

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
АКАДЕМИЯ СЕРВИСА И ЭКОНОМИКИ**

Химия

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ, ПРОГРАММА,
РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ**

**ДЛЯ СТУДЕНТОВ ЗАОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ
ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ**

Санкт-Петербург
2004

Химия. Методические указания, программа, решение типовых задач и контрольные задания для студентов заочного отделения инженерно-экономических специальностей. – СПб.: Изд-во СПбГАСЭ, 2004. – 87 с.

Под редакцией И.Л. Шиманович

Ó Санкт-Петербургская государственная академия сервиса и экономики
2004 г.

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Наука стала производительной силой нашего общества. Без применения достижений науки, и в частности химии, невозможно развитие современной промышленности и социалистического сельского хозяйства. Химия, являясь одной из фундаментальных естественнонаучных дисциплин, изучает материальный мир, законы его развития, химическую форму движения материи. В процессе изучения химии формируется диалектико-материалистическое мировоззрение, вырабатывается научный взгляд на мир в целом. Знание химии необходимо для плодотворной творческой деятельности инженера любой специальности. Изучение химии позволяет получить современное научное представление о материи и формах ее движения, о веществе как одном из видов движущейся материи, о механизме превращения химических соединений, о свойствах технических материалов и применении химических процессов в современной технике. Необходимо прочно усвоить основные законы и теории химии, овладеть техникой химических расчетов, выработать навыки самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщения наблюдаемых фактов, уяснить значение решений Коммунистической партии и Советского правительства по вопросам развития химии и химизации народного хозяйства. Знание химии необходимо для успешного последующего изучения общенаучных и специальных дисциплин.

Основной вид учебных занятий студентов-заочников – самостоятельная работа над учебным материалом. В курсе химии она складывается из следующих элементов: изучение дисциплины по учебникам и учебным пособиям; выполнение контрольных заданий; выполнение лабораторного практикума; индивидуальные консультации (очные и письменные); посещение лекций; сдача зачета по лабораторному практикуму; сдача экзамена по всему курсу.

РАБОТА С КНИГОЙ. Изучать курс рекомендуется по темам, предварительно ознакомившись с содержанием каждой из них по программе. (Расположение материала курса в программе не всегда совпадает с расположением его в учебнике.) При первом чтении не задерживайтесь на математических выводах, составлении уравнений реакций: старайтесь получить общее представление об излагаемых вопросах, а также отмечайте трудные или неясные места. При повторном изучении темы усвойте все теоретические положения, математические зависимости и их выводы, а также принципы составления уравнений реакций. Вникайте в сущность того или иного вопроса, а не пытайтесь запомнить отдельные факты и явления. *Изучение любого вопроса на уровне сущности, а не на уровне отдельных явлений способствует более глубокому и прочному усвоению материала.*

Чтобы лучше запомнить и усвоить изучаемый материал, надо обязательно иметь рабочую тетрадь и заносить в нее формулировки законов и основных понятий химии, новые незнакомые термины и названия, формулы и уравнения реакций, математические зависимости и их выводы и т.п. *Во всех случаях, когда материал поддается систематизации, составляйте графики, схемы, диаграммы, таблицы.* Они очень облегчают запоминание и уменьшают объем конспектируемого материала.

Изучая курс, обращайтесь и к предметному указателю в конце книги. Пока тот или иной раздел не усвоен, переходить к изучению новых разделов не следует. Краткий конспект курса будет полезен при повторении материала в период подготовки к экзамену.

Изучение курса должно обязательно сопровождаться выполнением упражнений и решением задач (см. список рекомендованной литературы). Решение задач - один из лучших методов прочного усвоения, проверки и закрепления теоретического материала.

Контрольные задания. В процессе изучения курса химии студент должен выполнить две контрольные работы. *Контрольные работы не должны быть самоцелью; они являются формой методической помощи студентам при изучении курса.* К выполнению контрольной работы можно приступить только тогда, когда будет усвоена определенная часть курса и тщательно разобраны решения примеров типовых задач, приведенных в данном пособии, по соответствующей теме.

Решения задач и ответы на теоретические вопросы должны быть коротко, но четко обоснованы, за исключением тех случаев, когда по существу вопроса такая мотивировка не требуется, например, когда нужно составить электронную формулу атома, написать уравнение реакции и т.п. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования.

Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена; для замечаний рецензента надо оставлять широкие поля; писать четко и ясно; *номера и условия задач переписывать в том порядке, в каком они указаны в задании.* В конце работы следует дать список использованной литературы с указанием года издания. Работы должны быть датированы, подписаны студентом и представлены в институт на рецензирование. Если контрольная работа не зачтена, ее нужно выполнить повторно в соответствии с указаниями рецензента и выслать на рецензирование вместе с незачтенной работой. Исправления следует выполнять в конце тетради, а не в рецензированном тексте. Таблица вариантов контрольных заданий приведена в конце пособия. *Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не засчитывается как сданная.*

Лабораторные занятия. Для глубокого изучения химии как науки, основанной на эксперименте, необходимо выполнить лабораторный практикум. Он развивает у студентов навыки научного экспериментирования, исследовательский подход к изучению предмета, логическое химическое мышление.

В процессе проведения лабораторных занятий студентам прививаются навыки трудолюбия, аккуратности, товарищеской взаимопомощи, ответственности за полученные результаты. Студенты, проживающие в месте нахождения института или У КП, выполняют лабораторный практикум параллельно с изучением курса, все остальные – в период лабораторно-экзаменационной сессии.

Консультации. В случае затруднений при изучении курса следует обращаться за письменной консультацией в институт к преподавателю, рецензирующему контрольные работы, или за устной консультацией – к преподавателю на У КП. Консультации можно получить по вопросам организации самостоятельной работы и по другим организационно-методическим вопросам.

Лекции. В помощь студентам, прикрепленным к У КП, читаются лекции по важнейшим разделам курса, на которых излагаются не все вопросы, представленные в программе, а глубоко и детально рассматриваются принципиальные, но недостаточно полно освещенные в учебной литературе понятия и закономерности, составляющие теоретический фундамент курса химии. На лекциях даются также методические рекомендации для самостоятельного изучения студентами остальной части курса. Студенты, не имеющие возможности посещать лекции одновременно с изучением курса

по книге, слушают лекции в период установочных или лабораторно-экзаменационных сессий.

Зачет. Выполнив лабораторный практикум, студенты сдают зачет. Для сдачи зачета необходимо уметь изложить ход выполнения опытов, объяснить результаты работы и выводы из них, уметь составлять уравнения реакций. Студенты, сдающие зачет, предъявляют лабораторный журнал с пометкой преподавателя о выполнении всех работ, предусмотренных планом практикума.

Экзамен. К сдаче экзамена допускаются студенты, которые выполнили контрольные задания и сдали зачет по лабораторному практикуму. Экзаменатору студенты предъявляют зачетную книжку, направление на экзамен и зачетные контрольные работы.

ПРОГРАММА

Содержание курса и объем требований, предъявляемых студенту при сдаче экзамена, определяет программа по химии для инженерно-технических (нехимических) специальностей высших учебных заведений, утвержденная Учебно-методическим управлением по высшему образованию Министерства высшего и среднего специального образования СССР 4 октября 1984 г. Настоящая программа курса химии составлена в соответствии с современным уровнем химической науки и требованиями, предъявляемыми к подготовке высококвалифицированных специалистов для социалистического народного хозяйства. Программа состоит из введения и пяти разделов. Первые четыре раздела охватывают содержание общей части курса, необходимой для подготовки инженеров любой специальности. Содержание пятого раздела программы отражает специализацию будущих инженеров. Оно изменяется в зависимости от основных направлений (механическое, энергетическое, строительное) профилирования подготовки будущих инженеров. Ниже приводится эта программа.

ВВЕДЕНИЕ

Значение химии в изучении природы и развитии техники. Химия как раздел естествознания – наука о веществах и их превращениях. Понятие о материи, веществе и поле. Предмет химии и связь ее с другими науками. Значение химии в формировании диалектико-материалистического мировоззрения.

Развитие химии и химической промышленности в Советском Союзе. Специфическое значение химии в технологических и экономических вопросах отраслей народного хозяйства. Химия и охрана окружающей среды.

Основные химические понятия и законы в свете современной диалектико-материалистической философии. Законы сохранения и взаимосвязи массы и энергии. Стехиометрические законы и атомно-молекулярные представления. Химический эквивалент. Молекулярные и атомные массы.

I. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

1. Строение атомов и систематика химических элементов

Основные сведения о строении атомов. Состав атомных ядер. Изотопы. Современное понятие о химическом элементе.

Электронные оболочки атомов. Постулаты Бора. Двойственная корпускулярно-волновая природа электрона. Характеристика поведения электронов в атомах. Размещение электронов в атомах. Электронные аналоги. Нормальное и возбужденное состояние атомов.

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Диалектический характер периодического закона. Экспериментальное обоснование периодической системы. Общенаучное значение периодического закона. Изменение свойств химических элементов. Электроотрицательность. Окисление и восстановление.

2. Химическая связь

Химическая связь и валентность элементов. Образование молекул из атомов. Основные виды и характеристики химической связи. Основные представления о ковалентной связи. Валентность химических элементов. Метод валентных связей. Насыщаемость и направленность ковалентных связей. Гибридизация электронных орбиталей.

Полярность связи. Метод молекулярных орбиталей. Ионная связь. Степень окисления. Координационное число.

Строение простейших молекул. Электрическая полярность молекул и ее количественная характеристика.

3. Типы взаимодействия молекул.

Конденсированное состояние вещества

Агрегация однородных молекул. Конденсация паров и полимеризация. Вандерваальсовы силы. Водородная связь.

Агрегация разнородных молекул. Комплексообразование. Донорно-акцепторный механизм образования связи в комплексных соединениях.

Строение кристаллов. Особенности кристаллического состояния вещества. Кристаллические системы. Типы кристаллических решеток. Металлическая связь. Реальные кристаллы.

Свойства веществ в различных состояниях. Особенности свойств поверхности жидких и твердых тел.

II. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1. Энергетика химических процессов и химическое сродство

Энергетические эффекты химических реакций. Внутренняя энергия и энтальпия. Термохимические законы. Энтальпия образования химических соединений. Энергетические эффекты при фазовых переходах. Термохимические расчеты. Энтропия и ее изменение при химических процессах и фазовых переходах. Энергия Гиббса и ее изменение при химических процессах.

2. Химическая кинетика и равновесие в гомогенных системах

Скорость химических реакций. Гомогенные и гетерогенные системы. Зависимость скорости гомогенных реакций от концентрации реагирующих веществ. Закон действия масс. Зависимость скорости гомогенных реакций от температуры. Энергия активации.

Уравнение Аррениуса. Химическое равновесие в гомогенных системах. Ускорение гомогенных реакций. Гомогенный катализ. Цепные реакции. Фотохимические реакции. Радиационно-химические реакции.

3. Химическая кинетика и равновесие в гетерогенных системах

Фазовые переходы и равновесия. Скорость гетерогенных химических реакций. Химическое равновесие в гетерогенных системах. Основные факторы, определяющие направление реакций и химическое равновесие. Принцип Ле Шателье. Правило фаз.

Различные виды сорбции. Адсорбционное равновесие. Гетерогенный катализ.

III. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Свойства химических элементов и элементарных веществ

Химические элементы в периодической системе. Классификация элементов по химической природе. Классификация элементарных веществ. Аллотропия, полиморфизм. Физические свойства элементарных веществ. Химические свойства элементарных веществ.

2. Простые соединения химических элементов

Общий обзор простых соединений элементов и характер химической связи в них. Простые соединения водорода: простые кислоты, гидриды. Соединения галогенов – галиды. Соединения кислорода – оксиды и гидроксиды. Сульфиды, нитриды, карбиды.

3. Комплексные соединения

Атомы и ионы как комплексообразователи. Различные типы лигандов и комплексных соединений. Соединения комплексных анионов. Соединения комплексных катионов и нейтральные комплексы.

