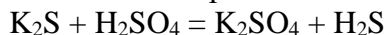


**Задача 1.** 15 г сульфида калия реагирует с 15 г серной кислоты, при этом образуется сероводород (г).

- 1) Напишите уравнение реакции, подберите стехиометрические коэффициенты.
- 2) Определите объем образовавшегося продукта с учетом выхода продукта (85%).

**Решение.** Запишем уравнение реакции и подберем стехиометрические коэффициенты:



Определим количество вещества сульфида калия и серной кислоты, взятых для реакции:

$$v(\text{K}_2\text{S}) = m(\text{K}_2\text{S})/M(\text{K}_2\text{S}) = 15/110 = 0,14 \text{ моль,}$$

где  $M(\text{K}_2\text{S}) = 110 \text{ г/моль}$  – молярная масса сульфида калия;

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{H}_2\text{SO}_4)/M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 15/98 = 0,15 \text{ моль,}$$

где  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$  – молярная масса серной кислоты.

По уравнению реакции вещества реагируют в соотношении 1:1, следовательно серная кислота взята в избытке. Поэтому расчет количества образовавшегося продукта ведем по сульфиду калия, взятого в недостатке:

$$V(\text{H}_2\text{S}) = [m(\text{K}_2\text{S}) \cdot V_m] / M(\text{K}_2\text{S}) = 10 \cdot 22,4 / 110 = 2,04 \text{ л,}$$

где  $V_m = 22,4 \text{ л/моль}$  – молярный объем.

Так как выход продукта 85%, найдем реальное количество продукта:

$$V(\text{H}_2\text{S}) = 2,04 \cdot 0,85 = 1,73 \text{ л.}$$

Ответ:  $V(\text{H}_2\text{S}) = 1,73 \text{ л.}$

**Задача 2.** Для реакции  $2\text{PbO}_{(к)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{PbO}_{2(к)}$  выполните следующие задания:

- 1) рассчитайте стандартную энтальпию и стандартную энтропию химической реакции;
- 2) определите, в каком направлении (прямом или обратном) будет протекать реакции при 298 К и температуре 200°C, если все ее участники находятся в стандартном состоянии. Зависимостью  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta S_{298}^\circ$  реакции от температуры пренебречь;

3) рассчитайте температуру  $T_p$ , при которой равновероятны оба направления реакции. Укажите диапазон температур, в котором возможно протекание реакции в прямом направлении.

**Решение.**

Выпишем из таблицы стандартных термодинамических величин значения  $\Delta H_{298}^\circ$ ,  $S_{298}^\circ$  и  $\Delta G_{298}^\circ$  для веществ, участвующих в реакции:

	$2\text{PbO}_{(к)}$	+	$\text{O}_{2(г)}$	$\rightleftharpoons$	$2\text{PbO}_{2(к)}$
$\Delta H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-219,3		0		-276,6
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль·К)	66,1		205,0		74,9
$\Delta G_{298}^\circ$ , кДж/моль	-189,1		0		-218,3

1) По закону Гесса:

$$\Delta H_{298}^\circ = 2 \text{ моль} \cdot \Delta H_{298}^\circ(\text{PbO}_2) - 1 \text{ моль} \cdot \Delta H_{298}^\circ(\text{O}_{2(г)}) - 2 \text{ моль} \cdot \Delta H_{298}^\circ(\text{PbO}_{(к)})$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 2 \text{ моль} \cdot (-276,6) - 1 \text{ моль} \cdot 0 - 2 \text{ моль} \cdot (-219,3) = -114,6 \text{ кДж} - \text{реакция}$$

экзотермическая, идет с выделением тепла.  $S_{298}^\circ$

$$\Delta S_{298}^\circ = 2 \text{ моль} \cdot S_{298}^\circ(\text{PbO}_2) - 1 \text{ моль} \cdot S_{298}^\circ(\text{O}_{2(г)}) - 2 \text{ моль} \cdot S_{298}^\circ(\text{PbO}_{(к)})$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 2 \text{ моль} \cdot 74,9 - 1 \text{ моль} \cdot 205,0 - 2 \text{ моль} \cdot 66,1 = -187,4 \text{ Дж/К} - \text{реакция идет с уменьшением}$$

