УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Лаборатория ЗНАНИЙ

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Под редакцией
профессора, доктора химических наук
А. В. Шевелькова

Рекомендовано
Федеральным учебно-методическим объединением
в системе высшего образования по укрупненной группе
специальностей и направлений подготовки 04.00.00 Химия
в качестве учебного пособия для обучающихся по основным
образовательным программам высшего образования
уровня бакалавриат и специалитет по направлению
подготовки 04.03.01 и специальности 04.05.01

Москва
Лаборатория знаний

УДК 544+546(075.8)
ББК 24.1:528я73
Н52

Авторы:
Е. В. Карпова, Е. И. Ардашникова, Г. Н. Мазо,
М. Г. Розова, А. В. Шевельков

Неорганическая химия. Вопросы и задачи /
Н52 Е. В. Карпова, Е. И. Ардашникова, Г. Н. Мазо [и др.] ;
под ред. А. В. Шевелькова. — М. : Лаборатория знаний,
2021. — 174 с. : ил.

ISBN 978-5-00101-030-2

Данный сборник вопросов, заданий и расчетных задач поможет студентам изучать основные законы общей и неорганической химии и проводить сравнительную характеристику свойств элементов и их соединений. Материал структурирован по темам семинарских занятий в соответствии со стандартами образовательной программы для классических университетов и дополнен примерами контрольных и экзаменационных заданий.

Представленное учебное пособие является составной частью учебно-методического комплекта, включающего учебник и практикум, написанного сотрудниками кафедры неорганической химии химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова под редакцией проф. А. В. Шевелькова.

Для студентов, преподавателей и научных сотрудников химических вузов.

УДК 544+546(075.8)
ББК 24.1:528я73

Учебное издание

Карпова Елена Владимировна
Ардашникова Елена Иосифовна
Мазо Галина Николаевна и др.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*
Художественный редактор *В. А. Прокудин*
Технический редактор *Т. Ю. Федорова*. Корректор *И. Н. Панкова*
Компьютерная верстка: *Е. Г. Ивлева*

Подписано в печать 01.09.20. Формат 70×100/16.
Усл. печ. л. 14,30. Заказ

Издательство «Лаборатория знаний»
125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3
Телефон: (499) 157-5272
e-mail: info@pilotLZ.ru, http://www.pilotLZ.ru

ISBN 978-5-00101-030-2

© Лаборатория знаний, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

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

ПРЕДИСЛОВИЕ

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

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

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

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

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

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

1. Введение. Методы очистки веществ

План семинара

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

Вопросы и задачи

1.1. Перечислите методы очистки веществ.

1.2. Какие вы знаете растворители?

1.3. Как очищают посуду в лаборатории?

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

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

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

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

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

Таблица 1.1. Растворимость солей в расчете на безводное вещество (г/100 г H_2O)

Температура, °C	0	10	20	50	60	70	80
NaCl	35,7	35,8	36,0	37,0	37,3	37,8	38,4
KCl	27,6	31,0	34,0	42,6	45,5	48,1	51,1
$KClO_3$	3,3	5,0	7,4	19,3	25,9	32,5	39,7
$K_2Cr_2O_7$	5,0	7,0	12,0	37,0	46,9	58,0	70,1
KNO_3	13,3	20,9	31,6	85,5	110,0	138,0	169,0
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	3,0	4,0	5,9	17,0	24,8	40,0	71,0
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	14,3	17,4	20,7	33,3	40,0	47,1	55,0

1.8. Используя данные таблицы растворимости (табл. 1.1), рассчитайте массу соли $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, которую необходимо растворить в 100 мл воды, чтобы получить раствор, насыщенный при 50 °C.

1.9. Рассчитайте массу медного купороса, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, которую необходимо взять для приготовления 40 г насыщенного при 60 °C раствора. Сколько кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ можно получить после охлаждения этого раствора до 20 °C (теоретический выход, %)? При расчетах используйте данные таблицы растворимости (табл. 1.1).

