

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.Э. БАУМАНА**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ВЫПОЛНЕНИЮ ДОМАШНЕГО ЗАДАНИЯ
ПО КУРСУ ОБЩЕЙ ХИМИИ**

МОСКВА

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана

2003

УДК 541
ББК 24
М 54

Рецензенты: Е.В. Смирнов, А.И. Горбунов

Методические указания к выполнению домашнего задания по курсу общей химии / Ф.З. Бадаев, А.М. Голубев, В.М. Горшкова, В.Н. Горячева, Н.Н. Двумичанская, Н.М. Елисеева, В.И. Ермолаева, О.И. Романко, М.Б. Степанов, И.В. Татьяна, Г.Н. Фадеев. Под ред. В.И. Ермолаевой. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. – 2003.- 48 с.: ил.

ISBN 5 –7038 – 2381 -1

Методические указания содержат задачи по основным разделам курса общей химии: строение вещества (атом, молекула, кристалл), окислительно-восстановительные реакции, химическая термодинамика, химическая кинетика, которые включены в домашнее задание 1-ого семестра, а также примеры решения типовых задач..

Для студентов всех факультетов, изучающих базовый курс химии.

Ил. 3. Бабл. Библиогр. 11 назв.

УДК 541
ББК 24

© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003

ВВЕДЕНИЕ.

Методические указания содержат задачи по следующим разделам курса общей химии: строение вещества, окислительно-восстановительные реакции, химическая термодинамика, химическая кинетика, а также примеры решения задач.

В разделе “Строение вещества” предложены задачи на составление электронных конфигураций атомов и ионов, которые позволяют объяснить периодический характер изменения свойств атомов; посредством методов валентных связей и молекулярных орбиталей предлагается описать структуру молекул и объяснить энергии, длины и полярности связи, для кристаллов предлагается вычислить некоторые параметры решеток кубической сингонии.

В разделе “Химическая термодинамика” приведены задачи по 1-ому и 2-ому законам термодинамики (определение теплового эффекта реакции, возможности ее протекания в заданных условиях) и химическому равновесию в гомогенных и гетерогенных системах (расчет константы равновесия, влияние изменения условий на направление реакции, определение равновесного состава реагирующей смеси).

В разделе «Химическая кинетика» приведены задачи на определение скорости химической реакции и ее зависимости от концентрации и температуры.

При выполнении домашнего задания студент получает от преподавателя индивидуальный набор задач, охватывающих указанные разделы курса общей химии.

В методических указаниях приведены примеры решения типовых задач по всем разделам.

1. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

1.1. Атом

В задачах 1-15 по заданным координатам атома (период, группа) найдите элемент в Периодической системе, составьте полную электронную формулу атома, покажите распределение электронов по квантовым ячейкам, укажите, диамагнитными или парамагнитными свойствами обладают нейтральные атомы данного элемента.

№ п/п	Период	Группа	№ п/п	Период	Группа	№ п/п	Период	Группа
1	4	VI B	6	4	I B	11	4	V B
2	5	V A	7	4	VII A	12	4	IV A
3	3	VI A	8	5	I A	13	4	IV B
4	4	V B	9	4	II B	14	3	VII A
5	5	II A	10	4	VII B	15	5	VI B

В задачах 16-30 укажите значения квантовых чисел n и l для электронов внешнего энергетического уровня в атомах элементов с порядковыми номерами Z . Составьте полную электронную формулу атома элемента, покажите распределение электронов по квантовым ячейкам.

№ п/п	Z								
16	11	19	23	22	17	25	30	28	31
17	14	20	33	23	12	26	25	29	37
18	20	21	15	24	7	27	35	30	24

В задачах 31-44 объясните изменение первой энергии ионизации в ряду атомов элементов. Составьте полные электронные формулы атомов элементов, покажите распределение электронов по квантовым ячейкам.

№ п/п	Элемент			№ п/п	Элемент		
	Первая энергия ионизации, эВ				Первая энергия ионизации, эВ		
31	Li	Na	K	38	Li	Be	B
	5,39	5,14	4,34		5,39	9,32	8,296
32	Be	Mg	Ca	39	C	N	O
	9,32	7,64	6,11		11,26	14,54	13,61
33	B	Al	Ga	40	K	Ca	Sc
	8,29	5,98	6,00		4,34	6,11	6,56
34	C	Si	Ge	41	Na	Mg	Al
	11,26	8,15	7,88		5,14	7,64	5,98
35	Cu	Ag	Au	42	B	C	N
	7,72	7,57	9,22		8,29	11,26	14,54
36	Zn	Cd	Hg	43	O	F	Ne
	9,39	8,99	10,34		13,61	17,42	21,56

37	N	P	As	44	Al	Si	P
	14,54	10,55	9,81		5,98	8,15	10,55

В задачах 45-58 объясните изменение радиуса в ряду атомов элементов. Составьте полные электронные формулы атомов элементов, покажите распределение электронов по квантовым ячейкам.

№ п/п	Элемент			№ п/п	Элемент		
	Атомный радиус, $R \cdot 10^{10}$, м				Атомный радиус, $R \cdot 10^{10}$, м		
45	Li	Na	K	52	Li	Be	B
	1,55	1,89	2,36		1,55	1,13	0,91
46	Be	Mg	Ca	53	C	N	O
	1,13	1,60	1,97		0,77	0,75	0,73
47	B	Al	Ga	54	K	Ca	Sc
	0,91	1,42	1,39		2,36	1,97	1,64
48	C	Si	Ge	55	Na	Mg	Al
	0,77	1,34	1,39		1,89	1,60	1,43
49	Sc	Ti	V	56	B	C	N
	1,64	1,46	1,34		0,81	0,77	0,75
50	Fe	Co	Ni	57	O	F	Ne
	1,26	1,25	1,24		0,73	0,72	0,70
51	N	P	As	58	Al	Si	P
	0,71	1,30	1,48		1,43	1,34	1,30

В задачах 59-82 составьте полную электронную формулу атома элемента в основном и возбужденном состоянии, покажите распределение электронов по квантовым ячейкам, укажите, диамагнитными или парамагнитными свойствами обладают нейтральные атомы данного элемента в стабильном состоянии. Изобразите орбитали внешнего энергетического уровня атома в основном состоянии.

№ п/п	Элемент						
59	Mg	65	Al	71	Ge	77	Fe
60	Ga	66	Sc	72	S	78	Co
61	Ti	67	V	73	Mn	79	Cu
62	P	68	Sn	74	Zr	80	Br
63	Cl	69	Se	75	Ca	81	As
64	Si	70	Zn	76	Cr	82	Ni

1.2. Молекула

В задачах 83-88, используя метод молекулярных орбиталей, объясните различную длину связи d в молекулах и молекулярных ионах

№ п/п	Молекула	Длина связи, $d \cdot 10^{12}$, м	Ион	Длина связи, $d \cdot 10^{12}$, м	№ п/п	Молекула	Длина связи, $d \cdot 10^{12}$, м	Ион	Длина связи, $d \cdot 10^{12}$, м
83	Cl ₂	199	Cl ₂ ⁺	189	86	C ₂	124	C ₂ ⁺	146
84	F ₂	141	F ₂ ⁺	133	87	O ₂	121	O ₂ ⁻	134
85	C ₂	124	C ₂ ⁻	127	88	H ₂	74	H ₂ ⁺	106

В задачах 89-94, используя метод молекулярных орбиталей, объясните различные значения энергии связи в частицах

№ п/п	Частица	$E_{св}$, кДж/моль	Частица	$E_{св}$, кДж/моль
89	P ₂	489	P ₂ ⁺	430
90	S ₂ ⁺	522	S ₂	426
91	O ₂ ⁻	397	O ₂ ⁺	646
92	N ₂ ⁻	598	N ₂	945
93	Cl ₂ ⁻	124	Cl ₂ ⁺	392
94	I ₂	153	I ₂ ⁺	254

В задачах 95-100, используя метод молекулярных орбиталей, изобразите энергетические диаграммы частиц, определите порядок связи, сравните прочность связи, укажите характер магнитных свойств частиц.

№ п/п	Молекула	Ион	№ п/п	Молекула	Ион
95	O ₂	O ₂ ⁺	98	N ₂	N ₂ ⁻²
96	C ₂	C ₂ ⁻	99	F ₂	F ₂ ⁺
97	P ₂	P ₂ ⁺	100	Be ₂	Be ₂ ⁻

В задачах 101-109, используя метод молекулярных орбиталей, изобразите энергетические диаграммы молекул, определите порядок связи, укажите характер магнитных свойств частиц.

№ п/п	Молекулы		№ п/п	Молекулы		№ п/п	Молекулы	
101	Al ₂	F ₂	104	C ₂	Cl ₂	107	N ₂	Mg ₂
102	B ₂	Na ₂	105	Be ₂	S ₂	108	O ₂	Na ₂
103	Li ₂	P ₂	106	Mg ₂	Si ₂	109	F ₂	Al ₂

В задачах 110-161 объясните экспериментально установленное строение молекул или ионов, используя метод валентных связей. Укажите тип гибридизации орбиталей центрального атома, изобразите перекрывание орбиталей и определите, полярна ли эта частица.

Внимание! В условиях задач 110-205 структурные формулы записаны в виде В – А – В (В – А – В*), где А - центральный атом, В - концевые атомы. Для бипирамид: В - атомы в экваториальной плоскости, В* - атомы в аксиальных

положениях. В случае тригональной бипирамиды неподеленные пары электронов располагаются в экваториальной плоскости, у октаэдра – в аксиальных положениях.

№ п/п	Частица	Геометрическая форма частицы	Валентные углы (град.)
110	BeCl ₂	Линейная	Cl-Be-Cl 180
111	COS	«-«	O-C-S 180
112	CNF	«-«	N-C-F 180
113	HCN	«-«	H-C-N 180
114	NCS ⁻	«-«	N-C-S 180
115	OCN ⁻	«-«	O-C-N 180
116	SnO ₂	«-«	O-Sn-O 180
117	AlBr ₃	Плоский треугольник	Br-Al-Br 120
118	COCl ₂	«-«	Cl-C-Cl 111; Cl-C-O 124
119	BCl ₃	«-«	Cl-B-Cl 120
120	GaCl ₃	«-«	Cl-Ga-Cl 120
121	NOF	Угловая	O-N-F 110
122	SiF ₂	«-«	F-Si-F 101
123	GeCl ₂	«-«	Cl-Ge-Cl 107
124	PbF ₂	«-«	F-Pb-F 90
125	[BeF ₄] ²⁻	Тетраэдр	F-Be-F 109,5
126	[AlH ₄] ⁻	«-«	H-Al-H 109,5
127	[GaH ₄] ⁻	«-«	H-Ga-H 109,5
128	GeF ₄	«-«	F-Ge-F 109,5
129	PH ₄ ⁺	«-«	H-P-H 109,5
130	SiBr ₄	«-«	Br-Si-Br 109,5
131	H ₃ O ⁺	Тригональная пирамида	H-O-H 109
132	H ₃ S ⁺	«-«	H-S-H 96
133	NHF ₂	«-«	H-N-F 100; F-N-F 103
134	AsCl ₃	«-«	Cl-As-Cl 99
135	PCl ₂ F	«-«	Cl-P-Cl 104; Cl-P-F 102
136	SbCl ₃	«-«	Cl-Sb-Cl 97
137	[ClF ₂] ⁺	Угловая	F-Cl-F 100
138	HOCl	«-«	H-O-F 97
139	OF ₂	«-«	F-O-F 103
140	NH ₂ ⁻	«-«	H-N-H 104
141	SCl ₂	«-«	Cl-S-Cl 103
142	PCl ₅	Тригональная бипирамида	Cl-P-Cl 120; Cl-P-Cl* 90
143	AsF ₅	«-«	F-As-F 120; F-As-F* 90
144	SF ₄	Искаженный тетраэдр	F-S-F 104; F-S-F* 89
145	TeCl ₄	«-«	Cl-Te-Cl 120; Cl-Te-Cl* 93
146	BrF ₃	T-конфигурация	F-Br-F* 86; F*-Br-F* 188
147	[XeF ₃] ⁺	«-«	F-Xe-F* 80-82;

			F*-Xe-F* 162
148	XeF ₂	Линейная	F*-Xe-F* 180
149	[IBrCl] ⁻	«-«	Br*-I-Cl* 180
150	SClF ₅	Октаэдр	F-S-F 90; Cl-S-F 90
151	SeF ₆	«-«	F-Se-F 90
152	[AlF ₆] ³⁻	«-«	F-Al-F 90
153	[SiF ₆] ²⁻	«-«	F-Si-F 90
154	[GeCl ₆] ²⁻	«-«	Cl-Ge-Cl 90
155	[AsF ₆] ⁻	«-«	F-As-F 90
156	ClF ₅	Квадратная пирамида	F-Cl-F 90; F-Cl-F* 86
157	BrF ₅	«-«	F-Br-F 90; F-Br-F* 85
158	[SbF ₅] ²⁻	«-«	F-Sb-F 90; F-Sb-F* 90
159	[BrF ₄] ⁻	Плоский квадрат	F-Br-F 90
160	[ICl ₄] ⁻	«-«	Cl-I-Cl 90
161	XeF ₄	«-«	F-Xe-F 90

В задачах 162-179 приведены частицы, имеющие одинаковую геометрическую форму. Используя метод валентных связей (см. примечание к задачам 110-161), укажите, одинаковые ли орбитали участвуют в образовании связей, приведите схему их перекрывания.

