

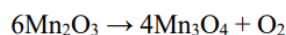
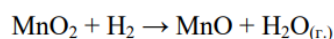
Задача 9-5

Оксиды марганца

Среди встречающихся в природе оксидов марганца и их производные назовём манганозит (MnO), биксбиит (Mn_2O_3), гаусманит (Mn_3O_4) и манганит ($\text{MnO}(\text{OH})$). При нагревании они легко превращаются друг в друга за счет разложения, окисления или восстановления. Термохимические данные о подобных реакциях в расчете на 1 моль $\text{MnO}(\text{OH})$, приведены в таблице ниже.

Процесс	Энтальпия процесса ($\Delta_r H$)
восстановление $\text{MnO}(\text{OH})$ до MnO водородом (образуется газообразная вода)	-31,4 кДж/моль
окисление $\text{MnO}(\text{OH})$ до MnO_2 кислородом	-41,3 кДж/моль
термическое разложение $\text{MnO}(\text{OH})$ с образованием Mn_2O_3	-1 кДж/моль
термическое разложение $\text{MnO}(\text{OH})$ с образованием Mn_3O_4	+16,2 кДж/моль

1. Рассчитайте энтальпии следующих реакций, используя данные таблицы и энтальпию образования $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ (-241,8 кДж/моль).



2. Многие оксиды марганца проявляют окислительные свойства. Проиллюстрируйте это уравнениями реакций растворения гаусманита в горячей концентрированной соляной кислоте и биксбиита – в горячей концентрированной серной кислоте.

Свойства наночастиц довольно сильно отличаются от свойств обычных образцов веществ. Наночастицы имеют большую общую поверхность, поэтому в энтальпии реакций вносит вклад поверхностная энергия, равная энергии, необходимой для образования единицы площади такой поверхности. Например, поверхностная энергия MnO_2 равна 2,05 Дж/м². Значит, у порции наночастиц с общей поверхностью 100 м² энтальпия отличается от энтальпии такого же по массе обычного образца MnO_2 на 205 Дж.

3. При растворении 2,288 г наночастиц Mn_3O_4 в соляной кислоте выделилось на 255 Дж меньше теплоты, чем при растворении такой же массы твёрдого Mn_3O_4 , не подвергавшегося измельчению. Поверхностная энергия Mn_3O_4 равна 1,62 Дж/м². Рассчитайте радиус использованных наночастиц, считая их одинаковыми по размеру и сферическими.

4. Чему равен радиус наночастиц марганца, при сжигании которых на воздухе образуются наночастицы MnO_2 радиусом 7 нм? Считайте, что число атомов марганца в наночастице не изменяется в ходе реакции.

Полезная информация:

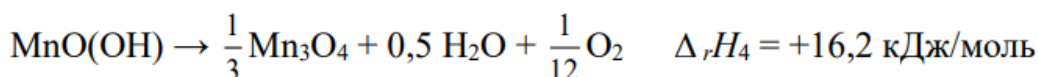
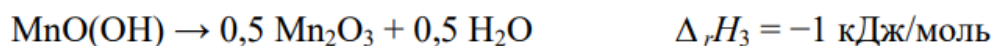
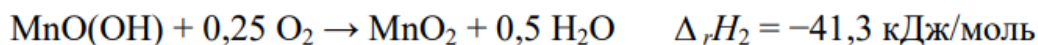
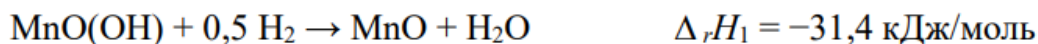
Объём V шара и площадь S его поверхности связаны с радиусом r :

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad S = 4 \pi r^2$$

$$\rho(\text{Mn}_3\text{O}_4) = 4,84 \text{ г/см}^3, \rho(\text{MnO}_2) = 5,06 \text{ г/см}^3, \rho(\text{Mn}) = 7,81 \text{ г/см}^3.$$

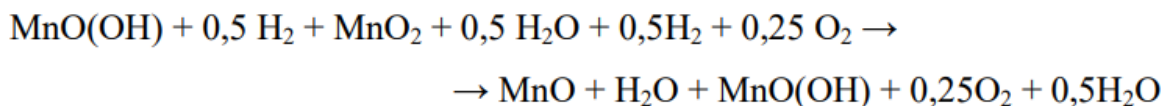
Решение задачи 9-5 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Запишем уравнения реакций с известными энтальпиями, не забыв зафиксировать коэффициент перед MnO(OH) равным 1 (так как данные таблицы соответствуют 1 моль манганита).



Также известна энтальпия образования воды: $\text{H}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, $\Delta_r H_5 = -241,8 \text{ кДж/моль}$.

Реакция $\text{MnO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ получается сложением первой реакции, обратной второй реакции и половины реакции образования воды:



После сокращений получим нужную реакцию, это значит, что неизвестная энтальпия

$$\Delta_r H_I = \Delta_r H_1 - \Delta_r H_2 + 0,5 \Delta_r H_5 = -111,0 \text{ кДж/моль}.$$

Аналогично, реакцию $6\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$ получим сложением 12 четвертых реакций и 12 обратных третьих реакций, то есть

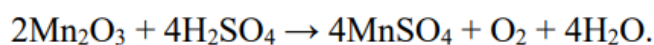
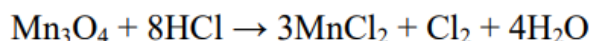
$$\Delta_r H_{II} = 12 \Delta_r H_4 - 12 \Delta_r H_3 = 206,4 \text{ кДж/моль}.$$

А реакцию $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ – как сумму первой реакции, двух третьих реакций, трёх обратных четвертых реакций и (поскольку на этой стадии остаётся кислород, водород и вода) половины реакции, обратной реакции образования воды. Поэтому

$$\Delta_r H_{III} = \Delta_r H_1 + 2 \Delta_r H_3 - 3 \Delta_r H_4 - 0,5 \Delta_r H_5 = +38,9 \text{ кДж/моль}.$$

2. Стабильная степень окисления марганца в кислой среде - +2.