1.10. Определите объем воды, необходимый для растворения смеси солей NaCl и $K_2Cr_2O_7$ (32 г и 60 г соответственно) при 80 °C (считать, что соли не влияют на взаимную растворимость). Как изменится содержание хлорида натрия (масс. %) в перекристаллизованном продукте (при снижении температуры от 80 °C до 0 °C)? При расчетах используйте данные таблицы растворимости (табл. 1.1).

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

1.12. Смесь KCl и $KClO_3$ массой 37,18 г содержит 3,38 г $KClO_3$. Станет ли содержание примеси $KClO_3$ в KCl меньше 5% после однократной перекристаллизации, если готовить раствор, насыщенный при 80 °C, и затем охладить его до 0 °C (считать, что соли не влияют на взаимную растворимость)? При расчетах используйте данные таблицы растворимости (табл. 1.1).

1.13. Сколько граммов нитрата калия можно получить при охлаждении до 10 °C 200 г 40%-го раствора KNO_3? Будет ли про-

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

1.14. Сколько граммов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и миллилитров воды надо взять для приготовления насыщенного при 60 °C раствора, чтобы при охлаждении этого раствора до 10 °C получить 0,2 моль кристаллогидрата $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$? При расчетах используйте данные таблицы растворимости (табл. 1.1).

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

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

1.17. В предварительно вакуумированном сосуде при температуре 25 °C приготовили газовую смесь $N_2 + O_2$ (2 моль и 4 моль соответственно), после чего давление в сосуде составило 0,2 атм (рассчитайте относительную плотность газовой смеси по водороду). Затем сосуд нагрели до температуры 300 °C. Какими будут при этом общее давление в сосуде и парциальные давления азота и кислорода?

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

1.19. Зная парциальные давления компонентов газовой смеси при температуре 350 °C: $p(NOCl) = 380{,}0$ мм рт. ст., $p(NO) = 600{,}8$ мм рт. ст., $p(Cl_2) = 304{,}0$ мм рт. ст., а также объем смеси газов — 30,4 л, определите относительную плотность этой смеси газов по воздуху (средняя молярная масса воздуха при 350 °C равна 26,04 г/моль) и количества (моль) газов, образующих газовую систему в этих условиях.

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

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

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

2) соотношение объемов этих газов при любых одинаковых условиях;

3) относительную плотность аммиака по хлороводороду.

2. Первый закон термодинамики

План семинара

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

Вопросы и задачи

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

а) $Fe_{(т)} + H_2O_{(г)} \rightarrow FeO_{(т)} + H_{2\,(г)}$

Известны $\Delta_r H^\circ_{298}$ следующих процессов:

$2Fe_{(т)} + O_{2\,(г)} \rightarrow 2FeO_{(т)}$

$2H_2O_{(г)} \rightarrow 2H_{2\,(г)} + O_{2\,(г)}$

б) $SiH_{4\,(г)} + 2O_{2\,(г)} \rightarrow SiO_{2\,(т)} + 2H_2O_{(г)}$

Известны $\Delta_r H^\circ_{298}$ следующих процессов:

$Mg_2Si_{(т)} + 4H_2O_{(ж)} \rightarrow SiH_{4\,(г)} + 2Mg(OH)_{2\,(т)}$

$Mg_2Si_{(т)} + 2O_{2\,(г)} \rightarrow SiO_{2\,(т)} + 2MgO_{(т)}$

$Mg(OH)_{2\,(т)} \rightarrow MgO_{(т)} + H_2O_{(г)}$

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

$SO_{3\,(т)} + H_2O_{(ж)} \rightarrow H_2SO_{4\,(ж)}$

$S_{(ромб.)} + 2O_{2\,(г)} + H_{2\,(г)} \rightarrow H_2SO_{4\,(ж)}$

$S_{(г)} + 2O_{2\,(г)} + H_{2\,(г)} \rightarrow H_2SO_{4\,(ж)}$

$S_{(т)} + 6HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow H_2SO_{4\,(р\text{-}р)} + 6NO_{2\,(г)} + 2H_2O_{(ж)}$