№ п/п	Частица 1	Углы (град.)	Частица 2	Углы (град.)	Форма частиц
162	BeF ₂	F-Be-F 180	KrF ₂	F*-Kr-F* 180	Линейная
163	CO ₂	O-C-O 180	XeF ₂	F*-Xe-F* 180	«-«
164	CNCl	N-C-Cl 180	[ICl ₂] ⁻	Cl*-I-Cl* 180	«-«
165	NCS ⁻	N-C-S 180	[IBr ₂] ⁻	Br*-I-Br* 180	«-«
166	NOF	O-N-F 110	[ClF ₂] ⁺	F-Cl-F 100	Угловая
167	GeCl ₂	Cl-Ge-Cl 107	H ₂ O	H-O-H 105	«-«
168	SnF ₂	F-Sn-F 94	NH ₂ ⁻	H-N-H 104	«-«
169	PbBr ₂	Br-Pb-Br 95	HOBr	H-O-Br 97	«-«
170	NOCl	O-N-Cl 113	SCl ₂	Cl-S-Cl 103	«-«
171	PbF ₂	F-Pb-F 90	[BrF ₂] ⁺	F-Br-F 94	«-«
172	NOBr	O-N-Br 115	H ₂ S	H-S-H 92	«-«
173	SiF ₂	F-Si-F 101	OF ₂	F-O-F 103	«-«
174	SnF ₂	F-Sn-F 94	H ₂ Se	H-Se-H 91	«-«
175	PbCl ₂	Cl-Pb-Cl 96	H ₂ Te	H-Te-H 90	«-«
176	[BH ₄] ⁻	H-B-H 109,5	SF ₄	F-S-F 104; F-S-F* 89	Тетраэдр
177	Cl ₄	I-C-I 109,5	TeCl ₄	Cl-Te-Cl 120; Cl-Te-Cl* 93	«-«
178	SiF ₄	F-Si-F 109,5	SF ₄	F-S-F 104; F-S-F* 89	«-«
179	SnH ₄	H-Sn-H 109,5	TeCl ₄	Cl-Te-Cl 120; Cl-Te-Cl* 93	«-«

В задачах 180-205 приведены частицы, состоящие из одного и того же количества атомов. Используя метод валентных связей, укажите орбитали, принимающие участие в образовании связей, изобразите геометрическое строение указанных частиц. (см. примечание к задачам 110-161.)

№ п/п	Частица 1	Валентные углы (град.)	Частица 2	Валентные углы (град.)
180	BeCl ₂	Cl-Be-Cl 180	NOBr	O-N-Br 115
181	CS ₂	S-C-S 180	GeCl ₂	Cl-Ge-Cl 107
182	HCN	H-C-N 180	SnI ₂	I-Sn-I 95
183	CNBr	N-C-Br 180	PbF ₂	F-Pb-F 90
184	SnO ₂	O-Sn-O 180	[ClF ₂] ⁺	F-Cl-F 100
185	OCN ⁻	O-C-N 180	OF ₂	F-O-F 103
186	BeBr ₂	Br-Be-Br 180	SCl ₂	Cl-S-Cl 103
187	COS	O-C-S 180	KrF ₂	F [*] -Kr-F [*] 180
188	CNCl	N-C-Cl 180	XeF ₂	F [*] -Xe-F [*] 180
189	CNI	N-C-I 180	[IBr ₂] ⁻	Br [*] -I-Br [*] 180
190	BeF ₂	F-Be-F 180	[IBrCl] ⁻	Br [*] -I-Cl [*] 180
191	BeI ₂	I-Be-I 180	KrF ₂	F [*] -Kr-F [*] 180
192	AlCl ₃	Cl-Al-Cl 120	H ₃ O ⁺	H-O-H 109
193	COF ₂	F-C-F 108; F-C-O 126	NHF ₂	H-N-F 100; F-N-F 103
194	BBr ₃	Br-B-Br 120	AsF ₃	F-As-F 96
195	GaCl ₃	Cl-Ga-Cl 120	PCl ₃	Cl-P-Cl 100
196	CSCl ₂	Cl-C-Cl 111; Cl-C-S 124	SbF ₃	F-Sb-F 95
197	GaBr ₃	Br-Ga-Br 120	BrF ₃	F-Br-F [*] 86; F [*] -Br-F [*] 188
198	AlF ₃	F-Al-F 120	[XeF ₃] ⁺	F-Xe-F [*] 80-82; F [*] -Xe-F [*] 162
199	[BeF ₄] ²⁻	F-Be-F 109,5	SF ₄	F-S-F 104; F-S-F [*] 89
200	[AlCl ₄] ⁻	Cl-Al-Cl 109,5	[BrF ₄] ⁻	F-Br-F 90
201	SiCl ₄	Cl-Si-Cl 109,5	[ICl ₄] ⁻	Cl-I-Cl 90
202	SnF ₄	F-Sn-F 109,5	XeF ₄	F-Xe-F 90
203	PF ₅	F-P-F 120; F-P-F [*] 90	ClF ₅	F-Cl-F 90; F-Cl-F [*] 86
204	AsF ₅	F-As-F 120; F-As-F [*] 90	[XeF ₅] ⁺	F-Xe-F ≈90; F-Xe-F [*] 79-83
205	PCl ₅	Cl-P-Cl 120; Cl-P-Cl [*] 90	[SbF ₅] ²⁻	F-Sb-F 90; F-Sb-F [*] 90

1.3. Кристалл

В задачах 206-225 определите, используя приведенные ниже экспериментальные данные, структурный тип кристаллической решетки, в которой кристаллизуется данный металл (гранцентрированная кубическая, объемноцентрированная кубическая или типа алмаза), рассчитайте эффективный радиус атома металла, изобразите элементарную ячейку, укажите координационное число.

№ п/п	Металл	Плотность, г/см ³	Ребро куба, $a \cdot 10^{10}$ м	№ п/п	Металл	Плотность, г/см ³	Ребро куба, $a \cdot 10^{10}$ м
206	Cr	7,19	2,885	216	Cu	8,9	3,6153
207	V	6,1	3,039	217	Sn	5,75	6,46
208	W	19,2	3,164	218	Nb	8,57	3,296
209	Rb	1,53	5,6	219	Ta	16,65	3,296
210	Pb	11,34	4,949	220	α -Fe	7,87	2,8665
211	Au	19,32	4,0786	221	Mo	10,2	3,1473
212	Na	0,97	4,2	222	Cs	1,9	6,0
213	Ge	5,32	5,65	223	Ba	3,59	5,02
214	Li	0,53	3,5	224	γ -Fe	8,14	3,64
215	Pt	21,45	4,926	225	Al	2,7	4,0495

В задачах 226-245 определите, используя приведенные ниже экспериментальные данные, структурный тип кристаллической решетки, в которой кристаллизуется данное вещество (структурный тип NaCl или CsCl), рассчитайте ионный радиус катиона, изобразите элементарную ячейку, укажите координационное число.

№ п/п.	Соединение	$R_{\text{аниона}} \cdot 10^{10}$ м	Плотность, г/см ³	Ребро куба, $a \cdot 10^{10}$, м	№ п/п	Соединение	$R_{\text{аниона}} \cdot 10^{10}$ м	Плотность, г/см ³	Ребро куба, $a \cdot 10^{10}$, м
226	AgCl	1.81	5.56	5.55	236	LiF	1.33	2.63	4.03
227	KF	1.33	2.49	5.34	237	TiCl	1.81	7.0	3.86
228	PbS	1.85	7.5	5.92	238	CaS	1.85	2.61	5.68
229	KCl	1.81	1.98	6.29	239	MnO	1.40	5.44	4.44
230	AgF	1.33	5.852	5.24	240	CdO	1.40	8.15	4.70
231	CsBr	1.96	4.44	4.3	241	CsH	1.36	3.42	6.39
232	LiCl	1.81	2.068	5.14	242	TiI	2.19	7.29	4.21
233	RbF	1.33	3.87	5.64	243	TiO	1.40	5.52	4.25
234	CsI	2.19	4.51	4.57	244	MgS	1.85	2.66	5.20
235	RbCl	1.81	2.76	6.55	245	TlBr	1.95	7.56	3.98

В задачах 246-265 определите структурный тип соединения (CsCl, NaCl или ZnS) по приведенным ниже экспериментальным данным, изобразите элементарную ячейку, укажите координационное число ионов или атомов.

№ п/п	Соединение	$R_{\text{катиона}} \cdot 10^{10}$ м	$R_{\text{аниона}} \cdot 10^{10}$ м	Плотность, г/см ³	№ п/п	Соединение	$R_{\text{катиона}} \cdot 10^{10}$ м	$R_{\text{аниона}} \cdot 10^{10}$ м	Плотность, г/см ³
246	CuBr	0,60	1,95	5,826	256	NiAl	1,35	1,25	6,05
247	AuZn	1,42	1,32	13,81	257	RbBr	1,47	1,95	3,40

248	MnS	0,80	1,85	3,99	258	CdTe	0,78	2,20	6,356
249	AlP	1,30	1,0	2,40	259	NaF	0,97	1,33	2,558
250	SnSb	1,90	1,50	6,90	260	CuBe	1,24	1,07	6,09
251	CoAl	1,35	1,25	6,12	261	CdS	0,78	1,85	4,82
252	SiC	1,10	0,70	3,27	262	CoO	0,72	1,40	6,43
253	CuPd	1,24	1,34	10,8	263	ZnTe	1,32	2,20	6,34
254	SrTe	1,12	2,20	4,84	264	NbN	0,72	1,46	8,4
255	CuCl	0,60	1,81	5,823	265	MgO	0,66	1,40	3,58

В задачах 266-285 определите формулу соединения, кристаллизующегося в кубической сингонии, по следующим данным (число атомов в формуле только целое, Z – число формульных единиц в элементарной ячейке):

№ п/п	Элементы	Плотность, г/см ³	Ребро куба, $a \cdot 10^{10}$, м	Z	№ п/п	Элементы	Плотность, г/см ³	Ребро куба, $a \cdot 10^{10}$, м	Z
266	K, Ta, O	7,01	3,99	1	276	Fe, Mn, O	4,80	8,61	8
267	Al, Au	7,65	6,01	4	277	K, Cl, O	2,524	7,14	4
268	C, Si	3,217	4,37	4	278	Ti, Br	3,41	11,27	8
269	Fe, O	5,17	8,41	8	279	Mg, Ce	3,05	7,74	4
270	La, O	5,82	11,42	16	280	Mg, N	2,71	9,97	16
271	Ce, B	4,73	4,16	1	281	Ni, S	4,7	9,48	8
272	K, Pd, Cl	2,74	9,88	4	282	Te, Ru	9,15	6,37	4
273	Mg, Sn	3,57	6,78	4	283	Mn, Cr, S	3,72	10,08	8
274	Al, Sb	4,33	6,11	4	284	Fe, Al	6,59	5,95	4
275	Me, Hg	9,09	3,45	1	285	N, V	6,13	4,14	4

2. ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

В задачах 286-369 подберите коэффициенты к уравнениям окислительно-восстановительных реакций, используя метод электронно-ионного баланса, укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления.