4. Органические соединения

Строение и свойства органических соединений. Изомерия. Особенности свойств органических соединений.

Классификация органических соединений. Углеводороды и галопроизводные. Кислород и азотсодержащие органические соединения.

IV. РАСТВОРЫ И ДРУГИЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

1. Основные характеристики растворов и других дисперсных систем

Общие понятия о растворах и дисперсных системах. Классификация дисперсных систем. Способы выражения состава растворов и других дисперсных систем. Растворимость.

Изменение энтальпии и энтропии при растворении. Плотность и давление паров растворов. Фазовые превращения в растворах. Осмотическое давление. Общие вопросы физико-химического анализа.

2. Водные растворы электролитов

Особенности воды как растворителя. Электролитическая диссоциация; два вида электролитов. Характеристика поведения электролитов. Свойства растворов электролитов. Сильные и слабые электролиты. Электролитическая диссоциация комплексных соединений.

Ионные реакции и равновесия. Произведение растворимости. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель. Гидролиз солей. Теория кислот и оснований. Амфотерные электролиты.

3. Твердые растворы

Образование твердых растворов. Виды твердых растворов. Свойства различных твердых растворов.

4. Гетерогенные дисперсные системы

Агрегативная и кинетическая устойчивость гетерогенных дисперсных систем. Образование гетерогенных дисперсных систем. Грубодисперсные системы – суспензии, эмульсии, пены. Поверхностно-активные вещества и их влияние на свойства дисперсных систем.

Структура и электрический заряд коллоидных частиц. Свойства лиофобных и лиофильных коллоидных систем. Образование и свойства гелей.

5. Электрохимические процессы

Окислительно-восстановительные реакции; составление уравнений. Гетерогенные окислительно-восстановительные и электрохимические процессы. Законы Фарадея.

Понятие об электродных потенциалах. Гальванические элементы. Электродвижущая сила и ее измерение. Стандартный водородный электрод и водородная шкала потенциалов. Потенциалы металлических, газовых и окислительно-восстановительных электродов.

Кинетика электродных процессов. Поляризация и перенапряжение. Концентрационная и электрохимическая поляризация.

Первичные гальванические элементы, электродвижущая сила, напряжение и емкость элементов. Топливные элементы.

Электролиз. Последовательность электродных процессов. Выход по току. Электролиз с нерастворимыми и растворимыми анодами. Практическое применение электролиза: получение и рафинирование металлов, нанесение гальванических покрытий, Получение водорода, кислорода и других продуктов. Аккумуляторы.

6. Коррозия и защита металлов

Основные виды коррозии. Вред, наносимый коррозией народному хозяйству. Классификация коррозионных процессов. Химическая коррозия металлов. Электрохимическая коррозия металлов.

Борьба с коррозией металлов. Изыскание коррозионно-стойких материалов. Методы защиты металлов от коррозии. Изоляция металлов от агрессивной среды; защитные покрытия. Электрохимические методы защиты (протекторная, катодная и анодная защита). Изменение свойств коррозионной среды; ингибиторы коррозии. Экономическое значение защиты металлов от коррозии.

V. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ

A. ДЛЯ ИНЖЕНЕРОВ-МЕХАНИКОВ

1. Общие свойства металлов и сплавов

Физические свойства металлов. Химические свойства металлов. Взаимодействий различных металлов. Физико-химический анализ металлических сплавов. Интерметаллические соединения и твердые растворы металлов.

2. Получение металлов

Распространение и формы нахождения металлических элементов в природе. Извлечение металлов из руд. Основные методы восстановления металлов. Получение чистых и сверхчистых металлов. Вопросы экономики, связанные с получением металлов.

3. Легкие конструкционные металлы

Проблема легких конструкционных материалов. Магний и бериллий. Алюминий. Титан. Физические и химические свойства. Соединения. Распространение и добыча. Использование в технике. Вопросы экономики, связанные с выделением и применением легких металлов.

4. Металлы групп ванадия, хрома и марганца

Ванадий, ниобий, тантал. Хром, молибден, вольфрам. Марганец прений. Физические и химические свойства. Соединения. Распространение и добыча. Использование в технике.

5. Металлы семейства железа и меди

Общая характеристика металлов семейства и их соединений. Железо. Кобальт. Никель. Медь. Физические и химические свойства. Соединения. Распространение и добыча. Использование в технике. Вопросы экономики, связанные с выделением и применением. Благородные металлы.

6. Металлы групп цинка, галлия и германия

Цинк, кадмий, ртуть. Галлий, индий, таллий. Олово и свинец. Физические и химические свойства. Соединения. Распространение и добыча. Использование в технике.

7. Бор, углерод, инструментальные и абразивные материалы

Бор, бориды. Углерод и его аллотропные формы – графит, алмаз. Карбиды; использование карбидов в технике.

8. Кремний, германий, сурьма, полупроводниковые материалы

Кремний, силиды, силикаты. Германий, германиды. Сурьма и висмут; стибиды.

9. Органические полимерные материалы

Понятие об органических полимерах. Методы синтеза органических полимеров. Особенности внутреннего строения и физико-химические свойства полимеров. Конструкционные полимерные материалы.

Б. ДЛЯ ИНЖЕНЕРОВ-ЭНЕРГЕТИКОВ

1. Химия конструкционных и электротехнических материалов

Металлы и сплавы; физико-химический анализ. Магний, бериллий; свойства, соединения, применение в технике. Алюминий, свойства, соединения, применение в технике. Переходные металлы, их свойства, соединения, применение в энергетике, электротехнике и радиотехнике.

Кремний, германий, олово, свинец, их свойства и применение. Химия полупроводниковых материалов. Химия материалов волоконной оптики. Методы получения материалов высокой чистоты.

2. Полимерные материалы в энергетике и электротехнике

Методы получения полимерных материалов. Зависимость свойств полимеров от состава и структуры. Полимерные конструкционные материалы, Полимерные диэлектрики. Органические полупроводники.

3. Электрохимические процессы в энергетике и электронике

Химические источники тока. Электрохимические генераторы. Электрохимические преобразователи (хемотроны). Электрохимическая анодная обработка металлов и сплавов. Получение и свойства гальванопокрытий. Гальванопластика.

4, Химия воды и топлива

Строение молекул и свойства воды. Природные воды. Основные методы очистки воды.

Состав и свойства органического топлива. Теплота сгорания и теплотворная способность топлива. Твердое топливо и продукты его переработки. Жидкое и газообразное топливо. Области применения топлива.

5. Химия и охрана окружающей среды

Технический прогресс и экологические проблемы. Роль химии в решении экологических проблем. Продукты горения топлива и защита воздушного бассейна от загрязнений. Методы малоотходной технологии. Водородная энергетика. Получение и использование водорода.

Охрана водного бассейна. Характеристика сточных вод. Методы очистки сточных вод. Методы замкнутого водооборота.

6. Ядерная химия. Радиохимия

Состав атомных ядер; изотопы. Радиоактивность. Радиоактивные ряды. Использование радиоактивных изотопов. Искусственная радиоактивность. Ядерные реакции. Ядерная энергетика. Торий, уран, плутоний и другие радиоактивные элементы и материалы.

В. ДЛЯ ИНЖЕНЕРОВ-СТРОИТЕЛЕЙ

1. Химия воды

Строение молекул воды. Внутреннее строение и свойства воды в жидком состоянии. Строение кристаллов и свойства льда. Различные формы связанной воды. Химически связанная вода. Термическая диссоциация гидроксидов. Аквасоединения.

Гидрогели. Процессы гидратации и дегидратации гидрогелей. Тиксотропные явления в строительной технике. Сорбция водяных паров. Адсорбированная вода. Хемосорбция воды. Капиллярная конденсация. Абсорбция. Гидрофильность и гидрофобность.

Диаграммы состояния двойных систем типа вода – соль. Кристаллизация воды и водных растворов в различных условиях. Химические свойства воды. Взаимодействие воды с элементарными веществами и химическими соединениями. Процессы гидратации и гидролиза.

2. Щелочно-земельные металлы и алюминий

Магний, свойства и соединения. Природные соединения магния. Оксид и гидроксид магния; огнеупоры. Магнезиальное вяжущее вещество. Карбонат и гидрокарбонат магния.

Кальций: Природные соединения кальция; известняки, мергели, разновидности природного сульфата кальция. Оксид и гидроксид кальция, свойства, получение и применение. Сульфат, карбонат, гидрокарбонат, силикаты кальция. Карбид кальция.

Жесткость природных вод. Происхождение жесткости воды; единицы измерения жесткости. Карбонатная и некарбонатная жесткость. Методы умягчения воды. Другие процессы обработки воды; методы ионного обмена.

Алюминий, свойства и соединения. Природные соединения алюминия. Получение алюминия. Применение алюминия и его сплавов в строительстве. Коррозия алюминиевых сплавов и методы защиты от нее. Оксид и гидроксид алюминия.

3. Переходные металлы

Хром. Свойства соединений хрома (III) и хрома (VI). Природные соединения хрома. Применение хрома и его соединений.

Марганец. Свойства соединений марганца. Природные соединения марганца. Применение марганца и его соединений.

Железо, свойства и соединения. Железные руды. Чугун, сталь, специальные стали. Применение соединений железа.

Никель, медь; свойства и соединения. Применение никеля, меди, их сплавов и соединений.

Цинк, свойства и соединения. Применение цинка и его соединений.

4. Элементы группы углерода

Углерод. Аллотропные формы углерода. Углерод в природе. Виды топлива. Природный газ. Моноксид углерода, свойства, получение и применение. Диоксид углерода, свойства и применение. Угольная кислота и карбонаты.

Кремний. Полупроводниковые свойства кремния. Диоксид кремния, его полиморфные видоизменения. Кремниевые кислоты. Силикаты, их гидролиз и гидратация. Взаимодействие диоксида кремния с оксидом кальция; силикаты и гидросиликаты кальция; алюмосиликаты. Стекло и стекломатериалы. Ситаллы. Фторосиликаты и их применение.

Германий, олово, свинец.

5. Неорганические вяжущие вещества

Физико-химические свойства вяжущих веществ. Воздушные и гидравлические вяжущие вещества. Значение степени дисперсности. Гипсовые вяжущие вещества. Ступенчатая дегидратация двухводного сульфата кальция. Полуводный сульфат кальция. Физико-химическая природа процессов схватывания и твердения.

Портландцемент, его получение и процессы, происходящие при его обжиге. Состав цементного клинкера и взаимодействие его с водой. Процессы схватывания и твердения. Основные составляющие цементного камня.

Коррозия бетона и методы борьбы с ней. Взаимодействие составных частей цементного камня с водой. Сульфатная, угольно-кислотная, магниевая коррозия. Методы защиты бетона от коррозии. Техно-экономическое значение борьбы с коррозией бетона.

6. Органические полимеры

Получение полимеров. Реакции полимеризации. Полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол. Реакции поликонденсации. Фенолформальдегидные смолы, карбаминоформальдегидные смолы, эпоксидные смолы, фурановые смолы. Кремнийорганические полимеры. Битумы и дегти.

Физико-химические свойства полимеров. Особенности внутреннего строения полимеров. Пластические массы и полимербетоны, заполненные полимеры, наполнители, добавки к бетонам. Полимерные покрытия и клеи. Способы переработки пластических масс и получения элементов строительных конструкций.

Стойкость и старение различных полимерных материалов в условиях длительной эксплуатации. Физиологическая активность полимерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Путинский Г.П. Курс химии. – М.: Высшая школа, 1985.
2. Курс общей химии. / Под ред. Н.В. Коровина. – М.: Высшая школа, 1981.