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

а) $Cl_{2\,(г)} + O_{2\,(г)} \rightarrow Cl_2O_{(г)}$

б) $4P_{(бел.)} + 3O_{2\,(г)} \rightarrow P_4O_{6\,(т)}$

в) $H_2O_{(ж)} + O_{2\,(г)} \rightarrow H_2O_{2\,(ж)}$

2.4. $H_2S_{(г)} + Br_{2\,(ж)} \rightarrow 2HBr_{(г)} + S_{(монокл.)}$

Известны стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^\circ_{298}(H_2S_{(г)})$ и $\Delta_f H^\circ_{298}(HBr_{(г)})$. Достаточно ли этих данных для расчета $\Delta_r H^\circ_T$ при 25 °С? Если нет, укажите, для какой реакции необходимо знать еще и величину энтальпии. Напишите уравнение этой реакции и формулу для расчета $\Delta_r H^\circ_{298}$ через указанные энтальпии образования (и, если необходимо, предложенную вами энтальпию реакции).

2.5. Напишите уравнения процессов, изменение энтальпии которых соответствует:

а) энергии кристаллической решетки KCl;

б) энергии гидратации K^+;

в) первому потенциалу ионизации K;

г) энергии сродства к электрону Cl;

д) стандартной энтальпии атомизации K;

е) стандартной энтальпии диссоциации Cl_2;

ж) энергии связи C—H в молекуле CH_4.

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

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

$\Delta_f H^\circ_{298}(CH_{4(г)}) = -74{,}9$ кДж/моль, $\Delta_{ат} H^\circ_{298}(C_{(т)}) = 714{,}8$ кДж/моль,

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

Как взаимосвязаны между собой энергия связи $E_{C—H}$ и энтальпия реакции $\Delta_r H^\circ_{298}(CH_{4\,(г)} \rightarrow C_{(т)} + 2H_{2\,(г)})$?

2.7. $^1/_3\,Fe_3O_{4\,(т)} \rightarrow FeO_{(т)} + {}^1/_6\,O_{2\,(г)}$

Рассчитайте стандартную энтальпию приведенной реакции, если

$\Delta_f H^\circ_{298}(Fe_3O_{4\,(т)}) = -1117{,}1$ кДж/моль,

$\Delta_f H^\circ_{298}(H_2O_{(г)}) = -241{,}8$ кДж/моль,

$\Delta_r H^\circ_{298}(Fe_{(т)} + H_2O_{(г)} \rightarrow FeO_{(т)} + H_{2\,(г)}) = -23{,}0$ кДж.

2.8. Сколько теплоты выделится при сгорании 100 мл (н. у.) фосфина $PH_{3\,(г)}$ до $P_4O_{10\,(т)}$ и $H_2O_{(ж)}$? При расчетах используйте следующие данные:

$\Delta_{дисс} H^\circ_{298}(H_{2\,(г)}) = 432{,}0$ кДж/моль, $\Delta_{субл} H^\circ_{298}(P_{(т)}) = 314{,}6$ кДж/моль,

$\Delta_f H^\circ_{298}(P_4O_{10\,(т)}) = -2984{,}0$ кДж/моль, $E_{P—H} = 319{,}0$ кДж/моль,

$\Delta_f H^\circ_{298}(H_2O_{(ж)}) = -285{,}8$ кДж/моль.

Какие процессы называют экзотермическими и эндотермическими?

2.9. Определите значение $\Delta_f H(MgCl_2 \cdot 6H_2O)$, используя $\Delta_r H$ приведенных ниже реакций.