№ п/п	Уравнение окислительно-восстановительной реакции.
286	$\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
287	$\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
288	$\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
289	$\text{Au} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
290	$\text{Si} + \text{HNO}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{H}_2[\text{SiF}_6] + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
291	$\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$
292	$\text{KClO}_3 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl} + \text{J}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
293	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
294	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
295	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
296	$\text{KMnO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

297	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
298	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
299	$\text{Br}_2 + \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{KOH} \rightarrow \text{KBr} + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
300	$\text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaClO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
301	$\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
302	$\text{Fe} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
303	$\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
304	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
305	$\text{KBrO}_3 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
306	$\text{HJO}_3 + \text{P} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HJ} + \text{H}_3\text{PO}_4$
307	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$
308	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$
309	$\text{HNO}_3 + \text{PbS} \downarrow + \rightarrow \text{NO} + \text{S} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
310	$\text{HNO}_3 + \text{P} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_3\text{PO}_4$
311	$\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
312	$\text{HNO}_3 + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
313	$\text{HNO}_3 + \text{Ca} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
314	$\text{NaMnO}_4 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
315	$\text{KMnO}_4 + \text{HBr} \rightarrow \text{MnBr}_2 + \text{Br}_2 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
316	$\text{HClO}_3 + \text{P} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$
317	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
318	$\text{Br}_2 + \text{NaCrO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaBr} + \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
319	$\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
320	$\text{KClO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
321	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
322	$\text{CrO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
323	$\text{KMnO}_4 + \text{Cd} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{CdSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
324	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
325	$\text{PbO}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{HMnO}_4 + \text{PbSO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$
326	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
327	$\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
328	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
329	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2[\text{HPO}_3] + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
330	$\text{PbO}_2 + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 \downarrow + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
331	$\text{HBrO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
332	$\text{KMnO}_4 + \text{SO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
333	$\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
334	$\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
335	$\text{KClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
336	$\text{HClO} + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HJO}_3$
337	$\text{NaBrO}_3 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
338	$\text{Al} + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$

339	$\text{KNO}_2 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO} + \text{J}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
340	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SnCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{SnCl}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
341	$\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
342	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{O}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$
343	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
344	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Hg} + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
345	$\text{HJO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{J}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
346	$\text{KMnO}_4 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{ZnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
347	$\text{NaClO} + \text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaCl} + \text{J}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
348	$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
349	$\text{PbO}_2 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{HMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
350	$\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SnCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{W}_2\text{O}_5 + \text{SnCl}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
351	$\text{KClO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
352	$\text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
353	$\text{HNO}_3 + \text{FeCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{NO} + \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$
354	$\text{KMnO}_4 + \text{PH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
355	$\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
356	$\text{KClO}_3 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl} + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
357	$\text{KNO}_3 + \text{KJ} + \text{HCl} \rightarrow \text{NO} + \text{J}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
358	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
359	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{SnO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{Bi} + \text{K}_2\text{SnO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
360	$\text{NaNO}_3 + \text{Al} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
361	$\text{HNO}_3 + \text{Ti} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{TiO}_3 \downarrow$
362	$\text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{S} + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
363	$\text{KNO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
364	$\text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
365	$\text{S} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
366	$\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
367	$\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{Ag} + \text{KNO}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
368	$\text{KBrO} + \text{MnCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KBr} + \text{MnO}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
369	$\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{S} + \text{KOH}$

3. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА.

3.1. Первый закон термодинамики.

В задачах 370-394 определите стандартный тепловой эффект реакции при:

а) изобарном её проведении - $\Delta_r H^0_{298}$;

б) изохорном её проведении - $\Delta_r U^0_{298}$

(стандартные значения термодинамических функций приведены в приложении)

№ п/п	Уравнение реакции
370	$4\text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{Cl}_{2(r)}$

371	$\text{CH}_{4(\text{r})} + 2\text{O}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
372	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{к})} + 4\text{CO}_{(\text{r})} = 3\text{Fe}_{(\text{к})} + 4\text{CO}_{2(\text{r})}$
373	$3\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{к})} + 8\text{Al}_{(\text{к})} = 4\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 9\text{Fe}_{(\text{к})}$
374	$3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + 2\text{Al}_{(\text{к})} = \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{H}_{2(\text{r})}$
375	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{к})} + 4\text{H}_{2(\text{r})} = 3\text{Fe}_{(\text{к})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
376	$\text{S}_{(\text{к})} + 2\text{N}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{SO}_{2(\text{r})} + 2\text{N}_{2(\text{r})}$
377	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} = 2\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{S}_{(\text{к})}$
378	$\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$
379	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{CO}_{(\text{r})} = 2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{CO}_{2(\text{r})}$
380	$2\text{PbS}_{(\text{к})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{PbO}_{(\text{к})} + 2\text{SO}_{2(\text{r})}$
381	$\text{CaCO}_{3(\text{к})} = \text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$
382	$\text{Fe}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{FeO}_{(\text{к})} + \text{H}_{2(\text{r})}$
383	$2\text{CO}_{2(\text{r})} = 2\text{CO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$
384	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{r})} = 2\text{FeO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$
385	$\text{PbO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{r})} = \text{Pb}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$
386	$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(\text{r})}$
387	$\text{FeO}_{(\text{к})} + \text{Mn}_{(\text{к})} = \text{MnO}_{(\text{к})} + \text{Fe}_{(\text{к})}$
388	$2\text{FeO}_{(\text{к})} + \text{Si}_{(\text{к})} = 2\text{Fe}_{(\text{к})} + \text{SiO}_{2(\text{к})}$
389	$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$
390	$3\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + \text{H}_{2(\text{r})} = 2\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
391	$\text{GeO}_{2(\text{к})} + 2\text{Cl}_{2(\text{r})} + 2\text{C}_{(\text{к})} = \text{GeCl}_{4(\text{r})} + 2\text{CO}_{(\text{r})}$
392	$\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{CO}_{(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})}$
393	$\text{WO}_{3(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} = \text{W}_{(\text{к})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
394	$2\text{MoO}_{2(\text{к})} + 6\text{CO}_{(\text{r})} = \text{Mo}_2\text{C}_{(\text{к})} + 5\text{CO}_{2(\text{r})}$

В задачах 395-414 вычислите, сколько теплоты выделится при полном сгорании указанного количества вещества при стандартных условиях. Учтите, что в продуктах сгорания углерод находится в виде углекислого газа, водород – водяного пара, сера – сернистого газа, азот выделяется в свободном состоянии.

№ п/п	Вещество	Количество вещества	№ п/п	Вещество	Количество вещества
395	CH ₄	3 моль	405	C ₆ H ₅ NO ₂	2 моль
396	C ₂ H ₄	20 л	406	C ₅ H ₅ N	10 моль
397	C ₂ H ₂	5 м ³	407	CH ₄ N ₂ O	3 м ³
398	C ₂ H ₆	20 моль	408	C ₁₀ H ₈	50 моль
399	C ₃ H ₈	5 дм ³	409	CH ₄ O	4 моль
400	H ₂ S	8 моль	410	C ₃ H ₆ O	6 м ³
401	CS ₂	40 л	411	C ₄ H ₁₀	9 моль
402	C ₃ H ₆	7 моль	412	CH ₃ COOH	40 моль
403	C ₄ H ₈	6 м ³	413	C ₂ H ₅ OH	5 моль
404	CH ₂ O	25 л	414	CH ₄ O	80 моль

В задачах (415-427) по заданным термохимическим уравнениям рассчитайте стандартную энтальпию образования указанного вещества из простых веществ.

№ п/п	Термохимические уравнения реакций $\Delta_r H^\circ$, кДж	Вещество
415	(I) $4As_{(т)} + 3O_{2(г)} = 2As_2O_{3(г)}$; $\Delta_r H^\circ_I = -1328$ (II) $As_2O_{3(г)} + O_{2(г)} = As_2O_{5(г)}$; $\Delta_r H^\circ_{II} = -261$	As ₂ O ₅
416	(I) $2As_{(т)} + 3F_{2(г)} = 2AsF_{3(г)}$; $\Delta_r H^\circ_I = -1842$ (II) $AsF_{5(г)} = AsF_{3(г)} + F_{2(г)}$; $\Delta_r H^\circ_{II} = +317$	AsF ₅
417	(I) $2C_{(т)} + O_{2(г)} = 2CO_{2(г)}$; $\Delta_r H^\circ_I = -220$ (II) $CO_{(г)} + F_{2(г)} = COF_{2(г)}$; $\Delta_r H^\circ_{II} = -525$	COF ₂
418	(I) $2Cr_{(т)} + 3F_{2(г)} = 2CrF_{3(г)}$; $\Delta_r H^\circ_I = -2224$ (II) $2CrF_{3(г)} + Cr_{(т)} = 2CrF_{2(г)}$; $\Delta_r H^\circ_{II} = -38$	CrF ₂
419	(I) $2P_{(т)} + 3Cl_{2(г)} = 2PCl_{3(г)}$; $\Delta_r H^\circ_I = -574$ (II) $PCl_{5(г)} = PCl_{3(г)} + Cl_{2(г)}$; $\Delta_r H^\circ_{II} = +88$	PCl ₅
420	(I) $2Pb_{(т)} + O_{2(г)} = 2PbO_{(г)}$; $\Delta_r H^\circ_I = -438$ (II) $2PbO_{2(г)} = 2PbO_{(г)} + O_{2(г)}$; $\Delta_r H^\circ_{II} = +116$	PbO ₂
421	(I) $Zr_{(т)} + ZrCl_{4(г)} = 2ZrCl_{2(г)}$; $\Delta_r H^\circ_I = +215$ (II) $Zr_{(т)} + 2Cl_{2(г)} = ZrCl_{4(г)}$; $\Delta_r H^\circ_{II} = +867$	ZrCl ₂
422	(I) $2ClF_{5(г)} = Cl_2F_{6(г)} + 2F_{2(г)}$; $\Delta_r H^\circ_I = +152$ (II) $Cl_{2(г)} + 5F_{2(г)} = 2ClF_{5(г)}$; $\Delta_r H^\circ_{II} = -478$	Cl ₂ F ₆
423	(I) $Ce_{(т)} + O_{2(г)} = CeO_{(г)}$; $\Delta_r H^\circ_I = -1090$ (II) $3CeO_{2(г)} + Ce_{(т)} = 2Ce_2O_{3(г)}$; $\Delta_r H^\circ_{II} = -332$	Ce ₂ O ₃

424	(I) $\text{CuCl}_{2(\text{т})} + \text{Cu}_{(\text{т})} = 2\text{CuCl}_{(\text{т})}$; (II) $\text{Cu}_{(\text{т})} + \text{Cl}_{2(\text{т})} = \text{CuCl}_{2(\text{т})}$;	$\Delta_r H^\circ_{\text{I}} = -56$ $\Delta_r H^\circ_{\text{II}} = -216$	CuCl
425	(I) $\text{HgBr}_{2(\text{т})} + \text{Hg}_{(\text{ж})} = \text{Hg}_2\text{Br}_{2(\text{т})}$; (II) $\text{HgBr}_{2(\text{т})} = \text{Hg}_{(\text{ж})} + \text{Br}_{2(\text{ж})}$;	$\Delta_r H^\circ_{\text{I}} = -38$ $\Delta_r H^\circ_{\text{II}} = +169$	Hg_2Br_2
426	(I) $\text{Ir}_{(\text{т})} + 2\text{S}_{(\text{т})} = \text{IrS}_{2(\text{т})}$; (II) $2\text{IrS}_{2(\text{т})} = \text{Ir}_2\text{S}_{3(\text{т})} + \text{S}_{(\text{т})}$;	$\Delta_r H^\circ_{\text{I}} = -144$ $\Delta_r H^\circ_{\text{II}} = +43$	Ir_2S_3
427	(I) $2\text{Fe}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{т})} = 2\text{FeO}_{(\text{т})}$; (II) $4\text{FeO}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{т})} = 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})}$;	$\Delta_r H^\circ_{\text{I}} = -532$ $\Delta_r H^\circ_{\text{II}} = -584$	Fe_2O_3

3.2. Второй закон термодинамики

В задачах 428-443 определите энтропию 1 моль газа при давлении p и стандартной температуре. Укажите, увеличивается или уменьшается энтропия вещества при изменении давления от стандартного к заданному. Значения энтропии при стандартных условиях возьмите из приложения, примите, что данные вещества подчиняются законам идеального газа.

№ п/п	Газ	$p \cdot 10^{-5}$, Па	№ п/п	Газ	$p \cdot 10^{-5}$, Па
428	H_2	3,039	436	C_2H_4	0,601
429	H_2O	10,130	437	N_2	0,507
430	He	1,519	438	O_2	0,840
431	CH_4	8,100	439	F_2	1,722
432	CO	0,405	440	Cl_2	1,925
433	NO	1,823	441	Ne	3,039
434	CO_2	1,317	442	Ar	2,533
435	C_2H_6	0,709	443	Kr	1,013

В задачах 444-461 рассчитайте энтропию 1 моль вещества в двухкомпонентном растворе при известной массовой доле ω , полагая, что раствор является идеальным.