Уравнения реакций:



3. Разница в 255 Дж соответствует поверхностной энергии.

Площадь поверхности образца гаусманита:

$$S = \frac{255 \text{ Дж}}{1.62 \text{ Дж/м}^2} = 157.4 \text{ м}^2.$$

Общий объём наночастиц гаусманита:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{2.288}{4.84} = 0.4727 \text{ см}^3 = 4.727 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3.$$

Если порция состоит из N наночастиц, то

$$V = N \frac{4}{3} \pi r^3, \quad S = N 4 \pi r^2,$$

$$\frac{V}{S} = \frac{N \frac{4}{3} \pi r^3}{4 N \pi r^2} = \frac{r}{3}$$

$$r = \frac{3V}{S} = \frac{3 \cdot 4.727 \cdot 10^{-7}}{157.4} = 9.0 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 9.0 \text{ нм}.$$

4. Рассчитаем объём, массу и количество вещества для одной наночастицы MnO_2 .

$$V_{\text{MnO}_2} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3.14 \cdot (7 \cdot 10^{-9})^3 = 1.436 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3 = 1.436 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$$

$$m_{\text{MnO}_2} = V_{\text{MnO}_2} \rho_{\text{MnO}_2} = 1.436 \cdot 10^{-18} \cdot 5.06 = 7.266 \cdot 10^{-18} \text{ г}$$

$$n_{\text{MnO}_2} = \frac{m_{\text{MnO}_2}}{M_{\text{MnO}_2}} = \frac{7.266 \cdot 10^{-18}}{86.94} = 8.357 \cdot 10^{-20} \text{ моль}$$

Количество металлического марганца в наночастице, согласно условию, такое же.

$$n_{\text{Mn}} = 8.357 \cdot 10^{-20} \text{ моль}$$

$$m_{\text{Mn}} = n_{\text{Mn}} M_{\text{Mn}} = 8.357 \cdot 10^{-20} \cdot 54.94 = 4.592 \cdot 10^{-18} \text{ г}$$

$$V_{\text{Mn}} = \frac{m_{\text{Mn}}}{\rho_{\text{Mn}}} = \frac{4.592 \cdot 10^{-18}}{7.81} = 5.879 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3 = 5.879 \cdot 10^{-25} \text{ м}^3 = \frac{4}{3} \pi r_{\text{Mn}}^3$$

$$r_{\text{Mn}} = \sqrt[3]{\frac{3V_{\text{Mn}}}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 5.879 \cdot 10^{-25}}{4 \cdot 3.14}} = 5.20 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 5.20 \text{ нм}$$

Более коротким расчёт становится, если все преобразования вести исходя

из равенства количества марганца и диоксида марганца, не проделывая промежуточные расчёты.

$$n_{\text{Mn}} = n_{\text{MnO}_2}, \Rightarrow \frac{m_{\text{MnO}_2}}{M_{\text{MnO}_2}} = \frac{m_{\text{Mn}}}{M_{\text{Mn}}}, \Rightarrow \frac{V_{\text{MnO}_2} \rho_{\text{MnO}_2}}{M_{\text{MnO}_2}} = \frac{V_{\text{Mn}} \rho_{\text{Mn}}}{M_{\text{Mn}}}$$

$$\frac{4\pi r_{\text{MnO}_2}^3 \rho_{\text{MnO}_2}}{3M_{\text{MnO}_2}} = \frac{4\pi r_{\text{Mn}}^3 \rho_{\text{Mn}}}{3M_{\text{Mn}}}$$

$$\frac{r_{\text{MnO}_2}^3 \rho_{\text{MnO}_2}}{M_{\text{MnO}_2}} = \frac{r_{\text{Mn}}^3 \rho_{\text{Mn}}}{M_{\text{Mn}}}$$

$$r_{\text{Mn}}^3 = \frac{\rho_{\text{MnO}_2} M_{\text{Mn}}}{\rho_{\text{Mn}} M_{\text{MnO}_2}} r_{\text{MnO}_2}^3, \Rightarrow r_{\text{Mn}} = r_{\text{MnO}_2} \sqrt[3]{\frac{\rho_{\text{MnO}_2} M_{\text{Mn}}}{\rho_{\text{Mn}} M_{\text{MnO}_2}}} = 7 \cdot \sqrt[3]{\frac{5.06 \cdot 54.94}{7.81 \cdot 86.94}} = 5.20 \text{ нм}$$

Полным баллом оценивается любой верный способ решения.

Система оценивания:

1.	Расчёт энтальпий трёх реакций – по 3 балла	9 баллов
2.	Уравнения реакций – по 1 баллу	2 балла
3.	Расчёт площади поверхности, объёма и радиуса частицы – по 1,5 балла <i>при отсутствии явно рассчитанных промежуточных значений и верном способе решения и верном ответе – полные 4,5 балла</i>	4,5 балла
4.	Расчёт количества вещества в наночастице <i>или</i> верное выражение для количества вещества через радиусы наночастиц марганца и оксида – 1,5 балла Расчёт объёма наночастицы марганца <i>или</i> верное алгебраическое конечное выражение для радиуса наночастицы – 1,5 балла Верный ответ – 1,5 балла	4,5 балла
ИТОГО:		20 баллов