	750	$1 \cdot 10^{-32}$
Cu ₂ O	500	$5,6 \cdot 10^{-26}$	Sb ₂ O ₃	500	$1 \cdot 10^{-36}$
PbO	1600	$4,4 \cdot 10^{-2}$	PdO	500	$1 \cdot 10^{-10}$

NiO	2000	$9,3 \cdot 10^{-1}$	MoO ₃	500	$1 \cdot 10^{-39}$
ZnO	1800	$6,8 \cdot 10^{-9}$	CdO	1000	$1 \cdot 10^{-19}$
Al ₂ O ₃	1600	$1,5 \cdot 10^{-22}$	GeO ₂	1000	$1 \cdot 10^{-18}$
V ₂ O ₃	500	$1 \cdot 10^{-70}$	WO ₃	750	$1 \cdot 10^{-37}$
TiO ₂	1000	$1 \cdot 10^{-40}$	SnO ₂	1000	$1 \cdot 10^{-21}$
ZrO ₂	1000	$1 \cdot 10^{-42}$	In ₂ O ₃	450	$1 \cdot 10^{-55}$
BeO	1000	$1 \cdot 10^{-44}$	Mn ₃ O ₄	1000	$1 \cdot 10^{-37}$
MgO	1000	$1 \cdot 10^{-50}$	Nb ₂ O ₅	750	$1 \cdot 10^{-43}$
Sc ₂ O ₃	500	$1 \cdot 10^{-110}$	Cr ₂ O ₃	750	$1 \cdot 10^{-44}$
Tl ₂ O ₃	400	$1 \cdot 10^{-20}$	Ta ₂ O ₅	500	$1 \cdot 10^{-70}$
Bi ₂ O ₃	500	$1 \cdot 10^{-35}$	RuO ₂	450	$1 \cdot 10^{-21}$
			CuO	750	$1 \cdot 10^{-20}$

Таблица П 6

Ионы	Значения коэффициента активности при ионной силе <i>I</i>							
	0,0005	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
H ⁺	0,975	0,967	0,950	0,933	0,914	0,88	0,86	0,83
Ag ⁺	0,975	0,964	0,948	0,929	0,907	0,87	0,835	0,80
K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻	0,975	0,964	0,945	0,925	0,899	0,85	0,805	0,755
OH ⁻ , F ⁻	0,975	0,964	0,946	0,926	0,900	0,855	0,81	0,76
Na ⁺	0,975	0,964	0,947	0,928	0,902	0,86	0,82	0,775
SO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻	0,903	0,867	0,803	0,740	0,660	0,545	0,445	0,355
Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻	0,903	0,868	0,805	0,742	0,665	0,55	0,455	0,37
Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , S ²⁻	0,903	0,868	0,805	0,744	0,67	0,555	0,465	0,38
Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺	0,905	0,870	0,809	0,749	0,675	0,57	0,485	0,405
Mg ²⁺	0,906	0,872	0,813	0,755	0,69	0,595	0,52	0,45
PO ₄ ³⁻	0,796	0,725	0,612	0,505	0,395	0,25	0,16	0,095

Таблица П 7

Электродные потенциалы водородного и кислородного
электродов в различных средах

pH < 7		pH = 7		pH > 7	
Электрохими- ческая система	φ^0 , В	Электрохими- ческая система	φ^0 , В	Электрохими- ческая система	φ^0 , В
2H ⁺ /H ₂	0	H ₂ O/OH ⁻ , H ₂	-0,414	H ₂ O/OH ⁻ , H ₂	-0,8281

$O_2/H^+, H_2O$	1,229	$O_2, H_2O/OH^-$	0,815	$O_2, H_2O/OH^-$	0,400
-----------------	-------	------------------	-------	------------------	-------

Таблица П 8

Стандартные электродные потенциалы и перенапряжения
анодного окисления металлов при $i = 0,001 \text{ A/cm}^2$; pH < 7, T = 298 K

Электрохимическая система	$\varphi^0, \text{В}$	η_{Me}	Электрохимическая система	$\varphi^0, \text{В}$	η_{Me}
Fe^{2+}/Fe^0	-0,44	0,01		0,300	0,65
Ni^{2+}/Ni^0	-0,25	0,51		0,987	0,48
Mn^{2+}/Mn^0	-1,180	0,5		-0,343	0,18
Ag^+/Ag^0	0,7991	0,18		0,2	0,1

$\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0$	-1,662	0,20		-0,45	0,3
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$	-0,763	0,03		0,0	0,1
$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$	-0,126	0,4		-1,70	0,4
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0$	-0,744	0,41		1,0	0,2
$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$	-0,277	0,5		-0,200	0,3