№ п/п	Вещество	ω , %	Растворитель	№ п/п	Вещество	ω , %	Растворитель
444	C (графит)	0,36	Fe	453	Cu	5,8	Sn
445	Al	13,5	Cu	454	Mn	1,3	Cu
446	Sn	4,5	Cu	455	Co	10,5	W
447	Cr	26	Ni	456	Fe	3,1	Ni
448	Zn	3,8	Cu	457	Ni	5,2	Cu
449	Be	2,7	Cu	458	Sb	15,7	Pb
450	Si	13,9	Fe	459	Rh	10,0	Pt
451	Si	17,5	Al	460	Ir	15,9	Pt
452	Al	1,8	Ni	461	Ag	12,5	Au

В задачах 462-480 рассчитайте энтропию каждого компонента в газовой смеси, подчиняющейся законам идеальных газов, и энтропию смеси.

№ п/п	1-й компонент		2-й компонент		3-й компонент	
	Символ	n_1 , моль	Символ	n_2 , моль	Символ	n_3 , моль
462	H ₂	1,0	N ₂	2,0	Ar	5,0
463	He	1,5	H ₂	2,5	N ₂	4,0
464	N ₂	2,0	Ne	3,0	Kr	3,0
465	Ar	3,5	He	2,0	H ₂	2,5
466	Ne	2,0	N ₂	1,5	O ₂	3,5
467	O ₂	1,5	Ne	1,0	Ar	2,5
468	H ₂	2,0	N ₂	3,0	Ar	4,0
469	O ₂	1,0	F ₂	2,5	N ₂	4,5
470	He	2,0	Cl ₂	3,0	Ne	1,5
471	Ne	2,5	H ₂	2,0	O ₂	3,5
472	N ₂	3,0	Kr	2,0	Ne	2,0
473	O ₂	2,0	He	1,5	F ₂	3,5
474	H ₂	1,0	Ne	3,0	N ₂	5,0
475	Kr	0,5	F ₂	2,5	He	2,5
476	Ar	2,0	H ₂	1,0	Ne	1,5
477	N ₂	3,5	F ₂	1,5	Kr	2,0
478	Ne	1,5	He	2,5	H ₂	3,5
479	O ₂	2,0	N ₂	2,0	Ar	4,0
480	H ₂	1,0	N ₂	3,0	He	2,0

В задачах 481-505 рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса $\Delta_r G_T^\circ$ и константу равновесия K° при заданной температуре T . Укажите, в каком направлении протекает реакция при данной температуре и направление смещения равновесия при увеличении температуры. При обосновании направления смещения равновесия используйте уравнение изобары химической реакции.

№ п/п	Уравнение реакции	T , К
481	$2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}$	390
482	$4\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + 2\text{Cl}_{2(\text{r})}$	750
483	$2\text{N}_{2(\text{r})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons 4\text{NH}_{3(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})}$	1300
484	$4\text{NO}_{(\text{r})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons 4\text{NH}_{3(\text{r})} + 5\text{O}_{2(\text{r})}$	1000
485	$2\text{NO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$	700
486	$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{r})}$	400
487	$\text{S}_{2(\text{r})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(\text{r})} + 4\text{H}_{2(\text{r})}$	1000
488	$\text{S}_{2(\text{r})} + 4\text{CO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(\text{r})} + 4\text{CO}_{(\text{r})}$	900
489	$2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{r})}$	700

490	$\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	1200
491	$\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{r})}$	400
492	$\text{CO}_{(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	1000
493	$4\text{CO}_{(\text{r})} + \text{SO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{S}_{2(\text{r})} + 4\text{CO}_{2(\text{r})}$	900
494	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	400
495	$\text{FeO}_{(\text{k})} + \text{CO}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{k})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	1000
496	$\text{WO}_{3(\text{k})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{W}_{(\text{k})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	2000
497	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{k})} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$	500
498	$\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{k})} \rightleftharpoons \text{MgO}_{(\text{k})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	500
499	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{C}_{(\text{графит})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$	1000
500	$\text{PbO}_{2(\text{k})} + \text{C}_{(\text{графит})} \rightleftharpoons \text{Pb}_{(\text{k})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	1000
501	$\text{MnO}_{2(\text{k})} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Mn}_{(\text{k})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	1000
502	$3\text{Fe}_{(\text{k})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{k})} + 4\text{H}_{2(\text{r})}$	1000
503	$\text{C}_6\text{H}_{6(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12(\text{r})}$	600
504	$\text{NiOH}_{2(\text{k})} \rightleftharpoons \text{NiO}_{(\text{k})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	500
505	$2\text{CrCl}_{3(\text{k})} \rightleftharpoons 2\text{CrCl}_{2(\text{k})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$	500

В задачах 506 - 513 для газофазной реакции $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ рассчитайте константу равновесия при температуре T и равновесный состав системы при этой температуре, если известны $\Delta_r G^0(T)$ и начальные концентрации исходных веществ C_0 . Концентрация продуктов реакции в начальный момент равна нулю.

№ п/п	T, K	$\Delta_r G^0(T),$ кДж/моль	$C_0,$ моль/л		№ п/п	T, K	$\Delta_r G^0(T),$ кДж/моль	$C_0,$ моль/л	
			A	B				A	B
506	400	- 14,1	1	1	514	600	- 1,6	1	1
507	800	- 13,8	1	2	515	800	- 3,6	1	1
508	400	- 7,5	1	1	516	1000	- 5,7	1	1
509	800	- 6,7	1	2	517	400	- 10,1	1	1
510	600	- 6,0	1	1	518	600	- 9,2	1	2
511	1000	- 20,5	2	1	519	800	- 8,5	2	2
512	600	- 25,4	2	1	520	1000	-18,5	3	1
513	800	- 28,5	3	1	521	700	- 4,6	2	1

В задачах 522-536 для данной гомогенной реакции определите температуру, при которой наступает равновесие. Температурной зависимостью $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ можно пренебречь. Рассчитайте равновесный состав системы при этой температуре, если известны начальные концентрации исходных веществ C_0 (продукты реакции в начальный момент времени отсутствуют).

№ п/п	Уравнение реакции	C ₀ , моль/л	
		A	B
522	CO + Cl ₂ ⇌ COCl ₂	1	1
523	CO + ½ O ₂ ⇌ CO ₂	1	0,5
524	NO + ½ O ₂ ⇌ NO ₂	1	0,5
525	CH ₄ + CO ₂ ⇌ 2 CO + 2 H ₂	1	1
526	CCl ₄ + H ₂ O ⇌ COCl ₂ + 2 HCl	1	1
527	CO + 2 H ₂ ⇌ CH ₃ OH	0,5	1
528	SO ₂ + Cl ₂ ⇌ SO ₂ Cl ₂	0,5	0,5
529	C ₂ H ₂ + N ₂ ⇌ 2 HCN	1	1
530	C ₂ H ₆ ⇌ C ₂ H ₄ + H ₂	1	-
531	CO + NO ⇌ CO ₂ + ½ N ₂	0,5	0,5
532	CH ₄ + CH ₃ Cl ⇌ C ₂ H ₆ + HCl	1	1
533	PCl ₅ ⇌ PCl ₃ + Cl ₂	0,5	-
534	CO ₂ + H ₂ ⇌ HCOOH	0,2	0,2
535	CH ₄ + Cl ₂ ⇌ CH ₃ Cl + HCl	1	1
536	2 CH ₄ ⇌ C ₂ H ₂ + H ₂	0,5	-

В задачах 537 - 556, используя уравнение температурной зависимости константы равновесия $\lg K_p = \frac{a}{T} + b \lg T + cT + d$, рассчитайте константу равновесия K_p при стандартной температуре $T_1 = 298\text{K}$ и при заданной температуре T_2 . Укажите, в каком направлении смещается равновесие реакции при повышении температуры. Рассчитайте константу равновесия K_c при стандартной температуре.

№ п/п	Реакция	T ₂ , К	a	b	c·10 ⁴	d
537	2H ₂ + CO ⇌ CH ₃ OH	800	3724	-9,13	30,8	3,401
538	4HCl + O ₂ ⇌ 2H ₂ O + 2Cl ₂	750	5750	-2,13	-8,57	-4,710
539	β-NH ₄ Cl _(к) ⇌ NH _{3(r)} + HCl _(r)	455	-9650	1,830	-32,4	28,239
540	2N ₂ + 6H ₂ O ⇌ 4NH ₃ + 3O ₂	1300	-66250	-1,75	0	-10,206
541	4NO + 6H ₂ O ⇌ 4NH ₃ + 5O ₂	1000	-47500	-1,75	0	-13,706
542	2NO ₂ ⇌ 2NO + O ₂	700	-5749	1,75	-5,0	7,899
543	N ₂ O ₄ ⇌ 2NO ₂	400	-2692	1,750	-4,8	1,944
544	Mg(OH) ₂ ⇌ MgO + H ₂ O	500	-4600	0,623	-10,0	17,776
545	CaCO ₃ ⇌ CaO + CO ₂	1000	-9680	-1,38	-2,19	17,756
546	Ca(OH) ₂ ⇌ CaO + H ₂ O	500	-5650	0,670	4,14	9,616
547	S ₂ + 4H ₂ O ⇌ 2SO ₂ + 4H ₂	1000	-13800	-0,88	26,7	8,386
548	S ₂ + 4CO ₂ ⇌ 2SO ₂ + 4CO	900	-23000	4,340	-16,2	2,576
549	2SO ₂ + O ₂ ⇌ 2SO ₃	700	10373	1,222	0	-18,806
550	SO ₂ + Cl ₂ ⇌ SO ₂ Cl ₂	400	2250	-1,75	4,55	-7,206
551	CO + 3H ₂ ⇌ CH ₄ + H ₂ O	1000	9874	-7,14	18,8	-1,371
552	4CO + 2SO ₂ ⇌ S ₂ + 4CO ₂	900	23000	-4,34	0	-2,576
553	COCl ₂ ⇌ CO + Cl ₂	400	5020	1,750	0	3,748

554	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1200	-2203	0	-0,52	2,300
555	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1000	7674	-6,23	9,06	-1,291
556	$2\text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$	700	29500	1,75	-12,15	3,290

В задачах 557 – 580 определите, при какой температуре в системе устанавливается химическое равновесие, укажите, используя уравнение изобары химической реакции, в каком направлении протекает реакция при температуре, отличающейся от равновесной в большую или меньшую сторону

№ п/п	Уравнение реакции	№ п/п	Уравнение реакции
557	$\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})}$	569	$2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$
558	$2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{HCON}_{(\text{ж})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	570	$\text{N}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{N}_{(\text{r})}$
559	$\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{HCOOH}_{(\text{ж})}$	571	$2\text{NO}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{N}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$
560	$2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(\text{r})}$	572	$\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CO}_{(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})}$
561	$\text{CO}_{(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{r})}$	573	$\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})}$
562	$\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{к})} \leftrightarrow \text{CaO}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	574	$2\text{CH}_{4(\text{r})} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_{2(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})}$
563	$\text{CaCO}_{3(\text{к})} \leftrightarrow \text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	575	$\text{F}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{F}_{(\text{r})}$
564	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{к})} \leftrightarrow \text{NH}_3_{(\text{r})} + \text{HCl}_{(\text{r})}$	576	$\text{Cl}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{Cl}_{(\text{r})}$
565	$\text{H}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{HCl}_{(\text{r})}$	577	$\text{HCl}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{H}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{(\text{r})}$
566	$\text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{O}_{(\text{r})}$	578	$\text{HF}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{H}_{(\text{r})} + \text{F}_{(\text{r})}$
567	$\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	579	$2\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{F}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{HF}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$
568	$2\text{CO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2(\text{r})}$	580	$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{r})} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})}$

4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

В задачах 581-595 для данной химической реакции при заданных температуре T , порядке реакции n , начальных концентрациях реагентов C_0 , времени полупревращения $\tau_{1/2}$ определите время, за которое прореагирует указанная доля исходного вещества α .