1) $Mg_{(т)} + 2H^+_{(р\text{-}р)} \rightarrow Mg^{2+}_{(р\text{-}р)} + H_{2\,(г)}$ –467,0 кДж
2) $H_{2\,(г)} + Cl_{2\,(г)} \rightarrow 2HCl_{(г)}$ –184,6 кДж
3) $HCl_{(г)} \rightarrow H^+_{(р\text{-}р)} + Cl^+_{(р\text{-}р)}$ –75,2 кДж
4) $MgCl_2 \cdot 6H_2O_{(т)} \rightarrow Mg^{2+}_{(р\text{-}р)} + 2Cl^-_{(р\text{-}р)} + 6H_2O_{(ж)}$ –12,2 кДж
5) $2H_2O_{(г)} \rightarrow 2H_{2\,(г)} + O_{2\,(г)}$ 483,6 кДж
6) $H_2O_{(г)} \rightarrow H_2O_{(ж)}$ –44,0 кДж

2.10. При сгорании 5 л (н. у.) моносилана $SiH_{4\,(г)}$ до $SiO_{2\,(т)}$ и $H_2O_{(ж)}$ выделяется 338,0 кДж теплоты. Оцените среднюю энергию связи Si—H в силане, если известны следующие данные:
$\Delta_{диссс} H^\circ_{298}(H_{2\,(г)}) = 432{,}0$ кДж/моль, $\Delta_{ат} H^\circ_{298}(Si_{(т)}) = 445{,}2$ кДж/моль,
$\Delta_f H^\circ_{298}(SiO_{2\,(т)}) = -908{,}3$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ_{298}(H_2O_{(ж)}) = -285{,}8$ кДж/моль.

2.11. Определите $\Delta_r H^\circ_{298}$ реакции горения 2 л (н. у.) сероводорода $H_2S_{(г)}$ до $SO_{2\,(г)}$ и $H_2O_{(ж)}$. При расчетах используйте следующие данные: $E_{S—H} = 363{,}1$ кДж/моль, $\Delta_{диссс} H^\circ_{298}(H_{2\,(г)}) = 432{,}0$ кДж/моль, $\Delta_{ат} H^\circ_{298}(S_{(ромб.)}) = 273{,}0$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ_{298}(SO_{2\,(г)}) = -296{,}9$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ_{298}(H_2O_{(ж)}) = -285{,}8$ кДж/моль.

2.12. $NaH_{(т)} + H_2O_{(ж)} \rightarrow NaOH_{(р\text{-}р)} + H_{2\,(г)}$

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

	$NaH_{(т)}$	$H_2O_{(ж)}$	$NaOH_{(т)}$
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	–56,4	–285,8	–456,6

2.13. $CaO_{(т)} + CO_{2\,(г)} \rightarrow CaCO_{3\,(т)}$

Определите энтальпию реакции, если известны следующие данные:
$\Delta_f H^\circ_{298}(CaO_{(т)}) = -635{,}5$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ_{298}(CO_{2\,(г)}) = -393{,}5$ кДж/моль,
$\Delta_f H^\circ_{298}(CaCO_{3\,(т)}) = -1206{,}9$ кДж/моль.
Как изменится $\Delta_r H^\circ_T$ данной реакции, если процесс провести при 400 К, 600 К? Ответ подтвердите расчетом, используя данные таблицы:

	T = 298 К	T = 400 К	T = 600 К
$c_p(CaO_{(т)})$, Дж/(моль · К)	44,22	46,98	50,72
$c_p(CaCO_{3\,(т)})$, Дж/(моль · К)	85,76	96,98	109,86
$c_p(CO_{2\,(г)})$, Дж/(моль · К)	38,40	41,32	47,33

3. Второй закон термодинамики

План семинара

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

Вопросы и задачи

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

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

а) $PBr_{5\,(т)} \rightarrow PBr_{3\,(г)} + Br_{2\,(г)}$ б) $CaO_{(т)} + CO_{2\,(г)} \rightarrow CaCO_{3\,(т)}$

в) $NH_4Cl_{(т)} \rightarrow NH_{3\,(г)} + HCl_{(г)}$ г) $NaH_{(т)} + H_2O_{(ж)} \rightarrow NaOH_{(р\text{-}р)} + H_{2\,(г)}$

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

$\Delta_{пл} H_{273}^\circ(H_2O$, т. е. льда$) = 6{,}01$ кДж/моль;

$c_p(H_2O_{(ж)}) = 75{,}3$Дж/(моль · К); $c_p(H_2O_{(т)}) = 34{,}7$ Дж/(моль · К).

Объясните, почему этот процесс протекает самопроизвольно.