Дополнительная

1. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1977-1983.
2. Введение в общую химию. / Под ред. Г.П. Лучинского. – М.: Высшая школа, 1980.
3. Фролов В.В. Химия. – М.: Высшая школа, 1979.
4. Харин А.Н., Катаева Н.А., Харина Л.Т. Курс химии. – М.: Высшая школа, 1983.
5. Курс химии. Ч. 2, специальная для строительных вузов. / Под ред. В.А. Киреева. – М.: Высшая школа, 1974.
6. Левант Г.Е. и Райцын Г.А. Практикум по общей химии. – М.: Высшая школа, 1978.
7. Павлов Н.Н. Теоретические основы общей химии. – М.: Высшая школа. 1978.
8. Васильева З.Г., Грановская А.А., Таперова А.А. Лабораторные работы по общей и неорганической химии. – М.: Химия, 1979.
9. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. – Л.: Химия, 1985.
10. Гольбрайх З.Е. Сборник задач и упражнений по химии. – М.: Высшая школа, 1384.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Каждый студент выполняет вариант контрольных заданий, обозначенный двумя последними цифрами номера студенческого билета (шифра). Например, номер студенческого билета 86594, две последние цифры 94, им соответствует вариант контрольного задания 94.

КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 1

Моль. Эквиваленты и эквивалентные массы простых и сложных веществ. Закон эквивалентов

С 1 января 1963 г. в СССР введена Международная система единиц измерения (СИ), состоящая из шести основных единиц: **метр** (м) – длина, **килограмм** (кг) – масса, **секунда** (с) – время, **ампер** (А) – сила тока, **кельвин** (К) – термодинамическая температура, **кандела** (кд) – сила света. XIV Генеральная конференция по мерам и весам (1971) утвердила в качестве седьмой основной единицы Международной системы **моль** (моль) – единицу количества вещества. *Моль равен количеству вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько содержится атомов в углероде – 12 массой 0,012 кг.* При применении моля структурные элементы должны быть специфицированы и могут быть атомами, молекулами, ионами, электронами и другими частицами или специфицированными группами частиц. Моль вещества соответствует постоянной Авогадро $N_A = (6,022045 \pm 0,000031) \times 10^{23}$ моль⁻¹

структурных элементов. При применении понятия "моль" следует указывать, какие структурные элементы имеются в виду, например, моль атомов Н, моль молекул Н₂, моль протонов, моль электронов и т.п. Так, заряд моля электронов равен $6,022 \times 10^{23} e^-$ и отвечает количеству электричества, равному 1 фараде (F). Масса моля атомов или масса моля молекул (молярная или молярная масса), выраженная в граммах (г/моль), есть грамм-атом данного элемента или соответственно грамм-молекула данного вещества в прежнем понимании.

Пример 1. Выразите в молях: а) $6,02 \times 10^{21}$ молекул CO₂; б) $1,20 \times 10^{24}$ атомов кислорода; в) $2,00 \times 10^{23}$ молекул воды. Чему равна молярная (молярная) масса указанных веществ?

Решение. Моль – это количество вещества, в котором содержится число частиц любого определенного сорта, равное постоянной Авогадро ($6,02 \times 10^{23}$). Отсюда а) $6,02 \times 10^{21}$, т.е. 0,01 моль; б) $1,20 \times 10^{24}$, т.е. 2 моль; в) $2,00 \times 10^{23}$, т.е. 1/3 моль.

Масса моля вещества выражается в кг/моль или г/моль. Молярная (молярная) масса вещества в граммах численно равна его относительной молекулярной (атомной) массе, выраженной в атомных единицах массы (а.е.м.).

Так как молекулярные массы CO₂ и H₂O и атомная масса кислорода соответственно равны 44; 18 и 16 а.е.м., то их молярные (молярные) массы равны: а) 44 г/моль; б) 18 г/моль; в) 16 г/моль.

Пример 2. Определите эквивалент (Э) и эквивалентную массу $m_{\text{Э}}$ азота, серы и хлора в соединениях NH₃, H₂S и HCl.

Решение. Масса вещества и количество вещества – понятия неидентичные. Масса выражается в килограммах (граммах), а количество вещества в молях.

Эквивалент элемента (Э) – это такое количество вещества, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. Масса 1 эквивалента элемента называется его эквивалентной массой ($m_{\text{Э}}$). Таким образом, эквиваленты выражаются в молях, а эквивалентные массы – в г/моль.

В данных соединениях с 1 моль атомов водорода соединяется 1/3 моль азота, 1/2, моль серы и 1 моль хлора. Отсюда Э(N) = 1/3 моль, Э(S) = 1/2 моль, Э(Cl) = 1 моль. Исходя из молярных масс этих элементов, определяем их эквивалентные массы: $m_{\text{Э(N)}} = 1/3 \times 14 = 4,67$ г/моль; $m_{\text{Э(S)}} = 1/2 \cdot 32 = 16$ г/моль; $m_{\text{Э(Cl)}} = 1 \cdot 35,45 = 35,45$ г/моль.

Пример 3. На восстановление 7,09 г оксида двухвалентного металла требуется 2,24 л водорода (н.у.). Вычислите эквивалентную массу оксида и эквивалентную массу металла. Чему равна атомная масса металла?

Нормальные условия по Международной системе единиц (СИ): давление $1,013 \times 10^5$ Па (760 мм рт. ст. = 1 атм), температура 273 К или 0°C.

Решение. Согласно закону эквивалентов массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ m_1 и m_2 пропорциональны их эквивалентным массам (объемам):

$$\frac{m_1}{m_{\text{Э(1)}}} = \frac{m_2}{m_{\text{Э(2)}}} \quad (1)$$

$$\frac{m_{\text{MeO}}}{m_{\text{Э(MeO)}}} = \frac{m_{\text{H}_2}}{m_{\text{Э(H}_2)}} \quad (2)$$

Если одно из веществ находится в газообразном состоянии, то, как правило, его количество измеряется в объемных единицах (см³, л, м³).

Объем, занимаемый при данных, условиях мольной или эквивалентной массой газообразного вещества, называется мольным или, соответственно, эквивалентным объемом этого вещества. Мольный объем любого газа при н.у. равен 22,4 л. Отсюда

эквивалентный объем водорода $V_{m(H_2)}$, молекула которого состоит из двух атомов, т.е. содержит два моля атомов водорода, равен $22,4 : 2 = 11,2$ л. В формуле (2) отношение $m_{H_2} / m_{(H_2)}$ заменяем равным ему отношением $V_{H_2} / V_{m(H_2)}$, где V_{H_2} – объем водорода, $V_{m(H_2)}$ – эквивалентный объем водорода:

$$\frac{m_{MeO}}{m_{(MeO)}} = \frac{V_{H_2}}{V_{m(H_2)}} \quad (3)$$

Из уравнения (3) находим эквивалентную массу оксида металла $m_{(MeO)}$:

$$\frac{7,09}{m_{(MeO)}} = \frac{2,24}{11,2}; \quad m_{(MeO)} = \frac{7,09 \cdot 11,2}{2,24} = 35,45 \text{ г/моль}$$

Согласно закону эквивалентов $m_{(MeO)} = m_{(Me)} + m_{(O_2)}$, отсюда

$$m_{(Me)} = m_{(MeO)} - m_{(O_2)} = 35,45 - 8 = 27,45 \text{ г/моль}$$

Мольная масса металла определяется из соотношения $m_{э} = A/B$, где $m_{э}$ – эквивалентная масса, A – мольная масса металла, B – стехиометрическая валентность элемента; $A - m_{э}B = 27,45 \cdot 2 = 54,9$ г/моль. Так как атомная масса в а.е.м. численно равна мольной (молярной) массе, выражаемой в г/моль, то искомая атомная масса металла 54,9 а.е.м.

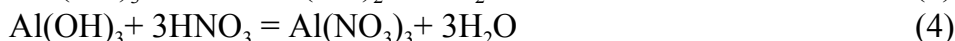
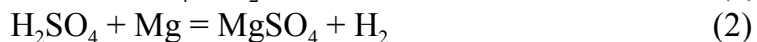
Пример 4. Сколько металла, эквивалентная масса которого 12,16 г/моль, взаимодействует с 310 см³ кислорода (н.у.)?

Решение. Так как мольная (молярная) масса O₂ (32 г/моль) при н.у. занимает объем 22,4 л, то объем эквивалентной массы кислорода (8 г/моль) будет $22,4 : 4 = 5,6$ л. = 5600 см³. По закону эквивалентов:

$$\frac{m_{Me}}{m_{(Me)}} = \frac{V_{O_2}}{V_{m(O_2)}} \quad \text{или} \quad \frac{m_{Me}}{12,16} = \frac{310}{5600},$$

откуда $m_{Me} = 12,16 \cdot 310 / 5600 = 0,673$ г.

Пример 5. Вычислите эквиваленты и эквивалентные массы H₂SO₄ и Al(OH)₃ в реакциях, выраженных уравнениями:



Решение. Эквивалент (эквивалентная масса) сложного вещества, как и эквивалент (эквивалентная масса) элемента, может иметь различные значения и зависит от того, в

какую реакцию обмена вступает это вещество. Эквивалентная масса кислоты (основная) равна мольной массе (M), деленной на число атомов водорода, замещенных в данной реакции на металл (на число вступающих в реакцию гидроксильных групп). Следовательно, эквивалентная масса H_2SO_4 в реакции (1) $M_{H_2SO_4} = 98$ г/моль, а в реакции (2) $M_{H_2SO_4}/2 = 49$ г/моль. Эквивалентная масса $Al(OH)_3$ в реакции (3) $M_{Al(OH)_3} = 78$ г/моль, а в реакции (4) $M_{Al(OH)_3}/3 = 26$ г/моль.

Задачу можно решить и другим способом. Так как H_2SO_4 взаимодействует с одной эквивалентной массой KOH и двумя эквивалентными массами магния, то ее эквивалентная масса равна в реакции (1) $M/1$ г/моль и в реакции (2) $M/2$ г/моль. $Al(OH)_3$ взаимодействует с одной эквивалентной массой HCl и тремя эквивалентными массами HNO_3 , поэтому его эквивалентная масса в реакции (3) равна $M/1$ г/моль, в реакции (4) $M/3$ г/моль. Эквиваленты H_2SO_4 в уравнениях (1) и (2) соответственно равны 1 моль и $1/2$ моль; эквиваленты $Al(OH)_3$ в уравнениях (3) и (4) соответственно равны 1 моль и $1/3$ моль.

Пример 6. Из 3,85 г нитрата металла получено 1,60 г его гидроксида. Вычислите эквивалентную массу металла ($m_{эMe}$).

Решение. При решении задачи следует иметь в виду: а) эквивалент (эквивалентная масса) гидроксида равен сумме эквивалентов (эквивалентных масс) металла и гидроксильной группы; б) эквивалент (эквивалентная масса) соли равен сумме эквивалентов (эквивалентных масс) металла и кислотного остатка. Вообще эквивалент (эквивалентная масса) химического соединения равен сумме эквивалентов (эквивалентных масс) составляющих его частей.

Учитывая сказанное, подставляем соответствующие данные в уравнение (1) примера 3:

$$\frac{3,85}{1,60} = \frac{m_{\dot{Y}(Me)} + m_{\dot{Y}(NO_3^-)}}{m_{\dot{Y}(Me)} + m_{\dot{Y}(OH^-)}}; \quad \frac{3,85}{1,60} = \frac{m_{\dot{Y}(Me)} + 62}{m_{\dot{Y}(Me)} + 17};$$

$$m_{\dot{Y}(Me)} = 15 \text{ г/моль}$$

Пример 7. В какой массе $Ca(OH)_2$ содержится столько же эквивалентов, сколько в 312 г $Al(OH)_3$?

Решение. Эквивалентная масса $Al(OH)_3$ равна $1/3$ его мольной массы, т.е. $78/3 = 26$ г/моль. Следовательно, в 312 г $Al(OH)_3$ содержится $312/26 = 12$ эквивалентов. Эквивалентная масса $Ca(OH)_2$ равна $1/2$ его мольной массы, т.е. 37 г/моль. Отсюда 12 эквивалентов составляют $37 \text{ г/моль} \times 12 \text{ моль} = 444 \text{ г}$.

Пример 8. Вычислите абсолютную массу молекулы серной кислоты в граммах.

Решение. Моль любого вещества (см. пример 1) содержит постоянную Авогадро N_A структурных единиц (в нашем примере молекул). Мольная масса H_2SO_4 равна 98,0 г/моль. Следовательно, масса одной молекулы $98/(6,02 \cdot 10^{23}) = 1,63 \cdot 10^{-22} \text{ г}$.