№ п/п	Реакция	n	T , К	$\tau_{1/2}$	C_0 , МОЛЬ/Л	α , %
581	$\text{SO}_2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$	1	593	577,6 МИН.	0,6	60
582	$A \rightarrow B + D$	1	600	462 МИН.	0,4	70
583	$A \rightarrow B + D$	1	323	10 МИН.	0,2	90
584	$2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$	0	1129	17,25 Ч	0,2	30
585	$\text{C}_2 \text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2 \text{H}_4 + \text{H}_2$	1	856	23,9 МИН.	0,4	95
586	$2 A \rightarrow B + D$	2	298	179,2 МИН.	0,1	40
587	$\text{RBr} + \text{OH}^- \rightarrow \text{ROH} + \text{Br}^-$	2	293	78,25 МИН.	0,1	60
588	$A + B \rightarrow D$	2	293	25,4 МИН.	0,2	70
589	$\text{C}_2 \text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2 \text{H}_4 + \text{H}_2$	1	823	462 МИН.	0,3	90
590	$2 \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	2	700	137,74 МИН.	0,1	65
591	$\text{H}_2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2 \text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	1	293	13,6 МИН.	0,3	99
592	$\text{C}_2 \text{H}_5 \text{Cl} \rightarrow \text{C}_2 \text{H}_4 + \text{HCl}$	1	873	8,7 МИН.	0,5	96
593	$\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	1	413	21 МИН.	0,2	90
594	$\text{HBr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{Br}$	2	700	2 С	0,1	99
595	$2 \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	2	680	175,4 МИН.	0,2	60

В задачах 596-610 для реакции n -ого порядка рассчитайте концентрацию исходных веществ C_2 через некоторое время t_2 от начала реакции, если известно, что при начальных концентрациях реагентов C_0 при некоторой температуре за время t_1 концентрация исходного вещества стала C_1 .

№ п/п	Реакция	n	C_0 , МОЛЬ/Л	t_1 , МИН.	C_1 , МОЛЬ/Л	t_2 , МИН.
596	$2 A \rightarrow B + D$	2	0,1	76,8	0,06	100
597	$A \rightarrow B + D$	1	0,2	5	0,14	10
598	$2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$	2	0,1	300	0,071	500
599	$A + B \rightarrow D + F$	2	0,5	120	0,215	180
600	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	1	0,4	13,6	0,2	80

601	$A \rightarrow B$	1	0,1	10	0,01	30
602	$HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2$	1	0,2	1,25	0,1	3
603	$C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$	1	0,4	15	0,2	30
604	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	2	0,2	50	0,12	100
605	$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$	1	0,4	200	0,3	600
606	$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	1	0,5	50	0,4	150
607	$A \rightarrow B + D$	1	0,2	300	0,08	600
608	$A + B \rightarrow D + F$	2	0,5	140	0,2	250
609	$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	2	0,4	200	0,15	400
610	$2NOBr \rightarrow 2NO + Br_2$	2	0,2	0,1	0,05	0,5

В задачах 611-630 по известным экспериментальным данным, приведенным в таблице (n – порядок реакции; E_a – энергия активации; k_0 – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса $k_T = k_0 \exp(-E_a/RT)$; T_1 и T_2 – начальная и конечная температура; C – исходная концентрация вещества) рассчитайте константы скорости реакции при температуре T_1 и T_2 и определите скорость реакции в некоторый момент времени, когда прореагировала некоторая доля исходного вещества α .

№ п/п	Реакция	n	C , моль /л	E_a , кДж/моль	k_0	T_1 , К	T_2 , К	α , %
611	$C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$	1	2	247,5	4×10^4	400	500	50
612	$HJ + CH_3J \rightarrow CH_4 + J_2$	2	2	140	2×10^{14}	400	700	60
613	$2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$	3	1	5,44	$2,7 \times 10^{10}$	300	350	70
614	$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$	1	2	54,4	10^{16}	400	500	40
615	$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	2	1	113	9×10^{12}	200	300	60
616	$C_6H_5ONa + C_3H_7J \rightarrow C_6H_5OC_3H_7 + NaJ$	2	2	93,6	$3,5 \times 10^{11}$	300	500	50
617	$2N_2O_5 \rightarrow 2N_2O_4 + O_2$	1	2	103,5	$4,6 \times 10^{13}$	300	500	70
618	$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	2	1	180,5	4×10^{13}	300	600	50
619	$H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$	2	1	165,5	$1,6 \times 10^{14}$	400	600	60
620	$2HJ \rightarrow H_2 + J_2$	2	1	186,4	$9,2 \times 10^{13}$	500	300	80
621	$C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$	1	2	218	$7,2 \times 10^{12}$	300	400	40
622	$H_2 + JCl \rightarrow HJ + HCl$	2	1	41,8	$1,6 \times 10^{15}$	500	650	70
623	$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$	3	1	15,5	$4,6 \times 10^9$	300	400	40
624	$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$	2	1	38,2	$1,5 \times 10^{13}$	300	350	60
625	$C_2H_5ONa + CH_3J \rightarrow C_2H_5OCH_3 + NaJ$	2	1	81,5	$2,4 \times 10^{11}$	300	450	50
626	$2O_3 \rightarrow 3O_2$	2	1	117,9	$6,3 \times 10^{18}$	300	500	70
627	$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	2	2	180	4×10^{13}	150	200	50
628	$HJ + C_2H_5J \rightarrow C_2H_6 + J_2$	2	2	124	5×10^{13}	250	400	30
629	$NO^\bullet + Br_2 \rightarrow NOBr + Br^\bullet$	2	2	95	4×10^{12}	200	350	70
630	$C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$	1	2	248	4×10^4	300	500	80

В задачах 631 – 640 определите скорость газофазной реакции по каждому компоненту, если известна скорость образования r какого-либо продукта.

№ п/п	Реакция	Продукт	r , моль/л.с	№ п/п	Реакция	Продукт	r , моль/л.с
631	$2A \rightarrow 2B+C$	B	$6,6 \cdot 10^{-4}$	636	$2A \rightarrow B$	B	$2,4 \cdot 10^{-3}$
632	$A + B \rightarrow C$	C	$4,4 \cdot 10^{-6}$	637	$3A \rightarrow B + C$	C	$8,0 \cdot 10^{-1}$
633	$A \rightarrow 2B$	B	$2,6 \cdot 10^{-2}$	638	$2A + B \rightarrow C$	C	$1,2 \cdot 10^{-5}$
634	$3A \rightarrow 2B + C$	C	1,8	639	$A + B \rightarrow 2C$	C	4,0
635	$A \rightarrow B$	B	20	640	$A + B \rightarrow C + D$	D	$3,1 \cdot 10^{-2}$

В задачах 641 – 650 для данной химической реакции рассчитайте скорость реакции r_2 при указанной концентрации C_2 одного из компонентов, если известны начальные концентрации реагентов C_0 и скорость реакции r_1 при определенной концентрации одного из компонентов C_1 .

№ п/п	Реакция	C_0 , моль/л	r_1 , моль/л.с; C_1 , моль/л	C_2 , моль/л
641	$A + B \rightarrow D$	$C_{0,A} = 5.0$ $C_{0,B} = 7.0$	$r_1 = 2.0 \cdot 10^{-3}$ $C_{1,A} = 2.0$	$C_{2,D} = 3.0$
642	$2A \rightarrow 2B + D$	$C_{0,A} = 2.0$	$r_1 = 1.8 \cdot 10^{-4}$ $C_{1,D} = 0.5$	$C_{2,A} = 1.0$
643	$A \rightarrow B + D$	$C_{0,A} = 10.0$	$r_1 = 2.1 \cdot 10^{-6}$ $C_{1,B} = 4.0$	$C_{2,D} = 2.0$
644	$3A \rightarrow 2B + D$	$C_{0,A} = 4.0$	$r_1 = 4.2$ $C_{1,B} = 1.0$	$C_{2,D} = 1.0$
645	$A + 2B \rightarrow D$	$C_{0,A} = 6.0$ $C_{0,B} = 18.0$	$r_1 = 1.4 \cdot 10^{-8}$ $C_{1,B} = 1.0$	$C_{2,B} = 12.0$
646	$2A + B \rightarrow D$	$C_{0,A} = 0.8$ $C_{0,B} = 0.6$	$r_1 = 6.8 \cdot 10^{-3}$ $C_{1,A} = 0.6$	$C_{2,B} = 0.4$
647	$2A + B \rightarrow D$	$C_{0,A} = 1.6$ $C_{0,B} = 1.6$	$r_1 = 4.1 \cdot 10^{-2}$ $C_{1,B} = 1.4$	$C_{2,D} = 0.4$
648	$2A \rightarrow B$	$C_{0,A} = 4.2$	$r_1 = 2.0$ $C_{1,B} = 1.8$	$C_{2,A} = 3.0$
649	$2A \rightarrow 2B + D$	$C_{0,A} = 3.5$	$r_1 = 4.1 \cdot 10^{-1}$ $C_{1,D} = 1.0$	$C_{2,A} = 2.1$
650	$A \rightarrow B$	$C_{0,A} = 1 \cdot 10^{-2}$	$r_1 = 6.3 \cdot 10^{-2}$ $C_{1,B} = 5 \cdot 10^{-3}$	$C_{2,A} = 2.1 \cdot 10^{-3}$

В задачах 651 – 660 определите, во сколько раз увеличилась константа скорости второй реакции при нагревании от T_1 до T_2 , если дано соотношение энергий активации первой и второй реакций (E_1/E_2) и известно, что при нагревании от T_1 до T_2 константа скорости первой реакции увеличилась в a раз.

№	E_1/E_2	a	T_1 , К	T_2 , К	№	E_1/E_2	a	T_1 , К	T_2 , К
---	-----------	-----	-----------	-----------	---	-----------	-----	-----------	-----------

п/п					п/п				
651	2,0	10,0	300	400	656	6,5	6,5	150	250
652	0,5	5,0	300	400	657	0.3	2,5	250	350
653	3,0	6,0	400	500	658	5.1	4,0	450	550
654	4,5	12,0	400	500	659	0.2	3,5	300	400
655	0,1	3,5	100	200	660	3.5	6,0	200	300

В задачах 661 – 670 рассчитайте для реакции второго порядка $A + B \rightarrow D$ при известных начальных концентрациях реагентов C_0 константу скорости реакции и время полупревращения $\tau_{1/2}$ обоих веществ, если известно, что через некоторое время t концентрация вещества А уменьшилась до значения C_A .

№ п/п	C_0 , моль/л		t , мин.	C_A , моль/л	№ п/п	C_0 , моль/л		t , мин.	C_A , моль/л
	А	В				А	В		
661	0,06	0.08	60	0,03	666	2,0	3.0	10	1,5
662	0,1	0.1	50	0,02	667	0,04	0.03	15	0,035
663	1,2	0.7	30	0,9	668	0,3	0.5	40	0,15
664	0,4	0.6	100	0,1	669	2,5	1.1	35	1,1
665	1,5	2	70	0,9	670	1,1	1.5	20	0,6

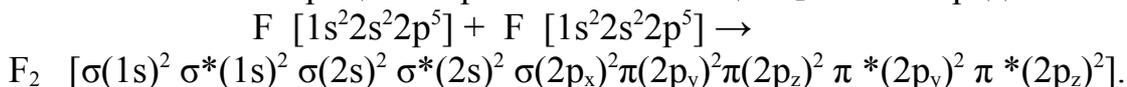
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

К разделу 1 «Строение вещества»

Пример 1. Используя метод молекулярных орбиталей, объясните различные значения энергии и длины связи в частицах F_2 и F_2^+

Частица	$E_{св}$, кДж/моль	$d_{связи}$, пм
F_2	159	141
F_2^+	323	133

Решение. Процесс образования частицы F_2 можно представить записью:



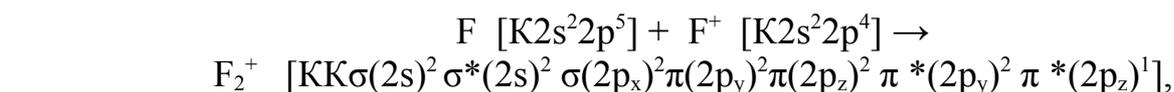
Перекрытие $1s$ - атомных орбиталей приводит к заполнению $\sigma(1s)$ - связывающей и $\sigma^*(1s)$ - разрыхляющей молекулярных орбиталей двумя электронами с антипараллельными спинами и не изменяет энергию связывающихся атомов и в дальнейшем может не учитываться. В молекуле F_2 имеется избыток двух связывающих электронов, что соответствует одинарной связи или порядку связи n , равному единице, который для двухатомной частицы рассчитывается по формуле:

$$n = \frac{N - N^*}{2} = \frac{10 - 8}{2} = 1, \text{ где } N - \text{ количество связывающих электронов, } N^* - \text{ количество}$$

разрыхляющих электронов. Все электроны в молекуле F_2 спарены (спины электронов на отдельных молекулярных орбиталях параллельны) и частица не обладает магнитными свойствами (диамагнитна).