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

	$Cu_2O_{(т)}$	$CuO_{(т)}$	$O_{2\,(г)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	–173,2	–162,0	0
S_{298}°, Дж/(моль · К)	92,9	42,6	205,0

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

а) Возможно ли восстановление оксида титана углеродом при 1000 °С?

б) Возможно ли восстановление оксида кремния магнием при 500 °С?

в) Выше какой температуры возможно восстановление оксида цинка углеродом?

г) Выше какой температуры возможно термическое разложение оксида ртути?

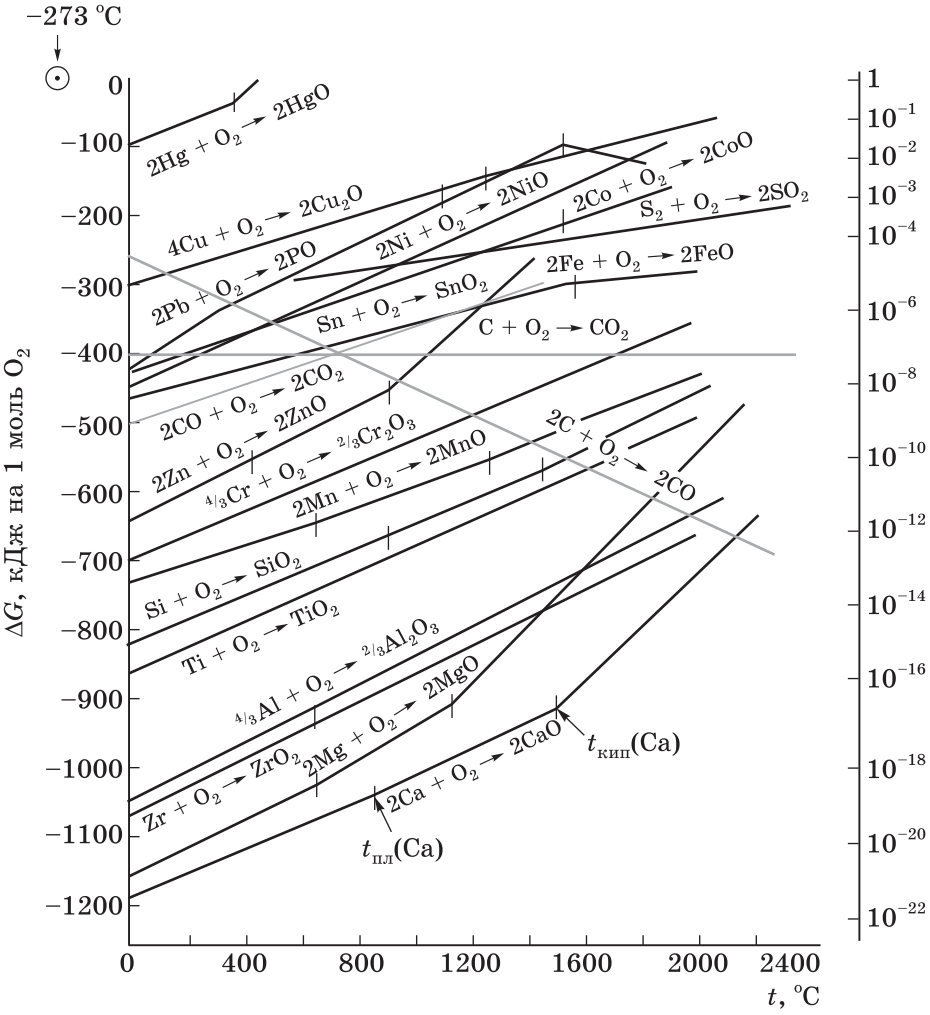

Рис. 3.1. Диаграмма Эллингема для свободной энергии образования оксидов

3.6. $NO_{2\,(г)} \rightarrow NO_{(г)} + {}^{1}/_{2}\,O_{2\,(г)}$

Рассчитайте $\Delta_r G^\circ_{298}$ этой реакции и определите температуру, при которой $\Delta_r G^\circ_T = 0$. Считать, что $\Delta_r H^\circ_T$ и $\Delta_r S^\circ_T$ не зависят от температуры. При расчете используйте следующие данные:

	$NO_{2\,(г)}$	$NO_{(г)}$	$O_{2\,(г)}$
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	33,0	90,3	0
S°_{298}, Дж/(моль · К)	240,2	210,6	205,0

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

3.7. $H_2O_{(ж)} \rightarrow H^+_{(р\text{-}р)} + OH^-_{(р\text{-}р)}$

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

$\Delta_f G^\circ_{298}(H_2O_{(ж)}) = -237{,}23$, $\Delta_f G^\circ_{298}(H^+_{(р\text{-}р)}) = 0$,

$\Delta_f G^\circ_{298}(OH^-_{(р\text{-}р)}) = -157{,}45$ кДж/моль.

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

	$FeO_{(т)}$	$Fe_3O_{4\,(т)}$	$H_2O_{(г)}$	$H_{2\,(г)}$
S°_{298}, Дж/(моль · К)	60,8	146,2	188,7	130,5

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

	$H_2O_{(ж)}$	$H_2O_{(г)}$	$C_2H_5OH_{(ж)}$	$C_2H_5OH_{(г)}$
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	–285,8	–241,8	–277,6	–235,4
S°_{298}, Дж/(моль · К)	70,1	188,7	161,0	282,0

4. Химическое равновесие

План семинара

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

Вопросы и задачи

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

$CO_{(г)} + Cl_{2\,(г)} \rightarrow COCl_{2\,(г)}$ $\qquad \Delta_r H^\circ < 0$

$NH_4NO_{3\,(т)} \rightarrow N_2O_{(г)} + 2H_2O_{(г)}$ $\qquad \Delta_r H^\circ < 0$

$Ba^{2+}_{(р\text{-}р)} + SO^{2-}_{4\,(р\text{-}р)} \rightarrow BaSO_{4\,(т)}$ $\qquad \Delta_r H^\circ < 0$

$H_{2\,(г)} + Cl_{2\,(г)} \rightarrow 2HCl_{(г)}$ $\qquad \Delta_r H^\circ < 0$

4.2. Какой из оксидов — Fe_2O_3 или Fe_3O_4 — будет образовываться при окислении железа смесью аргона и кислорода при следующих условиях: $p(O_2) = 10^{-5}$ атм, $p_{общ} = 1$ атм, $T = 1300$ К? Ответ подтвердите расчетом $\Delta_r G_T$. Считать, что $\Delta_r H^\circ_T$ и $\Delta_r S^\circ_T$ не зависят от температуры. При расчете используйте также данные таблицы:

	$O_{2\,(г)}$	$Fe_3O_{4\,(т)}$	$Fe_2O_{3\,(т)}$	$Fe_{(т)}$
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	0	–1117,1	–822,2	0
S°_{298}, Дж/(моль · К)	205,0	146,2	87,4	27,2

4.3. $SO_{2\,(г)} + Cl_{2\,(г)} \rightarrow SO_2Cl_{2\,(г)}$

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

4.4.

а) Рассчитайте давление кислорода в равновесной системе Cu_2O/CuO при температуре 800 °С. При расчетах используйте данные, приведенные в таблице.

б) В ампулу поместили смесь оксидов меди Cu_2O и CuO и оксид марганца MnO таким образом, что смесь оксидов меди и оксид марганца не соприкасаются. Ампулу вакуумировали, отпаяли и нагрели до 800 °С. Будет ли в данных условиях оксид марганца MnO окисляться до Mn_3O_4? Ответ подтвердите расчетом $\Delta_r G_T$. Считать, что $\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S_T^\circ$ не зависят от температуры.