энтропии.  $\Delta G_{298}^\circ$

2)  $\Delta G_{298}^\circ = 2 \text{ моль} \cdot \Delta G_{298}^\circ(\text{PbO}_2) - 1 \text{ моль} \cdot \Delta G_{298}^\circ(\text{O}_{2(г)}) - 2 \text{ моль} \cdot \Delta G_{298}^\circ(\text{PbO}_{(к)})$

$$\Delta G_{298}^\circ = 2 \text{ моль} \cdot (-218,3) - 1 \text{ моль} \cdot 0 - 2 \text{ моль} \cdot (-189,1) = -58,4 \text{ кДж} - \text{так как стандартная энергия}$$

Гиббса реакции уменьшается, данная реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении при  $T = 298 \text{ К}$ .

Зависимость энергии Гиббса от температуры:  $\Delta G_T = \Delta H - T \cdot \Delta S$ .  $T = 273 + t = 273 + 200 = 473$  К. При этой температуре  $\Delta G_{473}^{\circ} = -114600 - 473 \cdot (-187,4) = -25959,8$  Дж. Так как  $\Delta G_{473}^{\circ} < 0$ , при данной температуре реакция протекает в прямом направлении.

3) Если система находится в состоянии термодинамического равновесия,  $\Delta G_T = 0$ .

Тогда температура, при которой равновероятны оба направления реакции:

$$T_p = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-114,6 \cdot 1000}{-58,4} = 1962 \text{ К.}$$

Данная реакция протекает самопроизвольно при температурах  $T < 1962$  К.

**Задача 3.** Для гетерогенной химической реакции  $\text{MgO}_{(к)} + \text{CO}_{(г)} \rightleftharpoons \text{MgCO}_{3(к)}$ :

1) запишите кинетическое уравнение для прямой и обратной реакций;

2) определите, как изменится скорость данной химической реакции при повышении давления в системе в 3 раза;

3) напишите выражение константы  $K_c$  и  $K_p$  гетерогенного химического равновесия для приведенной гетерогенной химической реакции;

4) В какую сторону сместится равновесие в изучаемой системе, если общее давление в системе уменьшится?

**Решение.** 1) Кинетическое уравнение включает концентрации газообразных веществ и веществ в растворенном состоянии и не включает концентрации твердых и жидких фаз:

$$v = \vec{k} \cdot C(\text{CO})$$

или, если заменить концентрацию газообразного вещества его парциальным давлением,

$$v = \vec{k} \cdot P(\text{CO}),$$

где  $\vec{k}$  – константа скорости прямой реакции,  $C(\text{CO})$  – концентрация оксида углерода,  $P(\text{CO})$  – парциальное давление оксида углерода.

Для обратной реакции:  $v = \vec{k}$ , где  $\vec{k}$  – константа скорости обратной реакции.

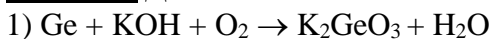
2) Так как скорость данной реакции прямо пропорциональна концентрации (или парциальному давлению) оксида углерода, при повышении давления в системе в 3 раза скорость увеличится в 3 раза.

3) В выражение константы  $K_c$  включают концентрации газообразных веществ и веществ в растворенном состоянии и не включают концентрации твердых и жидких фаз. Константа  $K_p$  включает только парциальные давления газообразных веществ:

$$K_c = \frac{1}{C_{\text{CO}}}; \quad K_p = \frac{1}{P_{\text{CO}}}.$$

4) При уменьшении давления в системе равновесие смещается в сторону увеличения объема системы, т.е. в сторону протекания обратной реакции.

**Задача 4.** Для окислительно-восстановительных реакций

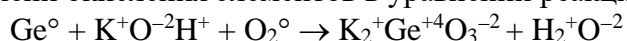


а) укажите окислитель и восстановитель, какое вещество окисляется, а какое — восстанавливается;

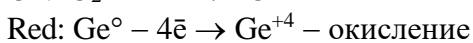
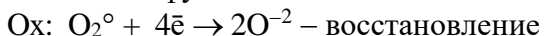
б) составьте электронные уравнения и на основании их расставьте коэффициенты в уравнениях реакций;

3) при наличии табличных данных определите возможность самопроизвольного протекания реакций в прямом направлении.