На рис.1 представлена энергетическая диаграмма образования молекулы F_2 .

Процесс образования частицы F_2^+ можно представить записью:



где уровень $1s$ обозначен K .

В молекулярном ионе F_2^+ имеется избыток трех связывающих электронов, что соответствует полуторной связи или порядку связи, равному 1,5. Увеличение количества связывающих электронов приводит к упрочнению связи и уменьшению межъядерного расстояния (длины связи). В молекулярном ионе F_2^+ имеется один неспаренный электрон, частица обладает магнитными свойствами (парамагнитна).

На рис.2 представлена энергетическая диаграмма образования молекулы F_2^+ .

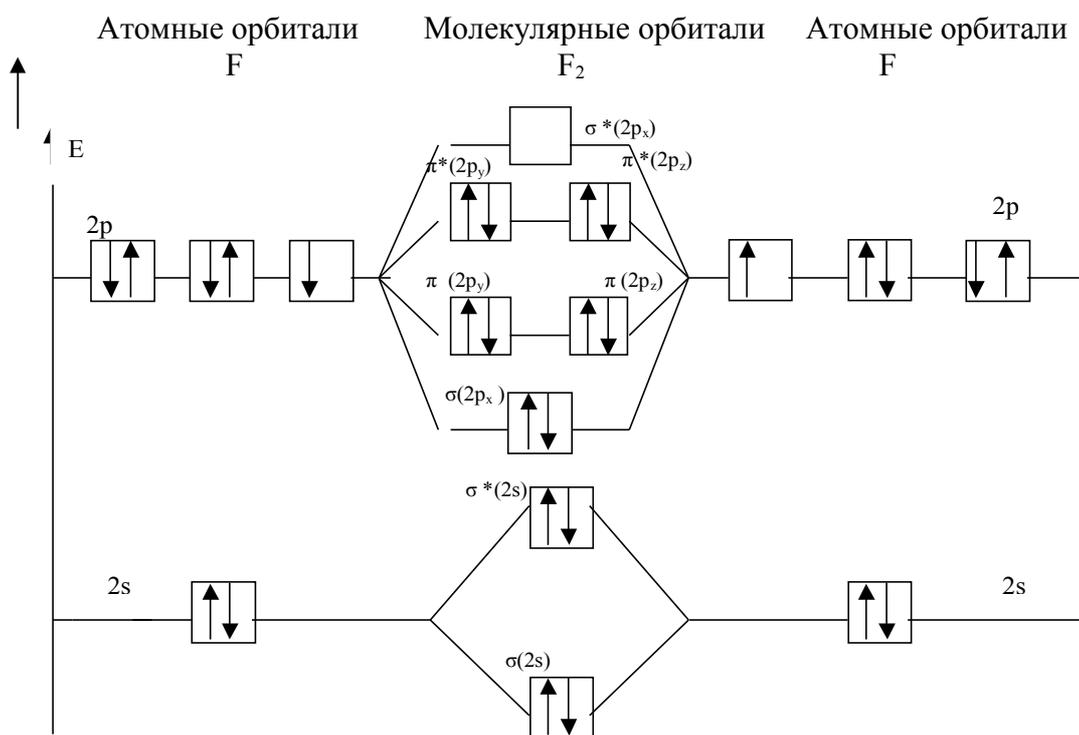


Рис. 1. Энергетическая диаграмма молекулы F_2

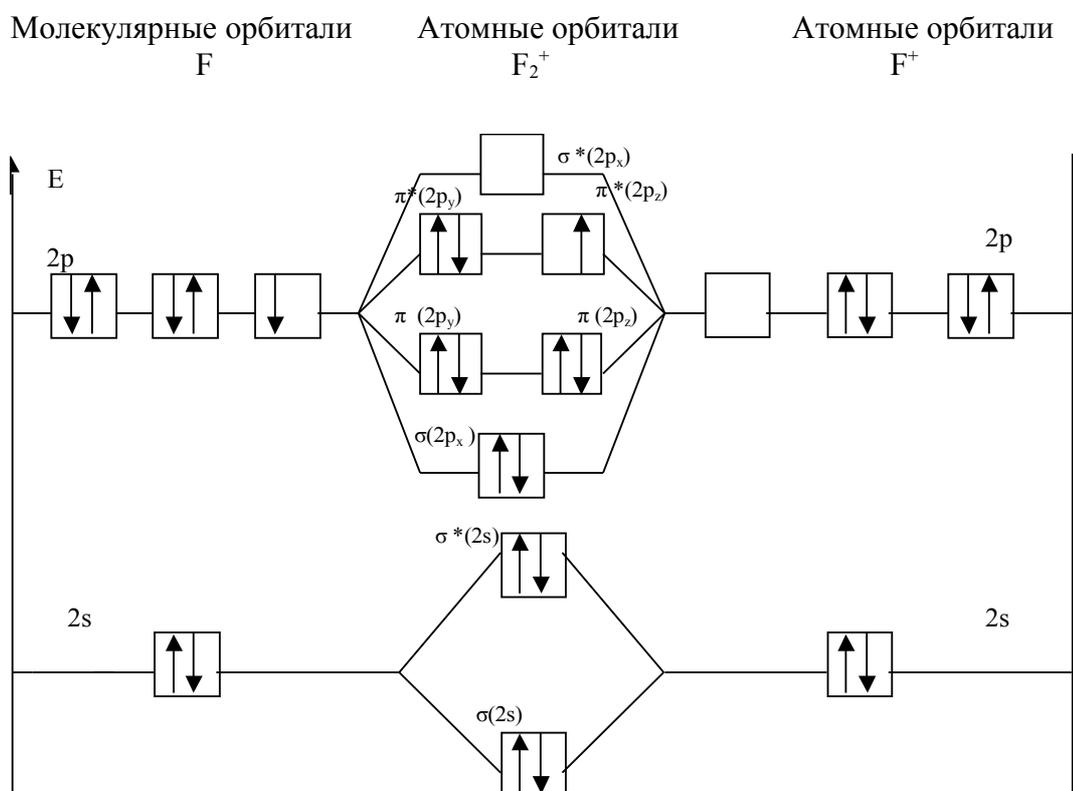


Рис. 2. Энергетическая диаграмма F_2^+

По исходным данным можно определить межионное расстояние d и затем рассчитать параметр элементарной ячейки для всех трех вариантов. По известному параметру элементарной ячейки рассчитываем плотность вещества и сравниваем с приведенным в условии задачи значением. Находим структурный тип по совпадению рассчитанного и заданного значения плотности.

Найдем межионное расстояние $d = R_{\text{кат}} + R_{\text{анион}} = 1,36 + 1,40 = 2,76 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.
Рассчитаем параметр элементарной ячейки a :

для структурного типа CsCl (объемноцентрированный куб) - $a = 2d/\sqrt{3} = 2 \times 2,76/1,732 = 3,187 \cdot 10^{-10} \text{ м}$;

для структурного типа NaCl (примитивный куб) - $a = 2d = 2 \cdot 2,76 = 5,52 \cdot 10^{-10} \text{ м}$;

для структурного типа ZnS (алмазоподобная решетка) - $a = 4d/\sqrt{3} = 4 \cdot 2,76/1,732 = 6,374 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Рассчитываем плотность вещества по формуле $\rho = m/V = (ZM)/(N_A a^3)$, где Z – число формульных единиц, M – молярная масса вещества, N_A – число Авогадро, a^3 – объем кубической элементарной ячейки:

для структурного типа CsCl -

$$\rho = 1 \cdot 0,15334 \text{ кг/моль} / [6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot (3,187 \cdot 10^{-10} \text{ м})^3] = 7864 \text{ кг/м}^3 = 7,864 \text{ г/см}^3;$$

для структурного типа NaCl -

$$\rho = 4 \cdot 0,15334 \text{ кг/моль} / [6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot (5,52 \cdot 10^{-10} \text{ м})^3] = 6053 \text{ кг/м}^3 = 6,053 \text{ г/см}^3;$$

для структурного типа ZnS -

$$\rho = 4 \cdot 0,15334 \text{ кг/моль} / [6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot (6,374 \cdot 10^{-10} \text{ м})^3] = 2369 \text{ кг/м}^3 = 2,369 \text{ г/см}^3.$$

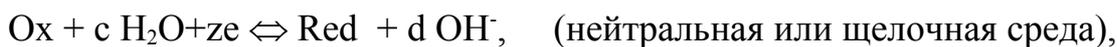
Рассчитанное значение плотности совпадает с заданным только в случае структурного типа NaCl, для которого координационные числа катиона и аниона равны 6.

К разделу «Окислительно-восстановительные реакции»

Одним из методов подбора коэффициентов к окислительно-восстановительной реакции (ОВР) является метод ионно-электронных уравнений (метод полуреакций), в котором уравнения процессов восстановления и окисления, т.е. отдельные полуреакции, записывают с учетом реально существующих в растворе частиц (ионов сильных электролитов, молекул слабых электролитов, газов или труднорастворимых соединений с указанием среды: нейтральной H_2O , кислотной H^+ , щелочной OH^-).

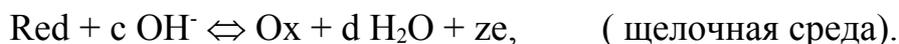
В водных растворах связывание или присоединение избыточных атомов кислорода окислителем и восстановителем происходит по-разному в разных средах.

В кислой среде избыток кислорода у окислителя в левой части полуреакции связывается ионами водорода с образованием молекулы воды в правой части, в нейтральной и щелочной средах избыток кислорода связывается молекулами воды с образованием гидроксид- иона по уравнениям:

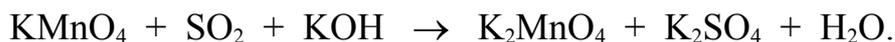


где Ox – окислитель (например, MnO_4^-), Red – восстановленная форма окислителя (например, Mn^{2+}), ze – количество электронов, принятое окислителем, a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты.

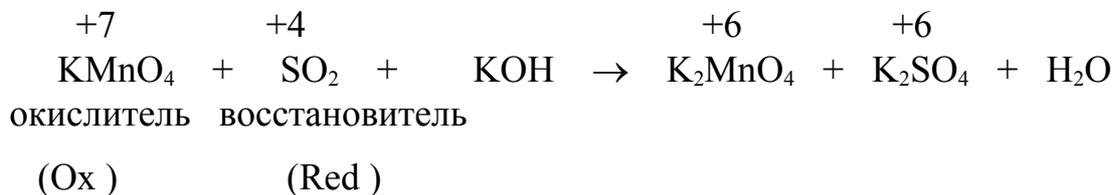
Присоединение избыточного кислорода восстановителем в кислой и нейтральной среде осуществляется молекулами воды с образованием ионов водорода, в щелочной среде – гидроксид-ионами с образованием молекул воды по уравнениям:



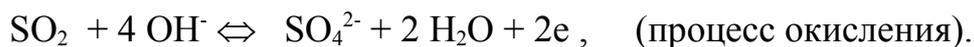
Пример 1. Подберите коэффициенты к ОВР, используя метод ионно-электронных уравнений (метод полуреакций):



1. Расставив степени окисления атомов, находим окислитель и восстановитель в левой части уравнения



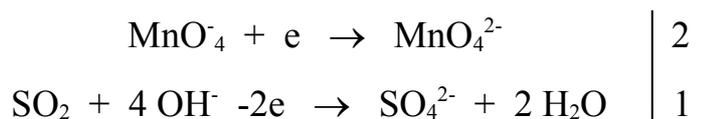
2. Записываем уравнения процессов окисления и восстановления, составляя для каждой полуреакции электронно-ионный и материальный баланс (количество одинаковых атомов и сумма зарядов в левой и правой частях полуреакции должно быть равным):



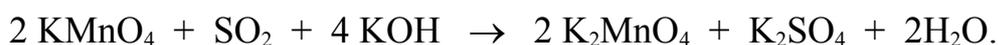
В полуреакции окисления молекула SO_2 присоединяет два атома кислорода, которые в щелочной среде могут образовывать молекулы воды или OH^- ионы.

3. Исходя из электронейтральности взаимодействия веществ в растворе, находим дополнительные множители к наименьшему общему кратному количества

участвующих в реакции электронов и суммируем уравнения процессов окисления и восстановления:



или в молекулярной форме

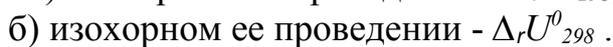
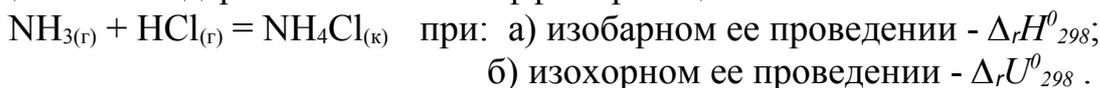


4. Проводим проверку подобранных коэффициентов по материальному балансу атомов элементов в левой и правой частях уравнения.