	$Cu_2O_{(т)}$	$CuO_{(т)}$	$O_{2\,(г)}$	$MnO_{(т)}$	$Mn_3O_{4\,(т)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	–173,2	–162,0	0	–385,1	–1387,6
S_{298}°, Дж/(моль · К)	92,9	42,6	205,0	61,5	154,8

4.5. $H_2O_{(т)} \rightleftarrows H_2O_{(ж)}$ (1)

$H_2O_{(т)} \rightleftarrows H_2O_{(г)}$ (2)

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

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

4.6. $CrCl_{2\,(т)} + H_{2\,(г)} \rightleftarrows Cr_{(т)} + 2HCl_{(г)}$

При температуре 1100 К и общем давлении 121 590 Па в данной реакционной системе не происходит изменений, если газовая смесь содержит 41,28 масс. % H_2 и 58,72 масс. % HCl.

а) Рассчитайте $K_{равн}$ и $\Delta_r G_T^\circ$ при температуре 1100 К.

б) Объясните изменение энтальпии и энтропии в ходе реакции.

в) Изобразите схематически зависимость $\Delta_r G^\circ$ от температуры.

4.7. При нагревании ICl_3 протекает реакция:

$ICl_{3\,(т)} \rightleftarrows ICl_{(г)} + Cl_{2\,(г)}$

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

б) Каким будет парциальное давление хлора в равновесной газовой смеси при данных условиях?

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

	$ICl_{3\,(т)}$	$ICl_{(г)}$	$Cl_{2\,(г)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	–88,3	17,4	0
S_{298}°, Дж/(моль · К)	167,2	247,4	223,0

4.8. При нагревании NOCl протекает реакция:

$$2NOCl_{(г)} \rightleftarrows 2NO_{(г)} + Cl_{2\,(г)}$$

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

а) Рассчитайте равновесное давление пара Cl_2 при температуре 550 К и общем давлении 0,5 атм.

б) Определите среднее значение $\Delta_r H_T^\circ$ в интервале температур 450–550 К.

в) Как изменится степень диссоциации при увеличении общего давления в системе?

4.9. При взаимодействии $Fe_3O_{4\,(т)}$ и $CO_{(г)}$ при температуре 827 °С и общем давлении 101 325 Па в системе устанавливается равновесие:

$$Fe_3O_{4\,(т)} + CO_{(г)} \rightleftarrows 3FeO_{(т)} + CO_{2\,(г)}$$

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

а) Определите $K_{равн}$ и $\Delta_r G^\circ$ для данной реакции при температуре 827 °С.

в) Предположите, как будут изменяться (увеличиваться или уменьшаться) в ходе этой реакции энтропия и энтальпия.

г) Изобразите схематически зависимость $\Delta_r G_T^\circ$ от температуры. Считать, что $\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S_T^\circ$ не зависят от температуры.

4.10. В закрытом сосуде протекает реакция:

$$CO_{2\,(г)} + C_{(т)} \rightleftarrows 2CO_{(г)}$$

При температуре 800 К и общем давлении 1,1 атм в системе установилось равновесие, после чего равновесную смесь газов пропустили при той же температуре над оксидом железа FeO. Определите, будет ли происходить в указанных условиях восстановление оксида железа по реакции $FeO_{(т)} + CO_{(г)} \rightleftarrows Fe_{(т)} + CO_{2\,(г)}$.

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

	$FeO_{(т)}$	$Fe_{(т)}$	$CO_{2\,(г)}$	$CO_{(г)}$	$C_{(т)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	–264,8	0	–393,5	–110,5	0
S_{298}°, Дж/(моль · К)	60,7	27,1	213,7	197,6	5,7

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

	$H_2O_{(ж)}$	$H_2O_{(г)}$	$Br_{2\,(ж)}$	$Br_{2\,(г)}$	$C_{(т)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	–285,8	–241,8	0	30,9	0
S_{298}°, Дж/(моль · К)	70,1	188,7	152,2	245,5	5,7

[. . .]

Данный сборник вопросов, задач, примеров заданий контрольных и экзаменационных работ к курсу неорганической химии различного уровня сложности составлен преподавателями с многолетним опытом работы на химическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова. Является составной частью учебно-методического комплекта, включающего учебник и практикум.

Будет полезен студентам для использования в учебном процессе и самостоятельной подготовки, а также преподавателям для планирования занятий и проверки знаний учащихся.

ISBN 978-5-00101-030-2