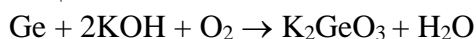
**Решение:** 1) Укажем степени окисления элементов в уравнении реакции:



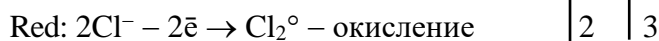
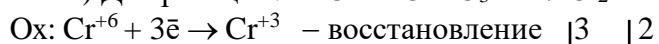
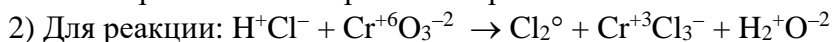
Элемент, у которого степень окисления понижается, восстанавливается и выполняет функцию окислителя. Элемент, у которого степень окисления повышается, окисляется и выполняет функцию восстановителя:



Коэффициенты в уравнении реакции:



Окислительно-восстановительная реакция протекает самопроизвольно, если  $\varphi_{\text{ox}}^{\circ} > \varphi_{\text{Red}}^{\circ}$  или электродвижущая сила  $E^{\circ} = \varphi_{\text{ox}}^{\circ} - \varphi_{\text{Red}}^{\circ} > 0$ .  $\varphi_{\text{ox}}^{\circ} = +0,41$  В,  $\varphi_{\text{Red}}^{\circ} = -0,13$  В. Данная реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении.



Расставим коэффициенты в уравнении реакции:



**Задача 5.** Для данного гальванического элемента:  $\text{Co} \mid \text{CoSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$   
 1 М    0,01 М

1) определите анод и катод;

2) напишите уравнения анодного и катодного процессов, суммарные ионно-молекулярные и молекулярные уравнения этих процессов, протекающих в гальваническом элементе;

3) укажите изменения значений равновесных электродных потенциалов анодного и катодного процессов при прохождении тока. Объясните причину такого изменения;

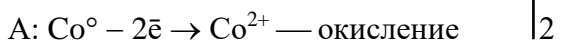
4) рассчитайте электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента при указанных молярных концентрациях растворов соответствующих солей.

**Решение.** 1) Электродные потенциалы кобальтового и медного электродов в стандартных условиях  $\varphi_{\text{Co}^{+2}/\text{Co}}^{\circ} = -0,277$  В,  $\varphi_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,34$  В. В стандартных условиях медный электрод с более высоким потенциалом будет катодом, а кобальтовый, с более низким потенциалом — анодом.

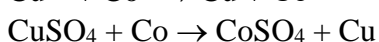
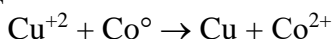
По уравнению Нернста рассчитаем ОБ-потенциал медного электрода при концентрации раствора  $\text{CuSO}_4$ , равной 0,01М:

$$\varphi_{\text{K}} = \varphi_{\text{K}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Cu}^{2+}] = +0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = +0,28 \text{ В.}$$

2) Опишем электродные процессы:



Суммарное уравнение токообразующей реакции в ионно-молекулярном и молекулярном виде:



3) Изменение электродного потенциала при протекании тока через электрод называется поляризацией электрода. В данном случае имеет место концентрационная поляризация: уменьшение концентрации ионов в прикатодном пространстве и ее увеличение в прианодном пространстве приводит к уменьшению ЭДС источника тока.

4)  $E = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}}$ .

Тогда  $E = 0,28 - (-0,277) = +0,003$  В.

**Задача 6.** 1. Рассчитать концентрацию раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ : а) процентную, б) молярную, в) моляльную, г) нормальную д) мольную долю растворителя и растворенного вещества. Плотность раствора принять равной 1,1 г/мл. Из данных таблицы масса воды  $m_1 = 350$  г, масса соли  $m_2 = 60$  г. Степень диссоциации соли  $\alpha_{\text{дис}} = 0,85$ .