Контрольные вопросы

1. Определите эквивалент и эквивалентную массу фосфора, кислорода и брома в соединениях PH_3 , H_2O , HBr .
2. В какой массе $NaOH$ содержится столько же эквивалентов, сколько в 140 г KOH ? *Ответ:* 100г.
3. Из 1,35 г оксида металла получается 3,15 г его нитрата. Вычислите эквивалентную массу этого металла. *Ответ:* 32,5 г/моль.

4. Из 1,3 г гидроксида металла получается 2,85 г его сульфата. Вычислите эквивалентную массу этого металла. *Ответ:* 9 г/моль.
5. Оксид трехвалентного элемента содержит 31,58% кислорода. Вычислите эквивалентную, мольную и атомную массы этого элемента.
6. Чему равен при н.у. эквивалентный объем водорода? Вычислите эквивалентную массу металла, если на восстановление 1,017 г его оксида израсходовалось 0,28 л водорода (н.у.). *Ответ:* 32, 68 г/моль.
7. Выразите в молях: а) $6,02 \cdot 10^{22}$ молекул C_2H_2 ; б) $1,80 \cdot 10^{24}$ атомов азота; в) $3,01 \cdot 10^{23}$ молекул NH_3 . Какова мольная масса указанных веществ?
8. Вычислите эквивалент и эквивалентную массу H_3PO_4 в реакциях образования: а) гидрофосфата; б) дигидрофосфата; в) ортофосфата.
9. В 2,48 г оксида одновалентного металла содержится 1,84 г металла. Вычислите эквивалентные массы металла и его оксида. Чему равна мольная и атомная масса этого металла?
10. Чему равен при н.у. эквивалентный объем кислорода? На сжигание 1,5 г двухвалентного металла требуется 0,69 л кислорода (н.у.). Вычислите эквивалентную массу, мольную массу и атомную массу этого металла.
11. Из 3,31 г нитрата металла получается 2,78 г его хлорида, вычислите эквивалентную массу этого металла. *Ответ:* 103,6 г/моль.
12. Напишите уравнения реакций $Fe(OH)_3$ с хлороводородной (соляной) кислотой, при которых образуются следующие соединения железа: а) хлорид дигидроксожелеза; б) дихлорид гидроксожелеза; в) трихлорид железа. Вычислите эквивалент и эквивалентную массу $Fe(OH)_3$ в каждой из этих реакций.
13. Избытком гидроксида калия подействовали на растворы: а) дигидрофосфата калия; б) нитрата дигидроксовисмута (III). Напишите уравнения реакций этих веществ с KOH и определите их эквиваленты и эквивалентные массы.
14. В каком количестве $Cr(OH)_3$ содержится столько же эквивалентов, сколько в 174,96 г $Mg(OH)_2$? *Ответ:* 174 г.
15. Избытком хлороводородной (соляной) кислоты подействовали на растворы: а) гидрокарбоната кальция; б) дихлорида гидроксиалюминия. Напишите уравнения реакций этих веществ с HCl и определите их эквиваленты и эквивалентные массы.
16. При окислении 16,74 г двухвалентного металла образовалось 21,54 г оксида. Вычислите эквивалентные массы металла и его оксида. Чему равны мольная и атомная массы металла?
17. При взаимодействии 3,24 г трехвалентного металла с кислотой выделяется 4,03 л водорода (н.у.). Вычислите эквивалентную, мольную и атомную массы металла.
18. Исходя из мольной массы углерода и воды, определите абсолютную массу атома углерода и молекулы воды в граммах. *Ответ:* $2,0 \times 10^{-23}$ г, $3,0 \cdot 10^{-23}$ г.
19. На нейтрализацию 9,797 г ортофосфорной кислоты израсходовано 7,998 г NaOH. Вычислите эквивалент, эквивалентную массу и основность H_3PO_4 в этой реакции. На основании расчета напишите уравнение реакции. *Ответ:* 0,5 моль, 49 г/моль, 2.
20. На нейтрализацию 0,943 г фосфористой кислоты H_3PO_3 израсходовано 1,291 г KOH. Вычислите эквивалент, эквивалентную массу и основность кислоты. На основании расчета напишите уравнение реакции. *Ответ:* 0,5 моль, 41 г/моль, 2.

Строение атома

Пример 1. Что такое квантовые числа? Какие значения они могут принимать?

Решение. Движение электрона в атоме носит вероятностный характер. Околоядерное пространство, в котором с наибольшей вероятностью (0,9–0,95) может находиться электрон, называется атомной орбиталью (АО). Атомная орбиталь, как любая геометрическая фигура, характеризуется тремя параметрами (координатами), получившими название квантовых чисел (n, l, m_l). Квантовые числа принимают не любые, а определенные, дискретные (прерывные) значения. Соседние значения квантовых чисел различаются на единицу. Квантовые числа определяют размер (n), форму (l) и ориентацию (m_l) атомной орбитали в пространстве. Занимая ту или иную атомную орбиталь, электрон образует электронное облако, которое у электронов одного и того же атома может иметь различную форму (рис. 1). Формы электронных облаков аналогичны АО. Их также называют электронными или атомными орбиталями. Электронное облако характеризуется четырьмя квантовыми числами (n, l, m_l и m_s). Эти квантовые числа связаны с физическими свойствами электрона, и число n (главное квантовое число) характеризует энергетический (квантовый) уровень электрона; число l (орбитальное) – момент количества движения (энергетический подуровень), число m_l (магнитное) – магнитный момент, m_s – спин. Спин электрона возникает за счет вращения его вокруг собственной оси. Электроны в атоме должны отличаться хотя бы одним квантовым числом (принцип Паули), поэтому в АО могут находиться не более

двух электронов, отличающихся своими спинами ($m_s = \pm 1/2$). В табл. 1 приведены значения и обозначения квантовых чисел, а также число электронов на соответствующем энергетическом уровне в подуровне.

Таблица 1.

**ЗНАЧЕНИЯ КВАНТОВЫХ ЧИСЕЛ И МАКСИМАЛЬНОЕ ЧИСЛО ЭЛЕКТРОНОВ
НА КВАНТОВЫХ УРОВНЯХ И ПОДУРОВНЯХ**

МАГНИТНОЕ КВАНТОВОЕ ЧИСЛО m_l	ЧИСЛО КВАНТОВЫХ СОСТОЯНИЙ (ОРБИТАЛЕЙ)	МАКСИМАЛЬНОЕ ЧИСЛО ЭЛЕКТРОНОВ				
ПОДУРОВЕНЬ						
ГЛАВНОЕ КВАНТОВОЕ ЧИСЛО n	ОБОЗНАЧЕНИЕ	ОРБИТАЛЬНОЕ КВАНТОВОЕ ЧИСЛО l		В ПОДУРОВНЕ ($2l+1$)	В УРОВНЕ n^2	В ПОДУРОВНЕ ($2l+1$)
1	s	0	0	1	1	2
2	s	0	0	1	4	2
	p	1	-1; 0; +1	3		6
3	s	0		1		2
	p	1	-1; 0; +1; +2	3	9	6
	d	2	-2; -1; 0; +1;	5		10
4	s	0		1		2
	p	1	-1; 0; +1	3		6
	d	2	-2; -1; 0; +1; +2	5	16	10
	f	3	-3; -2; -1; 0; +1; +2; +3;	7		14

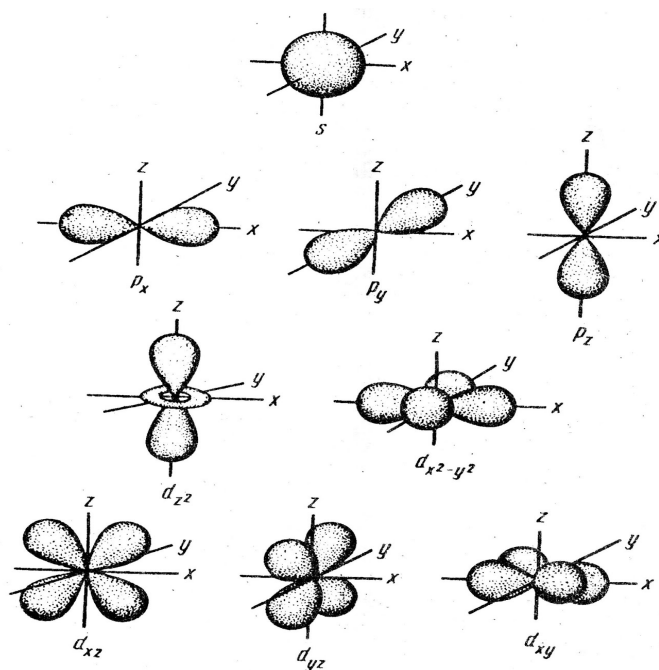


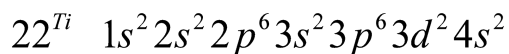
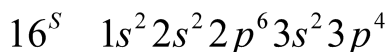
Рис. 1. Формы s-, p- и d- электронных облаков (орбиталей)

Пример 2. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 16 и 22. Покажите распределение электронов этих атомов по квантовым (энергетическим) ячейкам.




Решение. Электронные формулы отображают распределение электронов в атоме по энергетическим уровням, подуровням (атомным орбиталям). Электронная конфигурация обозначается группами символов $n l^k$, где n – главное квантовое число, l – орбитальное квантовое число (вместо него указывают соответствующее буквенное обозначение – s, p, d, f), x – число электронов в данном подуровне (орбиталях). При этом следует учитывать, что электрон занимает тот энергетический подуровень, на котором он обладает наименьшей энергией – меньшая сумма $n+l$ (правило Клечковского). Последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней следующая:

$$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow (5d^1) \rightarrow 4f \rightarrow \\ \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow (6d^{1-2}) \rightarrow 5f \rightarrow 6d \rightarrow 7p$$

Так как число электронов в атоме того или иного элемента равно его порядковому номеру в таблице Д.И. Менделеева, то для элементов №16 (сера) и №22 (титан) электронные формулы имеют вид:

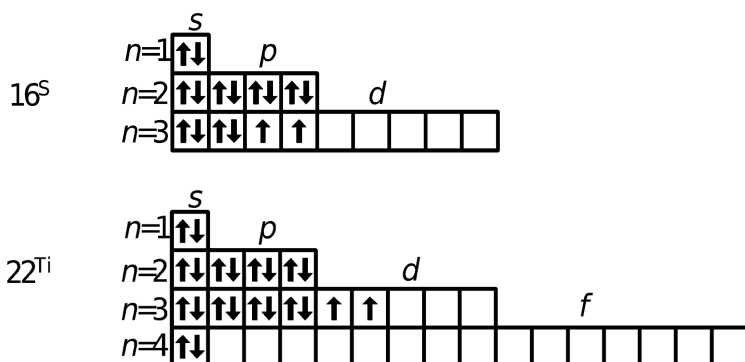


Электронная структура атома может быть изображена также в виде схем размещения электронов в квантовых (энергетических) ячейках, которые являются схематическим изображением атомных орбиталей (АО). Квантовую ячейку обозначают в

виде прямоугольника , кружка  или линейки , а электроны в этих ячейках обозначают стрелками. В каждой квантовой ячейке может быть не более двух электронов

с противоположными спинами ,  или . В данном пособии применяют

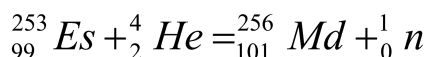
прямоугольники. Орбитали данного подуровня заполняются сначала по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем по второму электрону с противоположными спинами (правило Хунда):



Пример 3. Изотоп 101-го элемента – менделевия (256) был получен бомбардировкой α -частицами ядер атомов эйнштейния (253). Составьте уравнение этой ядерной реакции и напишите его в сокращенной форме.

Решение. Превращение атомных ядер обуславливается их взаимодействием с элементарными частицами или друг с другом. Ядерные реакции связаны с изменением состава ядер атомов химических элементов. С помощью ядерных реакций можно из атомов одних элементов получить атомы других.