$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0$	-0,4029	0,03		-1,099	0,2
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$	0,337	0,06		0,7	0,1
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$	-0,136	0,01		0,80	0,54
$\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^0$	0,24	0,6		-1,12	0,5
$\text{Tc}^{2+}/\text{Tc}^0$	0,400	0,1		-2,372	0,9
$\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^0$	-1,626	0,4		-1,186	0,35

Tl^{3+}/Tl^0	0,71	0,1			

Таблица П 9*

Перенапряжения выделения водорода и ионизации кислорода
на различных металлах при $i = 0,001 \text{ A/cm}^2$; $pH < 7$; $T = 298 \text{ K}$)

	$pH < 7$		$pH = 7$		$pH > 7$	
	$\eta_{H_2}, \text{В}$	$\eta_{O_2}, \text{В}$	$\eta_{H_2}, \text{В}$	$\eta_{O_2}, \text{В}$	$\eta_{H_2}, \text{В}$	$\eta_{O_2}, \text{В}$
Fe	0,2	0,3	0,1	0,6	0,4	0,6
Ni	0,2	1,01	0,63	1,09	0,4	0,9
Mn	0,3	0,3	0,45	0,4	0,4	0,4
Ag	0,4	0,9	0,47	0,97	0,5	0,9
Al	0,4	2,0	0,80	2,5	0,6	1,6
Zn	0,3	1,5	0,72	1,75	0,5	1,4
Pb	0,5	1,2	0,52	1,445	0,5	1,1
Cr	0,4	1,1	0,5	1,205	0,6	1,2
Co	0,4	1,2	0,50	1,25	0,7	1,2
Cd	0,8	1,1	0,98	1,2	0,7	1,0
Cu	0,5	1,0	0,48	1,05	0,6	1,0
Sn	0,5	1,1	0,86	1,215	0,9	1,2
Sb	0,4	0,9	0,5	1,0	0,5	1,1
Re	0,6	0,9	0,6	1,02	0,5	0,9
Pd	0,4	0,8	0,3	0,8	0,6	0,8
In	0,2	0,8	0,26	0,9	0,3	0,9
Re	0,6	0,9	0,78	0,91	0,7	0,9
Ga	0,3	0,7	0,3	0,72	0,2	0,7
Ge	0,4	0,4	0,5	0,4	0,5	0,3
Hf	0,4	0,6	0,3	0,6	0,4	0,5
Ir	0,2	0,7	0,2	0,8	0,2	0,7
Mo	0,5	0,8	0,4	0,7	0,4	0,8
Nb	0,8	0,7	0,7	0,79	0,7	0,8
Os	0,2	0,8	0,2	0,81	0,1	0,8
Rh	0,2	0,82	0,2	0,90	0,2	0,81

Ta	0,1	1,2	0,3	1,50	0,1	1,4
Tc	0,3	0,9	0,4	0,92	0,3	0,9
Ti	0,4	0,69	0,5	0,70	0,4	0,78
V	0,4	0,6	0,6	0,61	0,5	0,65
Tl	0,5	0,55	0,6	0,59	0,7	0,60
Y	0,1	0,61	0,3	0,62	0,1	0,63

Таблица П.0

Плотности металлов и оксидов

Формула	ρ , г/см ³		ρ , г/см ³		ρ , г/см ³
Fe	7,86	Be	1,85	Ge	5,323
Fe ₂ O ₃	5,24	BeO	3,03	GeO ₂	1,703
Ag	10,5	Mg	1,74	W	19,3
Ag ₂ O	7,14	MgO	3,2	WO ₃	12,11
Cu	8,92		2,5	Sn	7,28
Cu ₂ O	6,0	Sc ₂ O ₃	3,86	SnO ₂	6,95
Pb	11,344	Tl	11,85	In	7,3
PbO	9,4	Tl ₂ O ₃	10,19	In ₂ O ₃	7,179
Ni	8,90	Bi	9,80	Nb	8,4
NiO	6,8	Bi ₂ O ₃	8,9	Nb ₂ O ₅	4,47
Zn	7,14	Co	8,9	Cr	6,92
ZnO	5,5	CoO	5,7	Cr ₂ O ₃	5,21
Al	2,702	Sb	6,684	Ta	16,6
Al ₂ O ₃	3,5	Sb ₂ O ₃	5,2	Ta ₂ O ₅	8,74
V	6,11	Pd	11,97	Ru	12,2
V ₂ O ₃	4,87	PdO	8,31	RuO ₂	6,97
Ti	4,5	Mo	10,2	FeO	5,7
TiO ₂	4,26	MoO ₃	4,5	CuO	6,4

Zr	6,4	Cd	8,64		
ZrO ₂	5,49	CdO	8,1		