К разделу «Химическая термодинамика»

Пример 1.

Определите стандартный тепловой эффект реакции



Решение. Стандартный тепловой эффект реакции изобарного процесса в соответствии с законом Гесса определяется по уравнению:

$$\Delta_r H^0_{298} = \Delta_f H^0_{298}(\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{к})}) - \Delta_f H^0_{298}(\text{NH}_{3(\text{г})}) - \Delta_f H^0_{298}(\text{HCl}_{(\text{г})}), \text{ где } \Delta_f H^0_{298} -$$

стандартная энтальпия образования компонента, приведенная в приложении 1.

Подставим данные и получим:

$$\Delta_r H^0_{298} = (-315,39) - (-46,19) - (-92,30) = -176,90 \text{ кДж}; \text{ реакция экзотермическая, т.к. } \Delta_r H^0_{298} < 0.$$

Стандартный тепловой эффект изохорного процесса $\Delta_r U^0_{298}$ можно вычислить через стандартный тепловой эффект изобарного процесса по уравнению:

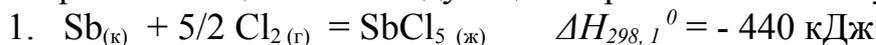
$$\Delta_r U^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - \Delta \nu RT, \quad \text{где } \Delta \nu - \text{изменение количества моль газов в реакции.}$$

Для данной реакции $\Delta \nu = -n(\text{NH}_{3(\text{г})}) - n(\text{HCl}_{(\text{г})}) = -1 - 1 = -2$. Подставим данные и получим:

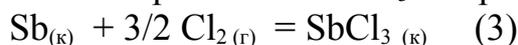
$$\Delta_r U^0_{298} = -176,90 \cdot 10^3 - (-2) \cdot 8,314 \cdot 298 = -171944,86 \text{ Дж} \cong -172 \text{ кДж}$$

Пример 2.

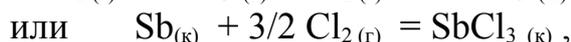
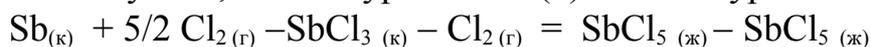
Рассчитайте значение стандартной энтальпии реакции образования хлорида сурьмы (III) из простых веществ по следующим термохимическим уравнениям:



Решение. Уравнение образования SbCl_3 из простых веществ:



можно получить, если из уравнения (1) вычесть уравнение (2)



откуда следует, что $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = (-440) - (-57) = -383$ кДж или стандартная энтальпия образования 1 моль хлорида сурьмы (III) равна $\Delta H_{298}^0 = -383$ кДж/моль

Пример 3.

Рассчитайте энтропию 1 моль кремния в растворе меди, в котором его массовая доля ω составляет 1,2%, полагая, что раствор является идеальным

Решение. Энтропия 1 моль i -ого компонента в растворе определяется по уравнению: $S_i' = S_i^0 - R \ln x_i$ (1), где S_i' - энтропия компонента в смеси, S_i^0 - энтропия чистого компонента, x_i - молярная доля компонента, равная для двухкомпонентного раствора отношению количества моль растворенного вещества

n_1 к сумме количества моль растворенного вещества n_1 и растворителя n_2 : $x_i = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$

(2). По условию $n_1 = 1$, а n_2 определим из массовой доли ω , равной $\omega =$

$\frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{n_1 M_1}{n_1 M_1 + n_2 M_2}$ (3), где m_1 и m_2 - масса растворенного вещества и растворителя, а M_1 и M_2 - их молекулярные массы. Из уравнения (3) выразим n_2 :

$n_2 = \frac{n_1 M_1 (1 - \omega)}{\omega M_2}$ (4) и, подставив в уравнение (2), получим выражение для молярной доли x_1 :

$$x_i = \frac{n_1}{n_1 + \frac{n_1 M_1 (1 - \omega)}{\omega M_2}} = \frac{1}{1 + \frac{M_1}{M_2} (1 - \omega)} \quad (5).$$

Подставим в уравнение (5) данные и найдем численное значение x_1

$$x_1 = \frac{1}{1 + \frac{28,085}{63,54 \cdot 0,012} (1 - 0,012)} = 0,0267.$$

Энтропия 1 моль кремния равна $S^0 = 18,33$ Дж/(моль·К), в растворе энтропия 1 моль кремния станет равной $S' = 18,33 - 8,314 \ln 0,0267 = 48,45$ Дж/(моль·К).

Пример 4.

Для гетерогенной реакции $\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{к})$ рассчитайте изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G_T^0$ и константу равновесия K^0 при температуре $T = 700$ К. Укажите, в каком направлении протекает реакция при данной температуре и направление смещения равновесия при увеличении температуры. При обосновании направления смещения равновесия используйте уравнение изобары химической реакции.

Решение. Изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G_T^0$ может быть вычислено по уравнению: $\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0$ (1), где $\Delta_r H_{298}^0$ - изменение энтальпии реакции (тепловой эффект реакции) при стандартных условиях, $\Delta_r S_{298}^0$ - изменение энтропии реакции при стандартных условиях.

Расчет $\Delta_r H_{298}^0$ для данной реакции приведен в примере 2, согласно которому $\Delta_r H_{298}^0 = -176,9$ кДж.

$\Delta_r S_{298}^0$ рассчитаем по уравнению: $\Delta_r S_{298}^0 = S^0(\text{NH}_4\text{Cl}(\text{к})) - S^0(\text{NH}_3(\text{г})) - S^0(\text{HCl}(\text{г}))$.

Подставляя термодинамические данные из Приложения 1, получим

$$\Delta_r S^0_{298} = 94,56 - 192,5 - 186,7 = -284,64 \text{ Дж/К.}$$

Стандартное изменение энергии Гиббса $\Delta_r G^0_T$ при $T=700\text{K}$ равно:

$$\Delta_r G^0_T = -176,9 - 700 \cdot (-284,64) \cdot 10^{-3} = -92,1 \text{ кДж.}$$

Так как $\Delta_r G^0_T < 0$, то реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении.

Для расчета константы равновесия используем уравнение: $\Delta_r G^0_T = -RT \ln K^0$ (2), откуда $K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0_T}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{(-92100)}{8,314 \cdot 700}\right) = \exp(15,82)$ и $K^0 = 7,46 \cdot 10^6$.

Так как константа равновесия $K^0 \gg 1$, реакция при $T=700\text{K}$ протекает в прямом направлении практически необратимо.

Для обоснования направления смещения равновесия при изменении температуры используем уравнение изобары химической реакции: $\left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H^0_{298}}{RT^2}$ (3). Так

как рассматриваемая реакция является экзотермической ($\Delta_r H^0_{298} < 0$), то правая часть уравнения $\frac{\Delta_r H^0_{298}}{RT^2} < 0$ и с увеличением температуры T , которая всегда

положительна, уменьшается, откуда следует, что и производная $\left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T}\right)_p$, приобретая отрицательное значение, с увеличением температуры T уменьшается, а значит, уменьшается величина константы равновесия K^0 . Уменьшение константы равновесия означает смещение равновесия реакции влево в сторону образования продуктов реакции, т.к. константа равновесия представляет собой отношение произведения равновесных парциальных давлений продуктов реакции к произведению равновесных парциальных давлений исходных веществ:

$$K^0 = \frac{\prod_i P^{v_i}_{\text{прод}}}{\prod_i P^{v_i}_{\text{исх}}} \quad (4). \text{ Для данной реакции } K^0 = \frac{1}{P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}}} \text{ (парциальное давление}$$

твёрдого вещества $\text{NH}_4\text{Cl}_{(к)}$ незначительно, от давления мало зависит и может быть внесено в константу равновесия) и ее уменьшение означает увеличение знаменателя, т.е. смещение равновесия влево в сторону исходных веществ.

Пример 5.

Для газофазной реакции $A + B = D + F$ рассчитайте константу равновесия при температуре $T = 700 \text{ K}$ и равновесные концентрации веществ в системе, если известно, что стандартное изменение энергии Гиббса реакции при этой температуре равно $\Delta_r G^0 = -8 \text{ кДж}$ и начальные концентрации равны: $C_{A0} = 2 \text{ моль/л}$, $C_{B0} = 3 \text{ моль/л}$. Концентрации веществ D и F в начальный момент равны нулю.

Решение. Стандартная константа равновесия K^0 связана со стандартной энергией Гиббса реакции по уравнению: $\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$.

Отсюда находим логарифм стандартной константы равновесия:

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = -\frac{-8000 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}}{8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 700 \text{ К}} = 1,375.$$

Следовательно, $K^0 = e^{1,375} = 3,96$.

Стандартная константа равновесия выражается через относительные равновесные парциальные давления участников реакции, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам. В данном случае:

$$K^0 = \frac{\bar{P}_D \cdot \bar{P}_F}{\bar{P}_A \cdot \bar{P}_B}, \text{ где } \bar{P}_i = \frac{P_i}{P^0} - \text{ относительное равновесное парциальное}$$

давление i – го компонента, P_i - его равновесное парциальное давление, P^0 – стандартное давление. Так как нам надо рассчитать равновесные концентрации, то расчет необходимо вести через константу равновесия K_c , выраженную через равновесные концентрации участников реакции. В данном

случае она равна: $K_c = \frac{[D][F]}{[A][B]}$, где квадратными скобками обозначены

равновесные концентрации соответствующих веществ. Константы равновесия K^0 и

K_c связаны между собой следующим соотношением:
$$K^0 = K_c \left(\frac{RT}{P^0} \right)^{\Delta \nu},$$

где $\Delta \nu$ - изменение числа молей газообразных участников реакции. Для данной реакции $\Delta \nu = n_D + n_F - n_A - n_B = 1 + 1 - 1 - 1 = 0$. Следовательно, константы равновесия равны $K^0 = K_c$.

Теперь проведем расчет равновесных концентраций участников реакции. Предположим, что к моменту равновесия прореагировало x моль /л вещества А, тогда из уравнения реакции следует, что в реакцию вступило x моль /л вещества В и образовалось x моль /л вещества D и x моль /л вещества F. Выражаем через x равновесные концентрации веществ:

Вещество	Начальная концентрация, моль/л	Равновесная концентрация, моль/л
А	2	2 - x
В	3	3 - x
D	0	x
F	0	x

Подставим равновесные концентрации в выражение для константы равновесия

K_c и получим:
$$K_c = \frac{x \cdot x}{(2-x)(3-x)} = 3,96.$$

Решаем это уравнение относительно x . Оно преобразуется к следующему квадратному уравнению: $2,96 x^2 - 19,80 x + 23,76 = 0$.

По известным формулам для квадратного уравнения находим, что это уравнение имеет два корня: $x_1 = 5,12$ и $x_2 = 1,57$. Корень x_1 не удовлетворяет условию задачи, так как начальные количества исходных веществ меньше. Условию задачи удовлетворяет корень $x_2 = 1,57$. Следовательно, равновесные концентрации веществ равны: $[A] = 2 - 1,57 = 0,43$ моль/л; $[B] = 3 - 1,57 = 1,43$ моль/л; $[D] = [F] = 1,57$ моль/л.

К разделу «Химическая кинетика»

Пример 1. Определите время, за которое прореагирует 90 % вещества А, разлагающегося по реакции первого порядка: $A \rightarrow B + D$, если известно, что время полупревращения составляет $t_{1/2} = 40$ мин.

Решение. Текущая концентрация исходного вещества для реакции 1 – го порядка определяется уравнением: $C = C_0 \exp(-kt)$ (1)

Количество распавшегося вещества А к моменту времени t равно $x = C_0 - C$

Подставим в уравнение (1) $C = C_0 - x$ и получим

$$C_0 - x = C_0 e^{-kt}, \quad x = C_0 - C_0 e^{-kt}, \quad x = C_0(1 - e^{-kt}).$$

$$\alpha = \frac{x}{C_0} = 1 - e^{-kt}.$$

Доля распавшегося вещества α равна

Из этого уравнения выразим экспоненту: $e^{-kt} = 1 - \alpha$.

Логарифмируем это выражение и находим время:

$$\ln(e^{-kt}) = \ln(1 - \alpha), \quad -kt = \ln(1 - \alpha), \quad t = -\frac{\ln(1 - \alpha)}{k}.$$

Константу скорости реакции находим из уравнения для периода полупревращения

реакции первого порядка: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$, $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$.