Превращения атомных ядер как при естественной, так и при искусственной радиоактивности записывают в виде уравнений ядерных реакций. При этом следует помнить, что суммы массовых чисел (цифры, стоящие у символа элемента вверху слева) и алгебраические суммы зарядов (цифры, стоящие у символа элемента внизу слева) частиц в левой и правой частях равенства должны быть равны. Данную ядерную реакцию выражают уравнением:



Часто применяют сокращенную форму записи. Для приведенной реакции она имеет вид: ${}^{253}\text{Es}(\alpha, n){}^{256}\text{Md}$. В скобках на первом месте пишут бомбардирующую частицу, а на втором, через запятую, - частицу, образующуюся при данном процессе. В сокращенных уравнениях частицы ${}^4_2\text{He}$; ${}^1_1\text{H}$; ${}^2_1\text{D}$; 1_0n обозначают соответственно α , p, d, n.

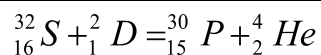
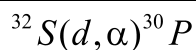
Пример 4. Исходя из сокращенных уравнений ядерных реакций (табл. 2), напишите их полные уравнения.

Решение. Ответ на вопрос отражен в табл. 2.

Таблица 2.

СОКРАЩЕННЫЕ И ПОЛНЫЕ УРАВНЕНИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

СОКРАЩЕННЫЕ УРАВНЕНИЯ	ПОЛНЫЕ УРАВНЕНИЯ
${}^{27}_{13}\text{Al}(p, \alpha){}^{24}_{12}\text{Mg}$	${}^{27}_{13}\text{Al} + {}^1_1\text{H} = {}^{24}_{12}\text{Mg} + {}^4_2\text{He}$
${}^9_4\text{Be}(\alpha, n){}^{12}_6\text{C}$	${}^9_4\text{Be} + {}^4_2\text{He} = {}^{12}_6\text{C} + {}^1_0n$
${}^{59}_{27}\text{Co}(n, \alpha){}^{56}_{25}\text{Mn}$	${}^{59}_{27}\text{Co} + {}^1_0n = {}^{56}_{25}\text{Mn} + {}^4_2\text{He}$
${}^{14}_7\text{N}(n, p){}^{14}_6\text{C}$	${}^{14}_7\text{N} + {}^1_0n = {}^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{H}$



Контрольные вопросы

21. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 9 и 28. Покажите распределение электронов этих атомов по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

22. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 16 и 26. Распределите электроны этих атомов по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

23. Какое максимальное число электронов могут занимать s -, p -, d - и f -орбитали данного энергетического уровня? Почему? Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 31.

24. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 25 и 34. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

25. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: $4s$ или $3d$; $5s$ или $4p$? Почему? Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 21.

26. Изотоп никеля-57 образуется при бомбардировке α -частицами ядер атомов железа-54. Составьте уравнение этой ядерной реакции и напишите его в сокращенной форме.

27. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: $4d'$ или $5s$; $6s$ или $5p$? Почему? Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 43.

106215908. Что такое изотопы? Чем можно объяснить, что у большинства элементов периодической системы атомные массы выражаются дробным числом? Могут ли атомы разных элементов иметь одинаковую массу? Как называются подобные атомы?

106215909. Изотоп кремния-40 образуется при бомбардировке α -частицами ядер атомов алюминия-27. Составьте уравнение этой ядерной реакции и напишите его в сокращенной форме.

106215910. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 14 и 40. Сколько свободных d -орбиталей у атомов последнего элемента?

31. Изотоп углерода-11 образуется при бомбардировке протонами ядер атомов азота-14. Составьте уравнение этой ядерной реакции и напишите его в сокращенной форме.

32. Напишите электронные формулы атомов, элементов с порядковыми номерами 15 и 28. Чему равен максимальный спин p -электронов у атомов первого и d -электронов у атомов второго элемента?

33. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 21 и 23. Сколько свободных d -орбиталей в атомах этих элементов?

34. Сколько и какие значения может принимать магнитное квантовое число m_l при орбитальном числе $l = 0, 1, 2$ и 3 ? Какие элементы в периодической системе называют s -, p -, d - и f -элементами? Приведите примеры.

35. Какие значения могут принимать квантовые числа n , l , m_l и m_s , характеризующие состояние электронов в атоме? Какие значения они принимают для внешних электронов атома магния?

36. Какие из электронных формул, отражающих строение невозбужденного атома некоторого элемента неверны: а) $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$; б) $1s^2 2s^2 2p^6$; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$; д) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^2$? Почему? Атомам каких элементов отвечают правильно составленные электронные формулы?

37. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 24 и 33, учитывая, что у первого происходит "провал" одного $4s$ -электрона на $3d$ -подуровень. Чему равен максимальный спин d -электронов у атомов первого и p -электронов у атомов второго элементов?

38. Квантовые числа для электронов внешнего энергетического уровня атомов некоторого элемента имеют следующие значения: $n=4$; $l=0$; $m_l=0$; $m_s=\pm \frac{1}{2}$. Напишите электронную формулу атома этого элемента и определите, сколько свободных $3d$ -орбиталей он содержит.

39. В чем заключается принцип Паули? Может ли быть на каком-нибудь подуровне атома p^7 - или d^{12} -электронов? Почему? Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 22 и укажите его валентные электроны.

40. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 32 и 42, учитывая, что у последнего происходит "провал" одного $5s$ -электрона на $4d$ -подуровень. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

Пример 1. Какую высшую и низшую степени окисления проявляют мышьяк, селен и бром? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

Решение. Высшую степень окисления элемента определяет номер группы периодической системы Д.И. Менделеева, в которой он находится. Низшая степень окисления определяется тем условным зарядом, который приобретает атом при присоединении того количества электронов, которое необходимо для образования устойчивой восьмиелектронной оболочки ($ns^2 np^6$).

Данные элементы находятся соответственно в VA, VIA, VIIA-группах и имеют структуру внешнего энергетического уровня $s^2 p^3$, $s^2 p^4$ и $s^2 p^5$? Ответ на вопрос см. табл. 3.

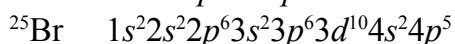
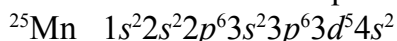
Таблица 3.

СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ МЫШЬЯКА, СЕЛЕНА, БРОМА

ЭЛЕМЕНТ	СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ	СОЕДИНЕНИЯ	
	ВЫСШАЯ	НИЗШАЯ	
As	+5	-3	H_3AsO_4 ; H_3As
Se	+6	-2	SeO_3 ; Na_2Se
Br	+7	-1	$KBrO_4$; KBr

Пример 2. У какого из элементов четвертого периода – марганца или брома – сильнее выражены металлические свойства?

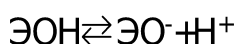
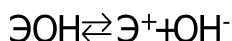
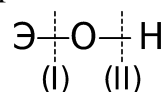
Решение. Электронные формулы данных элементов



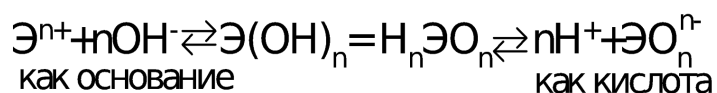
Марганец – *d*-элемент VIIВ-группы, а бром – *p*-элемент VIIА-группы. На внешнем энергетическом уровне у атома марганца два электрона, а у атома брома – семь. Атомы типичных металлов характеризуются наличием, небольшого числа электронов на внешнем энергетическом уровне, а следовательно, тенденцией терять эти электроны. Они обладают только *восстановительными* свойствами и не образуют элементарных отрицательных ионов. Элементы, атомы которых на внешнем энергетическом уровне содержат более трех электронов, обладают определенным сродством к электрону, а, следовательно, приобретают отрицательную степень окисления и даже образуют элементарные отрицательные ионы. Таким образом, марганец, как и все металлы, обладает только восстановительными свойствами, тогда как для брома, проявляющего слабые восстановительные свойства, более свойственны *окислительные* функции. Общей закономерностью для всех групп, содержащих *p*- и *d*-элементы, является преобладание металлических свойств у *d*-элементов. Следовательно, металлические свойства у марганца сильнее выражены, чем у брома.

Пример 3. Как зависят кислотно-основные свойства, оксидов и гидроксидов от степени окисления атомов элементов, их образующих? Какие гидроксиды называются амфотерными (амфолитами)?

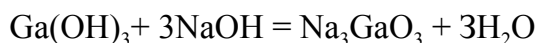
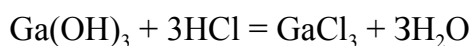
Решение. Если данный элемент проявляет переменную степень окисления и образует несколько оксидов и гидроксидов, то с увеличением степени окисления свойства последних меняются от основных к амфотерным и кислотным. Это объясняется характером электролитической диссоциации (ионизации) гидроксидов ЭОН, которая в зависимости от сравнительной прочности и полярности связей Э $\frac{3}{4}$ О и О $\frac{3}{4}$ Н может протекать по двум типам:



Полярность связей, в свою очередь, определяется разностью электроотрицательностей компонентов, размерами и эффективными зарядами атомов. Диссоциация по кислотному типу (II) протекает, если $E_{\text{О-Н}} < E_{\text{Э-О}}$ (высокая степень окисления), а по основному типу, если $E_{\text{О-Н}} > E_{\text{Э-О}}$ (низкая степень окисления). Если прочности связей О–Н и Э–О близки или равны, диссоциация гидроксида может одновременно протекать и по (I), и по (II) типам. В этом случае речь идет об амфотерных электролитах (амфолитах):



Э – элемент, *n* – его положительная степень окисления. В кислой среде амфолит проявляет основной характер, а в щелочной среде – кислотный характер:



Контрольные вопросы

41. Исходя из положения германия и технеция в периодической системе, составьте формулы мета-, ортогерманиевой кислот и оксида технеция, отвечающие их высшей степени окисления. Изобразите формулы этих соединений графически.

42. Что такое энергия ионизации? В каких единицах она выражается? Как изменяется восстановительная активность *s*- и *p*-элементов в группах периодической системы с увеличением порядкового номера? Почему?

43. Что такое электроотрицательность? Как изменяется электроотрицательность *p*-элементов в периоде, в группе периодической системы с увеличением порядкового номера? Почему?

44. Исходя из положения германия, молибдена и рения в периодической системе, составьте формулы водородного соединения германия, оксида молибдена и рениевой кислоты, отвечающие их высшей степени окисления. Изобразите формулы этих соединений графически.

45. Что такое сродство к электрону? В каких единицах оно выражается? Как изменяется окислительная активность неметаллов в периоде и в группе периодической системы с увеличением порядкового номера? Ответ мотивируйте строением атома соответствующего элемента.

46. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов третьего периода периодической системы, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменяется кислотно-основной характер этих соединений при переходе от натрия к хлору? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида алюминия.

47. Какой из элементов четвертого периода – ванадий или мышьяк – обладает более выраженными металлическими свойствами? Какой из этих элементов образует газообразное соединение с водородом? Ответ мотивируйте, исходя из строения атомов данных элементов.

48. Марганец образует соединения, в которых он проявляет степень окисления +2, +3, +4, +6, +7. Составьте формулы его оксидов и гидроксидов, отвечающих этим степеням окисления. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида марганца (IV).

49. У какого элемента четвертого периода – хрома или селена – сильнее выражены металлические свойства? Какой из этих элементов образует газообразное соединение с водородом? Ответ мотивируйте строением атомов хрома и селена.

50. Какую низшую степень окисления проявляют хлор, сера, азот и углерод? Почему? Составьте формулы соединений алюминия с данными элементами в этой степени окисления. Как называются соответствующие соединения?

51. У какого из *p*-элементов пятой группы периодической системы – фосфора или сурьмы – сильнее выражены неметаллические свойства? Какое из водородных соединений данных элементов более сильный восстановитель? Ответ мотивируйте строением атома этих элементов.