2. Написать уравнение гидролиза соли. Рассчитать рН раствора соли, учитывая, что гидролиз протекает в основном по первой стадии. Определить степень гидролиза  $\alpha_{\text{г}}$ .

3. Вычислить температуры кипения и замерзания раствора соли (для воды  $K_3=0,52$ ,  $K_{\text{к}}=1,86$ )

**Решение.** 1) Рассчитаем концентрации раствора соли:

$$\text{а) } C\% = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot 100\% = \frac{60}{350 + 60} \cdot 100\% = 15\%$$

б) Определим объем раствора, число моль соли и растворителя:

$$\text{Объем раствора } V = \frac{m}{\rho} = \frac{350 + 60}{1,1} = 373 \text{ мл} = 0,373 \text{ л. Число моль } \nu_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{350}{18} = 19,4 \text{ моль,}$$

$$\nu_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{60}{78} = 0,77 \text{ моль.}$$

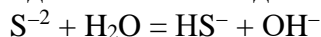
$$\text{Тогда молярная концентрация } C_M = \frac{\nu_2}{V} = \frac{0,77}{0,373} = 2,06 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

$$\text{в) моляльная концентрация } C_m = \frac{\nu_2}{m_1} = \frac{0,77}{0,35} = 3,08 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$$

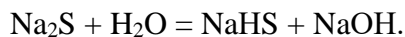
$$\text{г) нормальная концентрация } C_H = \frac{\nu_{2\text{эkv}}}{V} = \frac{2 \cdot 0,77}{0,373} = 4,12 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

$$\text{д) } X_1 = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{19,4}{19,4 + 0,77} = 0,96; \quad X_2 = 1 - X_1 = 1 - 0,96 = 0,04.$$

2) Уравнение гидролиза по первой стадии в ионном виде:



в молекулярном виде:



По определению  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ .

Сначала найдем концентрацию ионов  $\text{OH}^-$ :

$$C_{\text{OH}^-} = C_M \cdot \alpha_{\text{г}} \cdot \nu,$$

где по уравнению гидролиза  $\nu = 1$ .

Степень гидролиза

$$\alpha_{\text{г}} = \sqrt{\frac{K_{\text{г}}}{C_M}},$$

$$\text{где константа гидролиза } K_{\text{г}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{S})} = \frac{10^{-14}}{5,7 \cdot 10^{-8}} = 1,75 \cdot 10^{-7}.$$

Тогда

$$\alpha_{\text{г}} = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-7}}{2,06}} = 2,9 \cdot 10^{-4}; \quad C_{\text{OH}^-} = 2,06 \cdot 2,9 \cdot 10^{-4} = 6,0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}; \quad C_{\text{H}^+} = \frac{10^{-14}}{6,0 \cdot 10^{-4}} = 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ МОЛЬ/Л.}$$

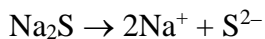
Тогда  $\text{pH} = -\lg(1,7 \cdot 10^{-11}) = 10,7$ . Так как  $\text{pH} > 7$ , среда щелочная.

3) По законам Рауля температуры кипения и замерзания водного раствора электролита:

$$t_{\text{к}}' = t_{\text{к}} + \Delta t_{\text{к}} = 100^\circ\text{C} + i \cdot K_3 \cdot C_m, \quad t_{\text{з}}' = t_{\text{з}} - \Delta t_{\text{з}} = 0 - i \cdot K_{\text{к}} \cdot C_m,$$

где  $i$  – изотонический коэффициент.

Так как соль  $\text{Na}_2\text{S}$  диссоциирует, согласно уравнению диссоциации, с образованием трех ионов из каждой молекулы соли:



$$i = 1 + \alpha_{\text{дис}}(n - 1) = 1 + 0,85(3 - 1) = 2,7.$$

$$\text{Тогда: } t_{\text{к}}' = 100^\circ\text{C} + 2,7 \cdot 0,52 \cdot 3,08 = 100^\circ\text{C} + 4,32 = 104,32^\circ\text{C}; \quad t_{\text{з}}' = 0 - 2,7 \cdot 1,86 \cdot 3,08 = -15,5^\circ\text{C}.$$