Подставляем выражение для k в уравнение для времени t и получаем окончательное

уравнение: $t = -\frac{t_{1/2} \cdot \ln(1 - \alpha)}{\ln 2}$. Проводим вычисления:

$$t = -\frac{40 \cdot \ln(1 - 0,9)}{\ln 2} = -\frac{40 \cdot \ln 0,1}{\ln 2} = -\frac{40 \cdot (-2,3)}{0,693} = 132,76 \text{ мин.}$$

Пример 2. Для элементарной реакции $A + B = D + F$ при начальных концентрациях реагентов $C_{A0} = C_{B0} = 0,6$ моль/л через 20 мин. после начала реакции концентрация вещества А уменьшилась до значения $C_{A1} = 0,4$ моль/л. Определите концентрацию вещества А через 60 мин. после начала реакции.

Решение. Поскольку данная реакция элементарная, то это реакция второго порядка.

При равных начальных концентрациях реагентов для реакции второго порядка решение дифференциального уравнения

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^2$$

приводит к следующему результату:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k \cdot t.$$

Выразим из этого уравнения константу скорости и текущую концентрацию

$$k = \frac{1}{t} \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} \cdot C_A}; \quad C_A = \frac{C_{A0}}{1 + C_{A0} \cdot k \cdot t}.$$

Вычислим константу скорости по заданным условиям:

$$k = \frac{1}{20} \frac{0,6 - 0,4}{0,6 \cdot 0,4} = 0,0417 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин.}}$$

Далее вычисляем концентрацию вещества А через 60 мин. после начала реакции:

$$C_{A2} = \frac{0,6}{1 + 0,6 \cdot 0,0417 \cdot 60} = 0,24 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Пример 3. Скорость образования NO в реакции: $\text{NOBr}_{(г)} \rightarrow \text{NO}_{(г)} + 1/2 \text{Br}_2_{(г)}$ равна $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л.с. Определите скорость реакции, скорость расходования NOBr и скорость образования Br₂.

Решение. Из уравнения следует, что из 1-ого моль NOBr₂ образуется 1 моль NO и 1/2 моль Br₂, тогда скорость реакции можно выразить через изменение концентрации любого компонента:

$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{1,6 \cdot 10^{-4}}{2} = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$$

Скорость расходования NOBr равна скорости образования NO с обратным знаком, а скорость образования Br₂ в 2 раза меньше скорости образования NO:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NO}]}{dt} &= \frac{1}{2} \cdot 1,6 \cdot 10^{-4} = 0,8 \cdot 10^{-4} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}) \\ -\frac{d[\text{NOBr}]}{dt} &= \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -1,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}) \\ \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} &= \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = 0,8 \cdot 10^{-4} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}) \end{aligned}$$

Пример 4.

В реакции $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$ начальные концентрации веществ А и В равны соответственно 2,0 моль/л и 3,0 моль/л. Скорость реакции равна $r = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/(л .с) при $[\text{A}] = 1,5$ моль/л. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при $[\text{B}] = 1,5$ моль/л.

Решение. Согласно закону действующих масс скорость реакции равна:

$r = k[\text{A}][\text{B}]$. К моменту времени, когда $[\text{A}] = 1,5$ моль/л, прореагировало по 0,5 моль/л веществ А и В, поэтому $[\text{B}] = 3 - 0,5 = 2,5$ моль/л.

Константа скорости равна: $k = r / ([\text{A}][\text{B}]) = 1,2 \cdot 10^{-3} / (1,5 \cdot 2,5) = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ л} / (\text{моль} \cdot \text{с})$.

К моменту времени, когда $[\text{B}] = 1,5$ моль/л, прореагировало по 1,5 моль/л веществ А и В, поэтому $[\text{A}] = 2 - 1,5 = 0,5$ моль/л. Скорость реакции равна:

$$r = k [\text{A}] [\text{B}] = 3,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5 \cdot 1,5 = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

Пример 5. Энергия активации первой реакции E_1 в 3 раза больше энергии активации второй реакции E_2 . При нагревании от температуры $T_1 = 400\text{K}$ до $T_2 = 500\text{K}$ константа скорости первой реакции увеличилась в 7 раз. Во сколько раз увеличилась константа скорости второй реакции при нагревании в этом же температурном интервале?

Решение. $E_1 / E_2 = 3$. Из уравнения Аррениуса $k = k_0 e^{-E/RT}$ для первой реакции для двух различных температур справедливо соотношение

$$\ln k_2 / k_1 = \frac{E_1(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} = \ln 7$$

Из этого соотношения можно выразить $E_1 = \frac{RT_1 T_2 \ln 7}{T_2 - T_1}$

Аналогично из уравнения Аррениуса для второй реакции

$$\ln k_2^1 / k_1^1 = \frac{E_2(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}.$$

По условию задачи $E_2 = E_1 / 3$ и, следовательно

$$\ln \frac{k_2^1}{k_1^1} = \frac{\ln 7 \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1 \cdot (T_2 - T_1)}{(T_2 - T_1) \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1 \cdot 3} = \frac{\ln 7}{3}; \quad 3 \ln \frac{k_2^1}{k_1^1} = \ln 7$$

и $\frac{k_2^1}{k_1^1} = 7^{\frac{1}{3}} = 1,91$

Термодинамические свойства веществ

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/МОЛЬ	S^0_{298} , Дж/ (МОЛЬ.К)	$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/МОЛЬ	Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, Дж/МОЛЬ	S^0_{298} , Дж/(МОЛЬ.К)	$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/МОЛЬ
Al _(к)	0,0	28,3	0,0	N _(г)	473	153	456
Al ₂ O _{3(к)}	-1675	57	-1582	N _{2(г)}	0,0	192	0,0
As _(к)	0,0	36	0,0	N ₂ O _(г)	82	220	104
As ₂ O _{3(к)}	-666	117	-588	NO _(г)	91	211	87
As ₂ O _{5(к)}	-925	105	-782	NO _{2(г)}	33	240	51
AsF _{3(г)}	-921	289	-906	N ₂ O _{4(г)}	9	304	98
AsF _{5(г)}	-1238	353	-1181	NH _{3(г)}	-46	192	-16
Ar _(г)	0,0	150,8	0,0	NH ₄ Cl _(к)	-315	95	-203
Ag _(к)	0,0	43	0,0	Ne _(г)	0,0	146	0,0
Au _(к)	0,0	48	0,0	Ni _(к)	0,0	30	0,0
Be _(к)	0,0	10	0,0	NiO _(к)	-240	38	-212
C _(графит)	0,0	5,74	0,0	Ni(OH) _{2(к)}	-544	80	-459
CO _(г)	-110	197	-137	O _(г)	249	161	232
CO _{2(г)}	-393	214	-395	O _{2(г)}	0,0	205	0,0
CS _{2(ж)}	88	151	64	PCl _{5(г)}	-375	364	-305
COF _{2(г)}	-635	258	-619	Pb _(к)	0,0	65	0,0
CaO _(к)	-635	40	-604	PbO _(к)	-217	69	-183
Ca(OH) _{2(к)}	-985	83	-897	PbO _{2(к)}	-277	72	-218
CaCO _{3(к)}	-1207	92	-1128	PbS _(к)	-101	91	-99
Co _(к)	0,0	30	0,0	Pt _(к)	0,0	42	0,0
Cu _(к)	0,0	33	0,0	Rh _(к)	0,0	29	0,0
Cr _(к)	0,0	24	0,0	S _(к)	0,0	32	0,0
CuCl _(к)	-136	87	-119	S _{2(г)}	128	228	79
CrCl _{2(к)}	-393	115	-356	SO _{2(г)}	-297	248	-300
CrCl _{3(к)}	-516	123	-446	SO ₂ Cl _{2(г)}	-364	312	-320
CrF _{2(к)}	-754	84	-711	SO _{3(г)}	-396	257	-371
Ce ₂ O _{3(к)}	-1801	143	-1708	Si _(к)	0,0	19	0,0
Cl _(г)	122	165	106	SiO _{2(к)}	-859	42	-805
Cl _{2(г)}	0,0	223	0,0	Sn _(к)	0,0	52	0,0
Cl ₂ F _{6(г)}	-326	562	-246	Sb _(к)	0,0	46	0,0
Fe _(к)	0,0	27	0,0	W _(к)	0,0	33	0,0
FeO _(к)	-264	59	-251	WO _{3(г)}	-293	287	-277
Fe ₂ O _{3(к)}	-824	87	-742	WO _{3(к)}	-843	76	-764
Fe ₃ O _{4(к)}	-1117	151	-1012	Zn _(к)	0,0	42	0,0
F _(г)	79	159	62	ZrCl _{2(г)}	-326	308	-340
F _{2(г)}	0,0	203	0,0	CH _{4(г)}	-75	186	-51
Ge _(к)	0,0	42	0,0	C ₂ H _{2(г)}	309	244	297
GeO _{2(к)}	-580	40	-522	C ₂ H _{4(г)}	55	232	68
GeCl _{4(г)}	-495	348	-457	C ₂ H _{6(г)}	-85	230	-
H _(г)	218	115	203	C ₂ H ₆ O _(г)	-277	161	-
H _{2(г)}	0,0	131	0,0	C ₃ H _{6(г)}	20	227	-
H ₂ O _(ж)	-286	70	-238	C ₃ H _{8(г)}	-104	270	-
H ₂ O _(г)	-242	189	-228	C ₄ H _{8(г)}	1,7	307,4	-
HCl _(г)	-92	187	-951	CH ₂ O _(г)	-116	219	-
H ₂ S _(г)	-21	206	-34	C ₆ H ₅ NO _{2(ж)}	16	224	-
HF _(г)	-271	174	-273	C ₅ H ₅ N _(ж)	100	178	-
Hg ₂ Br _{2(к)}	-207	218	-181	CH ₄ N ₂ O _(к)	-333	105	-
He _(г)	0,0	126	0,0	C ₁₀ H _{8(к)}	78	167	-
Ir _(к)	0,0	35	0,0	CH ₄ O _(ж)	-239	127	-
Ir ₂ S _{3(к)}	-245	97	-224	C ₃ H ₆ O _(г)	-218	295	-

Kr _(г)	0,0	164	0,0	C ₄ H _{10(г)}	-126	310	-
Mn _(к)	0,0	32	0,0	CH ₃ COOH _(жк)	-484	160	-
MnO _(к)	-385	60	-363	C ₂ H ₅ OH _(жк)	-277	161	-
MnO _{2(к)}	-520	53	-465	C ₆ H _{6(г)}	83	269	-
MgO _(к)	-601	27	-569	C ₆ H _{12(г)}	-42	403	-
Mg(OH) _{2(к)}	-925	63	-834	HCOOH _(г)	-377	252	-
Mo _(к)	0,0	29	0,0	COCl _{2(г)}	-220	28	-
MoO _{2(к)}	-585	46	-534	CCl _{4(г)}	-103	310	-
Mo ₂ C _(к)	18	82	12	CH ₃ Cl _(г)	-82	233	-

Рекомендуемая литература

1. Ермолаева В.И., Романко О.И., Смирнов А.Д., Батюк В.А. Методические указания к выполнению домашнего задания по базовому курсу химии. Ч.1.- М.: Изд. МГТУ, 2001.
2. Ермолаева В.И., Романко О.И., Смирнов А.Д., Батюк В.А. Методические указания к выполнению домашнего задания по базовому курсу химии. Ч.2.- М.: Изд. МГТУ, 2001.
3. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Задачи по неорганической химии.- М.: Высш. шк., 1990.
4. Любимова Н.Б. Вопросы и задачи по общей и неорганической химии.- М.: Высш. шк., 1990.
5. Романцева А.М., Лещинская З.Л., Суханова В.А.- Сборник задач и упражнений по общей химии.- М.: Высш. шк., 1991.
6. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии.- Л.: Химия. 1984.
7. Лидин Р.А. Справочник по общей и неорганической химии.- М.: Просвещение., 1997.
8. Горбунов А.И., Гуров А.А., Филиппов Г.Г., Шаповал В.Н. Теоретические основы общей химии. - М.: Изд. МГТУ, 2001.

Оглавление

Введение

1. Строение вещества

1.1. Атом

1.2. Молекула

1.3. Кристалл

2. Окислительно-восстановительные реакции

3. Химическая термодинамика

3.1. Первый закон термодинамики

3.2. Второй закон термодинамики

4. Химическая кинетика

Примеры решения задач

Список рекомендуемой литературы