52. Исходя из положения металла в периодической системе, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов более сильное основание: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Mg}(\text{OH})_2$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_2$; $\text{Cd}(\text{OH})_2$ или $\text{Sr}(\text{OH})_2$?

53. Исходя из степени окисления атомов соответствующих элементов, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов является более сильным основанием: CuOH или $\text{Cu}(\text{OH})_2$; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Sn}(\text{OH})_2$ или $\text{Sn}(\text{OH})_4$? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида олова (II).

54. Какую низшую степень окисления проявляют водород, фтор, сера и азот? Почему? Составьте формулы соединений кальция с данными элементами в этой их степени окисления. Как называются соответствующие соединения?

55. Какую низшую и высшую степени окисления проявляют кремний, мышьяк, селен и хлор? Почему? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

56. Хром образует соединения, в которых он проявляет степени окисления +2, +3, +6. Составьте формулы его оксидов и гидроксидов, отвечающих этим степеням окисления. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида хрома (III).

57. Атомные массы элементов в периодической системе непрерывно увеличиваются, тогда как свойства простых тел изменяются периодически. Чем это можно объяснить? Дайте мотивированный ответ.

58. Какова современная формулировка периодического закона? Объясните, почему в периодической системе элементов аргон, кобальт, теллур и торий помещены соответственно перед калием, никелем, йодом и протактинием, хотя и имеют большую атомную массу?

59. Какую низшую и высшую степени окисления проявляют углерод, фосфор, сера и йод? Почему? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

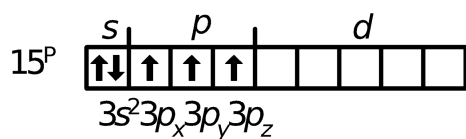
60. Атомы каких элементов четвертого периода периодической системы образуют оксид, отвечающий их высшей степени окисления $\text{Э}_2\text{O}_5$? Какой из них дает газообразное соединение с водородом? Составьте формулы кислот, отвечающих этим оксидам, и изобразите их графически?

Химическая связь и строение молекул.

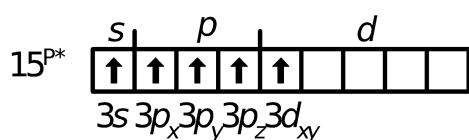
Конденсированное состояние вещества

Пример 1. Какую валентность, обусловленную неспаренными электронами (спин-валентность), может проявлять фосфор в нормальном и возбужденном (*) состояниях?

Решение. Распределение электронов внешнего энергетического уровня фосфора, ... $3s^2 3p^3$ (учитывая правило Хунда, $3s^2 3p_x 3p_y 3p_z$) по квантовым ячейкам имеет вид:



Атомы фосфора имеют свободные d -орбитали, поэтому возможен переход одного $3s$ -электрона в $3d$ -состояние:



Отсюда валентность (спинвалентность) фосфора в нормальном состоянии равна трем, а в возбужденном – пяти.

Пример 2. Что такое гибридизация валентных орбиталей? Какое строение имеют молекулы типа AB_n если связь в них образуется за счет sp -, sp^2 -, sp^3 - гибридизации орбиталей атома А?

Решение. Теория валентных связей (ВС) предполагает участие в образовании ковалентных связей не только "чистых" АО, но и "смешанных", так называемых гибридных, АО. При гибридизации первоначальная форма и энергия орбиталей (электронных облаков) взаимно изменяются и образуются орбитали (облака) новой одинаковой формы и одинаковой энергии. Число гибридных орбиталей (q) равно числу исходных. Ответ на поставленный вопрос отражен в табл. 4.

Таблица 4.

ГИБРИДИЗАЦИЯ ОРБИТАЛЕЙ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ МОЛЕКУЛ

Тип молекулы	Исходные орбитали атома А	Тип гибридизации	Число гибридных орбиталей атома А	Пространственная конфигурация молекулы
AB_2	$s + p$	sp	2	Линейная
AB_3	$s + p + p$	sp^2	3	Треугольная
AB_4	$s + p + p + p$	sp^3	4	Тетраэдрическая

Пример 3. Как метод молекулярных орбиталей (МО) описывает строение двухатомных гомоядерных молекул элементов, второго периода?

Решение. Метод валентных связей (ВС) не может объяснить целый ряд свойств и строение некоторых молекул (парамагнетизм молекулы O_2 ; большую прочность связей в

молекулярных ионах F_2^+ и O_2^+ , чем, соответственно, в молекулах F_2 и O_2 ; наоборот,

меньшую прочность связи в ионе N_2^+ , чем в молекуле N_2 ; существование

молекулярного иона He_2^+ и неустойчивость молекулы He_2 и т.п.). Более плодотворным оказался другой подход к объяснению ковалентной связи – метод молекулярных орбиталей (МО). В методе МО состояние молекулы описывается как совокупность электронных молекулярных орбиталей. При этом число молекулярных орбиталей равно сумме атомных орбиталей. Молекулярной орбитали, возникающей от сложения атомных орбиталей (АО), соответствует более низкая энергия, чем исходным орбиталям. Такая МО имеет повышенную электронную плотность в пространстве между ядрами, способствует образованию химической связи и называется *связывающей*. Молекулярной орбитали, образовавшейся от вычитания атомных, соответствует более высокая энергия, чем атомным орбиталям. Электронная плотность в этом случае сконцентрирована за ядрами атомов, а между ними равна нулю. Подобные МО энергетически менее выгодны, чем исходные АО, они приводят к ослаблению химической связи и называются *разрыхляющими*. Электроны, занимающие связывающие и разрыхляющие орбитали, называют соответственно связывающими (св) и разрыхляющими (разр) электронами. Заполнение молекулярных орбиталей происходит при соблюдении принципа Паули и правила Хунда по мере увеличения их энергии в такой последовательности:

$$\sigma^{\uparrow\downarrow} 1s < \sigma^{\uparrow\downarrow} 1s < \sigma^{\uparrow\downarrow} 2s < \sigma^{\uparrow\downarrow} 2s < \sigma^{\uparrow\downarrow} 2p_x < \\ < \pi^{\uparrow\downarrow} 2p_y = \pi^{\uparrow\downarrow} 2p_z < \pi^{\uparrow\downarrow} 2p_y = \pi^{\uparrow\downarrow} 2p_z < \pi^{\uparrow\downarrow} 2p_x$$

На рис. 2. изображена энергетическая схема образования молекулярных орбиталей из атомных для двухатомных гомоядерных (одного и того же элемента) молекул элементов второго периода. Число связывающих и разрыхляющих электронов зависит от их числа в атомах исходных элементов.

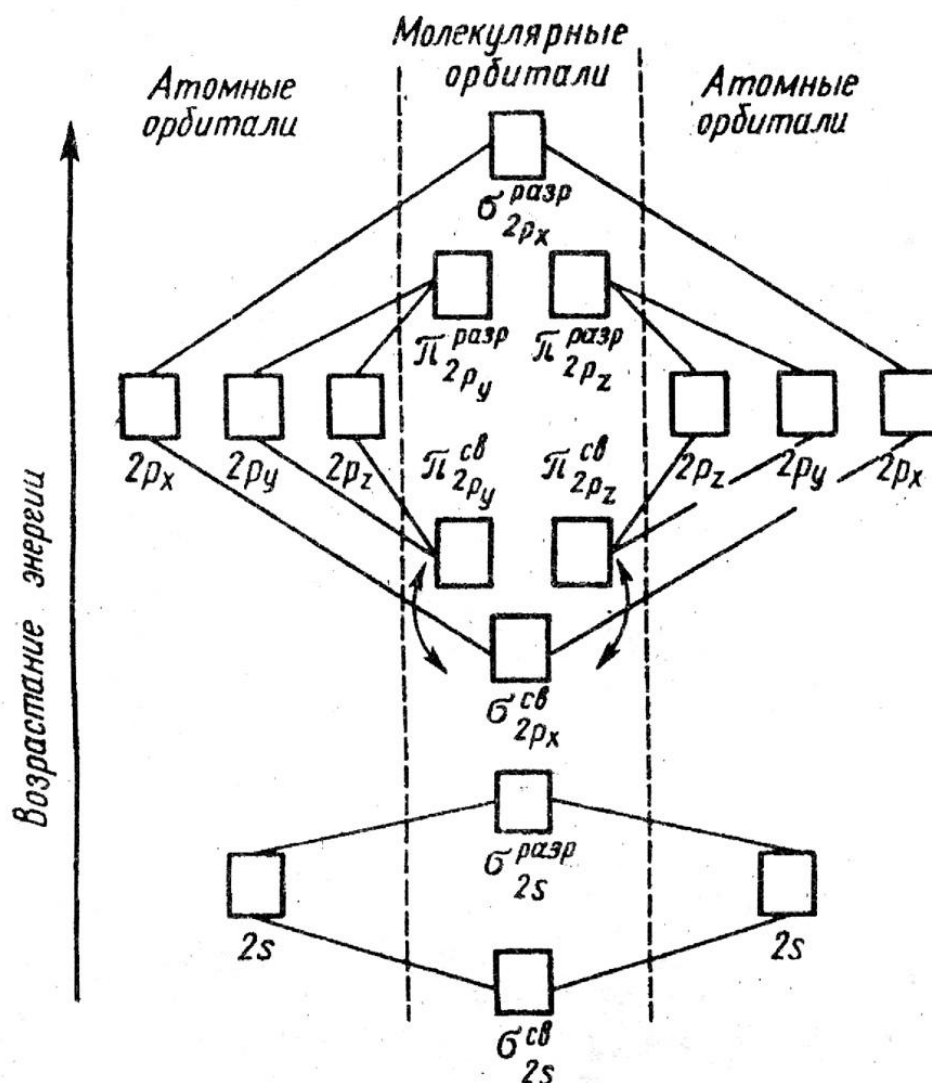


Рис. 2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ ИЗ АТОМНЫХ ДЛЯ ГОМОЯДЕРНЫХ МОЛЕКУЛ ВТОРОГО ПЕРИОДА

Следует отметить, что при образовании молекул B_2 , C_2 и N_2 энергия связывающей $s2p_x$ -орбитали больше энергии связывающих $p2p_y$ - и $p2p_z$ -орбиталей, тогда как в молекулах O_2 и F_2 , наоборот, энергия связывающих $p2p_y$ - и $p2p_z$ -орбиталей больше энергии связывающей $s2p_x$ -орбитали. Это нужно учитывать при изображении энергетических схем (рис. 2) соответствующих молекул.

Порядок связи в молекуле определяется разностью между числом связывающих и разрыхляющих орбиталей, деленный на два. Порядок связи может быть равен нулю (молекула не существует), целому или дробному положительному числу.

Подобно электронным формулам, показывающим распределение электронов в атоме по атомным орбиталям, в методе МО составляются формулы молекул, отражающие их электронную конфигурацию. По аналогии с атомными *s*-, *p*-, *d*-, *f*-орбиталями молекулярные орбитали обозначаются греческими буквами *s p d j*.

Так, электронная конфигурация молекул O₂ описывается следующим образом:

$$\hat{I}_2 [KK(\sigma_s^{\uparrow\downarrow})^2 (\sigma_s^{\delta\alpha\delta\delta})^2 (\sigma p_x^{\uparrow\downarrow})^2 (\pi p_y^{\uparrow\downarrow})^2 (\pi p_z^{\uparrow\downarrow})^2 \pi p_y^{\delta\alpha\delta\delta} \pi p_z^{\delta\alpha\delta\delta}]$$

Буквами КК показано, что четыре 1 *s*-электрона (два связывающих и два разрыхляющих) практически не оказывают влияния на химическую связь.

Контрольные вопросы

61. Какую химическую связь называют ковалентной? Чем можно объяснить направленность ковалентной связи? Как метод валентных связей (ВС) объясняет строение молекулы воды?

62. Какую ковалентную связь называют полярной? Что служит количественной мерой полярности ковалентной связи? Исходя из значений электроотрицательности атомов соответствующих элементов? определите, какая из связей: HI, ICl, BrF – наиболее полярна.

63. Какой способ образования ковалентной связи называют донорно-акцепторным? Какие химические связи имеются в ионах NN_4^+ и BF_4^- ? Укажите донор и акцептор.

64. Как метод валентных связей (ВС) объясняет линейное строение молекулы BeCl_2 и тетраэдрическое CH_4 ?

65. Какую ковалентную связь называют *s*-связью и какую *p*-связью? Разберите на примере строения молекулы азота.

66. Сколько неспаренных электронов имеет атом хлора в нормальном и возбужденном состояниях? Распределите эти электроны по квантовым ячейкам. Чему равна валентность хлора, обусловленная неспаренными электронами?

67. Распределите электроны атома серы по квантовым ячейкам. Сколько неспаренных электронов имеют ее атомы в нормальном и возбужденном состояниях? Чему равна валентность серы, обусловленная неспаренными электронами?

68. Что называют электрическим моментом диполя? Какая из молекул HCl, HBr, HI имеет наибольший момент диполя? Почему?

69. Какие кристаллические структуры называют ионными, атомными, молекулярными и металлическими? Кристаллы каких веществ: алмаз, хлорид натрия, диоксид углерода, цинк – имеют указанные структуры?

70. Как метод валентных связей (ВС) объясняет угловое строение молекул H_2S и линейное молекулы CO_2 ?

71. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы He_2 и молекулярного иона He_2^+ по методу молекулярных орбиталей. Как метод МО объясняет устойчивость иона He_2^+ и невозможность существования молекулы He_2 ?

72. Какую химическую связь называют водородной? Между молекулами каких веществ она образуется? Почему H_2O и HF, имея меньшую молекулярную массу, плавятся и кипят при более высоких температурах, чем их аналоги?

73. Какую химическую связь называют ионной? Каков механизм ее образования? Какие свойства ионной связи отличают ее от ковалентной? Приведите два

примера типичных ионных соединений. Напишите уравнения превращения соответствующих ионов в нейтральные атомы.

74. Что следует понимать под степенью окисления атома? Определите степень окисления атома углерода и его валентность, обусловленную числом неспаренных электронов, в соединениях CH_4 , CH_3OH , HCOOH , CO_2 .

75. Какие силы молекулярного взаимодействия называют ориентационными, индукционными и дисперсионными? Когда возникают эти силы и какова их природа?

76. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулярного иона H_2^+ и молекулы H_2 по методу молекулярных орбиталей. Где энергия связи больше? Почему?

77. Какие электроны атома бора участвуют в образовании ковалентных связей? Как метод валентных связей (ВС) объясняет симметричную треугольную форму молекулы BF_3 ?

78. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы O_2 по методу молекулярных орбиталей (МО). Как метод МО объясняет парамагнитные свойства молекулы кислорода?

79. Нарисуйте энергетическую схему образования молекул F_2 по методу молекулярных орбиталей (МО). Сколько электронов находится на связывающих и разрыхляющих орбиталях? Чему равен порядок связи в этой молекуле?

80. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы N_2 по методу молекулярных орбиталей (МО). Сколько электронов находится на связывающих и разрыхляющих орбиталях? Чему равен порядок связи в этой молекуле?

Энергетика химических процессов (термохимические расчеты)

При решении задач этого раздела см. табл. 5.

Науку о взаимных превращениях различных видов энергии называют *термодинамикой*. Термодинамика устанавливает законы этих превращений, а также направление самопроизвольного течения различных процессов в данных условиях.

При химических реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, рвутся связи в исходных веществах и возникают новые связи в конечных продуктах. Эти изменения сопровождаются поглощением или выделением энергии. В большинстве случаев этой энергией является теплота. Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называют *термохимией*. Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называют *экзотермическими*, а те, которые сопровождаются поглощением теплоты, – *эндотермическими*. Теплоты реакций являются, таким образом, мерой изменения свойств системы, и знание их может иметь большое значение при определении условий протекания тех или иных реакций.

При любом процессе соблюдается закон сохранения энергии как проявление более общего закона природы – закона сохранения материи. Теплота Q , поглощенная системой, идет на изменение ее внутренней энергии DU и на совершение работы A :

$$Q = DU + A$$

Внутренняя энергия системы U – это общий ее запас, включающий энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов, внутриядерную энергию и т.д. Внутренняя энергия – полная энергия системы без потенциальной энергии,

обусловленной положением системы в пространстве, и без кинетической энергии системы как целого. Абсолютное значение внутренней энергии U -веществ неизвестно, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Внутренняя энергия, как и любой вид энергии, является функцией состояния, т.е. ее изменение однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс $DU = U_2 - U_1$, где DU – изменение внутренней энергии системы при переходе от начального состояния U_1 в конечное U_2 . Если $U_2 > U_1$, то $DU > 0$. Если $U_2 < U_1$, то $DU < 0$.

Теплота и работа функциями состояния не являются, ибо они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы. При химических реакциях A – это работа против внешнего давления, т.е. в первом приближении $A = pDV$, где DV – изменение объема системы ($V_2 - V_1$). Так как большинство химических реакций проходит при постоянном давлении, то для изобарно-изотермического процесса (p -const, T -const) теплота

$$\begin{aligned} Q_p &= DU + pDV, \\ Q_p &= (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1); \\ Q_p &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \end{aligned}$$

Сумма $U + pV$ обозначим через H , тогда:

$$Q_p = H_2 - H_1 = DH.$$

Величину H называют *энтальпией*. Таким образом, теплота при p =const и T =const приобретает свойство функции состояния и не зависит от пути, по которому протекает процесс. Отсюда теплота реакции в изобарно-изотермическом процессе Q_p равна изменению энтальпии системы DH (если единственным видом работы является работа расширения):

$$Q_p = DH.$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния; ее изменение (DH) определяется только начальными и конечными состояниями системы и не зависит от пути перехода. Нетрудно видеть, что теплота реакции в изохорно-изотермическом процессе (V =const; T =const), при котором $DV = 0$, равна изменению внутренней энергии системы:

$$Q_V = DU.$$

Теплоты химических процессов, протекающих при p , T =const и V , T =const, называют *тепловыми эффектами*.

При экзотермических реакциях энтальпия системы уменьшается и $DH < 0$ ($H_2 < H_1$), а при эндотермических энтальпия системы увеличивается и $DH > 0$ ($H_2 > H_1$). В дальнейшем тепловые эффекты всюду выражаются через DH .

Термохимические расчеты основаны на законе Гесса (1840): *тепловой эффект реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода*.

Часто в термохимических расчетах применяют следствие из закона Гесса: *тепловой эффект реакции ($DH_{x,p}$) равен сумме теплот образования $DH_{обр}$ продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции*

$$\Delta H_{\text{р.д.}} = \sum \Delta H_{\text{іаđ}}^{\text{іđіä}} - \sum \Delta H_{\text{іаđ}}^{\text{ěñđ}} \quad (1)$$

Пример 1. При взаимодействии кристаллов хлорида фосфора (V) с парами воды образуется жидкий $POCl_3$ и хлористый водород. Реакция сопровождается выделением 111,4 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции.

Решение. Уравнения реакций, в которых около символов химических соединений указываются их агрегатные состояния или кристаллическая модификация, а также численное значение тепловых эффектов, называют *термохимическими*. В термохимических уравнениях, если это специально не оговорено, указываются значения тепловых эффектов при постоянном давлении Q_p , равные изменению энтальпии системы ΔH . Значение ΔH приводят обычно в правой части уравнения, отделяя его запятой или точкой с запятой. Приняты следующие сокращенные обозначения агрегатного состояния веществ: г – газообразное, ж – жидкое, к – кристаллическое. Эти символы опускаются, если агрегатное состояние веществ очевидно.

Если в результате реакции выделяется теплота, то $\Delta H < 0$. Учитывая сказанное, составляем термохимическое уравнение данной в примере реакции:

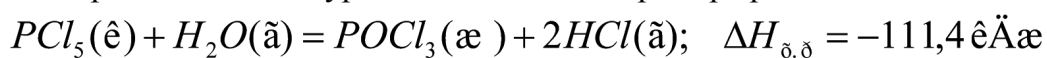
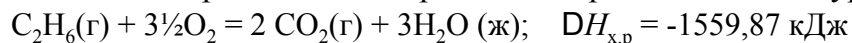


Таблица 5.

**СТАНДАРТНЫЕ ТЕПЛОТЫ (ЭНТАЛЬПИИ)
ОБРАЗОВАНИЯ ΔH°_{298} НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ**

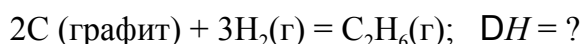
ВЕЩЕСТВО	СОСТОЯНИЕ	ΔH°_{298} , кДж/моль	ВЕЩЕСТВО	СОСТОЯНИЕ	ΔH°_{298} , кДж/моль
C_2H_2	г	+226,75	CO	г	-110,52
CS_2	г	+115,28	CH_3OH	г	-201,17
NO	г	+90,37	C_2H_5OH	г	-235,31
C_6H_6	г	+82,93	H_2O	г	-241,83
C_2H_4	г	+52,28	H_2O	ж	-285,84
H_2S	г	-20,15	NH_4Cl	к	-315,39
NH_3	г	-46,19	CO_2	г	-393,51
CH_4	г	-74,85	Fe_2O_3	к	-822,10
C_2H_6	г	-84,67	$Ca(OH)_2$	к	-986,50
HCl	г	-92,31	Al_2O_3	к	-1669,80

Пример 2. Реакция горения этана выражается термохимическим уравнением

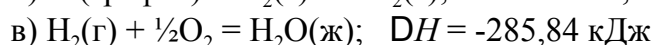
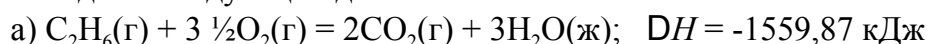


Вычислите теплоту образования этана, если известны теплоты образования $CO_2(g)$ и $H_2O(ж)$ (табл. 5).

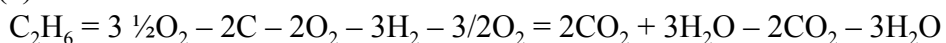
Решение. Теплотой образования (энтальпией) данного соединения называют тепловой эффект реакции образования 1 моль этого соединения из простых веществ, взятых в их устойчивом состоянии при данных условиях. Обычно теплоты образования относят к стандартному состоянию, т.е. 25°C (298 К) и $1,013 \times 10^5$ Па, и обозначают через ΔH°_{298} . Так как тепловой эффект с температурой изменяется незначительно, то здесь и в дальнейшем индексы опускаются, и тепловой эффект обозначается через ΔH . Следовательно, нужно вычислить тепловой эффект реакции, термохимическое уравнение которой имеет вид:



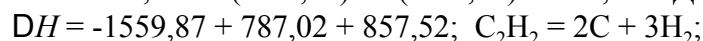
исходя из следующих данных:



На основании закона Гесса с термохимическими уравнениями можно оперировать так же, как и с алгебраическими. Для получения искомого результата следует уравнение (б) умножить на 2, уравнение (а) – на 3, а затем сумму этих уравнений вычесть из уравнения (а):



$$\Delta H = -1559,87 - 2(-393,51) - 3(-285,84) = +84,67 \text{ кДж};$$



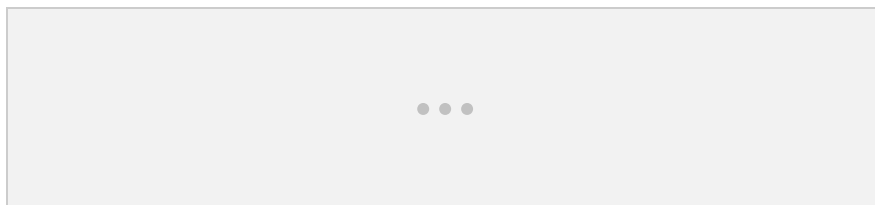
$$\Delta H = +84,67 \text{ кДж}$$

Так как теплота образования равна теплоте разложения с обратным знаком, то

$\Delta H^\circ_{298}(\tilde{a}) = -84,67 \text{ кДж}$. К тому же результату придем, если для решения задачи применить вывод из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{с.с.}} = 2\Delta_f \text{H}_{\text{H}_2} + 3\Delta_f \text{H}_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta_f \text{H}_{\text{C}_2\text{H}_6} - 3\frac{1}{2}\Delta_f \text{H}_{\text{O}_2}$$

Учитывая, что теплоты образования простых веществ условно приняты равными нулю:

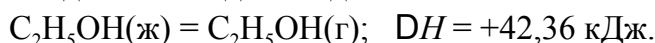


Пример 3. Реакция горения этилового спирта выражается термохимическим уравнением:



Вычислите тепловой эффект реакции, если известно, что молярная (молярная) теплота парообразования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$ равна +42,36 кДж и известны теплоты образования: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г})$; $\text{CO}_2(\text{г})$; $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ (см. табл. 5).

Решение. Для определения ΔH реакции необходимо знать теплоту образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$. Последнюю находим из данных:



$$+42,36 = -235,31 - \Delta_f \text{H}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г})} \quad (\text{э.});$$

$$\Delta_f \text{H}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г})} (\text{э.}) = -235,31 - 42,36 = -277,67 \text{ кДж.}$$

Вычисляем ΔH реакции, применяя следствия из закона Гесса:

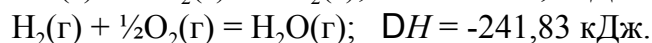
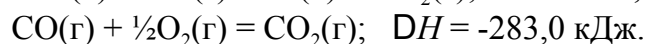
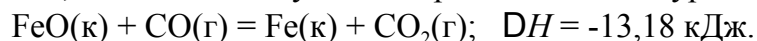
$$\Delta H_{\text{х.р.}} = 2(-393,51) + 3(-285,84) + 277,67 = -1366,87 \text{ кДж.}$$

Контрольные вопросы

81. Вычислите, какое количество теплоты выделится при восстановлении Fe_2O_3 металлическим алюминием, если было получено 335,1 г железа. *Ответ:* 2543,1 кДж.

82. Газообразный этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ можно получить при взаимодействии этилена $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$ и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект. *Ответ:* -45,76 кДж.

83. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида железа (II) водородом, исходя из следующих термохимических уравнений:

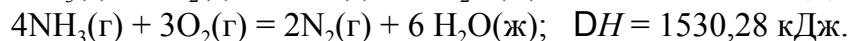
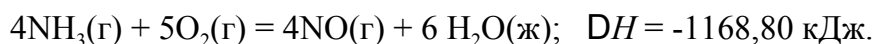


Ответ: +27,99 кДж.

84. При взаимодействии газообразных сероводорода и диоксида углерода образуются пары воды и сероуглерод $\text{CS}_2(\text{г})$. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект. *Ответ:* +65,43 кДж.

85. Напишите термохимическое уравнение реакции между $\text{CO}(\text{г})$ и водородом, в результате которой образуются $\text{CH}_4(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$. Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 67,2 л метана в пересчете на нормальные условия? *Ответ:* 618,48 кДж.

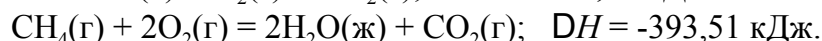
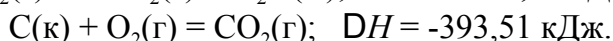
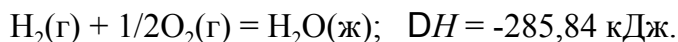
86. Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования NO ? Вычислите теплоту образования NO , исходя из следующих термохимических уравнений:



Ответ: 90,37 кДж.

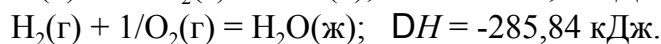
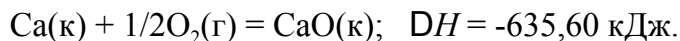
87. Кристаллический хлорид аммония образуется при взаимодействии газообразных аммиака и хлорида водорода. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 10 л аммиака в пересчете на нормальные условия? *Ответ:* 78,97 кДж.

88. Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования метана? Вычислите теплоту образования метана, исходя из следующих термохимических уравнений:



Ответ: -74,88 кДж.

89. Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования гидроксида кальция? Вычислите теплоту образования гидроксида кальция, исходя из следующих термохимических уравнений:



Ответ: -986,50 кДж.

90. Тепловой эффект какой реакции сгорания жидкого бензола с образованием паров воды и диоксида углерода равен -3135,58 кДж. Составьте термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования $\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$. *Ответ:* +49,03 кДж.

91. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 165 л (н.у.) ацетилена C_2H_2 , если продуктами сгорания являются диоксид углерода и пары воды? *Ответ:* 924,88 кДж.

92. При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды и оксид азота. Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 44,8 л NO в пересчете на нормальные условия? *Ответ:* 452,37 кДж.

93. Реакция горения метилового спирта выражается термохимическим уравнением:



Вычислите тепловой эффект этой реакции, если известно, что молярная теплота парообразования $\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$ равна +37,4 кДж. *Ответ:* -726,62 кДж.

94. При сгорании 11,5 г жидкого этилового спирта выделилось 308,71 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение реакции, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Вычислите теплоту образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$. *Ответ:*

-277,67 кДж/моль.

95. Реакция горения бензола выражается термохимическим уравнением:

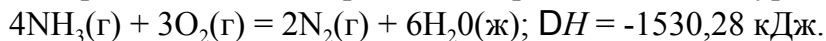


Вычислите тепловой эффект этой реакции, если известно, что молярная теплота парообразования бензола равна +33,9 кДж. *Ответ:* -3135,58 кДж.

95. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения 1 моль этана $\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$, в результате которой образуются пары воды и диоксид

углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 м³ этана в пересчете на нормальные условия? *Ответ:* 63742,86 кДж.

97. Реакция горения аммиака выражается термохимическим уравнением:



Вычислите теплоту образования $\text{NH}_3(\text{г})$. *Ответ:* -46,19 кДж/моль.

98. При взаимодействии 6,3 г железа с серой выделилось 11,31 кДж теплоты. Вычислите теплоту образования сульфида железа FeS . *Ответ:* -100,26 кДж/моль.

99. При сгорании 1 л ацетилена (н.у.) выделяется 56,053 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение реакции, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Вычислите теплоту образования $\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$. *Ответ:* 226,75 кДж/моль.

100. При получении эквивалентной массы гидроксида кальция из $\text{CaO}(\text{к})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ выделяется 32,53 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования оксида кальция. *Ответ:* -635,6 кДж.

Химическое сродство

При решении задач этого раздела см. табл. 5-7.

Самопроизвольно могут протекать реакции, сопровождающиеся не только выделением, но и поглощением теплоты.

Реакция, идущая при данной температуре с выделением теплоты, при другой температуре проходит с поглощением теплоты. Здесь проявляется диалектический закон единства и борьбы противоположностей. С одной стороны, система стремится к упорядочению (агрегации), к уменьшению H ; с другой стороны, система стремится к беспорядку (деагрегации). Первая тенденция растет с понижением, а вторая – с повышением температуры. Тенденцию к беспорядку характеризует величина, которую называют *энтропией*.

Энтропия S , так же как внутренняя энергия U , энтальпия H , объем V и др., является свойством вещества, пропорциональным его количеству. S , U , H , V обладают аддитивными свойствами, т.е. при соприкосновении системы суммируются. Энтропия отражает движение частиц вещества и является *мерой неупорядоченности системы*. Она возрастает с увеличением движения частиц: при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связей между атомами и т.п. Процессы, связанные с упорядоченностью системы: конденсация, кристаллизация, сжатие, упрочнение связей, полимеризация и т.п., – ведут к уменьшению энтропии. Энтропия является функцией состояния, т.е. ее изменение (ΔS) зависит только от начального (S_1) и конечного (S_2) состояния и не зависит от пути процесса:

$$\Delta S_{\text{с.о.}} = \sum S_{\text{ид.}}^{\text{и}} - \sum S_{\text{е.н.}}^{\text{и}}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1. \text{ Если } S_2 > S_1, \text{ то } \Delta S > 0. \text{ Если } S_2 < S_1, \text{ то } \Delta S < 0. \quad (2)$$

Так как энтропия растет с повышением температуры, то можно считать, что мера беспорядка $\propto T\Delta S$. Энтропия выражается в Дж/(моль • К). Таким образом, движущая сила процесса складывается из двух сил: стремления к упорядочению (H) и стремления к беспорядку (TS). При $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ общую движущую силу процесса, которую обозначают DG , можно найти из соотношения:

$$DG = (H_2 - H_1) - (TS_2 - TS_1); \quad DG = \Delta H - T\Delta S.$$

Величина G называется изобарно-изотермическим потенциалом или энергией Гиббса. Итак, мерой химического сродства является убыль энергии Гиббса (DG), которая зависит от природы вещества, его количества и от температуры. Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому

$$\Delta G_{\text{с.д}} = \sum \Delta G_{\text{и.д}}^{\text{и.д.и.д.}} - \sum \Delta G_{\text{и.д}}^{\text{е.д.и.д.}} \quad (3)$$

Самопроизвольно протекающие процессы идут в сторону уменьшения потенциала и, в частности, в сторону уменьшения DG . Если $DG < 0$, процесс принципиально осуществим; если $DG > 0$, процесс самопроизвольно проходить не может. Чем меньше DG , тем сильнее стремление к протеканию данного процесса и тем дальше он от состояния равновесия, при котором $DG = 0$ и $DH = TDS$.

Из соотношения $DG = DH - TDS$ видно, что самопроизвольно могут протекать и процессы, для которых $DH > 0$ (эндотермические). Это возможно, когда $DS > 0$, но $|TDS| > |DH|$, и тогда $DG < 0$. С другой стороны, экзотермические реакции ($DH < 0$) самопроизвольно не протекают, если при $DS < 0$ окажется, что $DG > 0$.

Таблица 6.

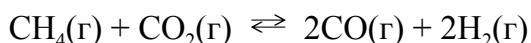
СТАНДАРТНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ
 DG°_{298} НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ

ВЕЩЕСТВО	СОСТОЯНИЕ	DG°_{298} , кДж/моль	ВЕЩЕСТВО	СОСТОЯНИЕ	DG°_{298} , кДж/моль
BaCO ₃	к	-1138,8	FeO	к	-244,3
CaCO ₃	к	-1128,75	H ₂ O	ж	-237,19
Fe ₃ O ₄	к	-1014,2	H ₂ O	г	-228,59
BeCO ₃	к	-944,75	PbO ₂	к	-219,0
CaO	к	-604,2	CO	г	-137,27
BeO	к	-581,61	CH ₄	г	-50,79
BaO	к	-528,4	NO ₂	г	+51,79
CO ₂	г	-394,38	NO	г	+86,69
NaCl	к	-384,03	C ₂ H ₂	г	+209,20
ZnO	к	-318,2			

Пример 1. В каком состоянии энтропия 1 моль вещества больше: в кристаллическом или в парообразном при той же температуре?

Решение. Энтропия есть мера неупорядоченности состояния вещества. В кристалле частицы (атомы, ионы) расположены упорядоченно и могут находиться лишь в определенных точках пространства, а для газа таких ограничений нет. Объем 1 моль газа гораздо больше, чем объем 1 моль кристаллического вещества; возможность хаотичного движения молекул газа больше. А так как энтропию можно рассматривать как количественную меру атомно-молекулярной структуры вещества, то энтропия 1 моль паров вещества больше энтропии 1 моль его кристаллов при одинаковой температуре.

Пример 2. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе:



Решение. Для ответа на вопрос следует вычислить DG°_{298} прямой реакции. Значения DG°_{298} соответствующих веществ приведены в табл. 6. Зная, что DG есть

функция состояния и что DG для простых веществ, находящихся в устойчивых при стандартных условиях агрегатных состояниях, равны нулю, находим DG°_{298} процесса:

$$DG^{\circ}_{298} = 2(-137,27) + 2(0) - (-50,79 - 394,38) = +170,63 \text{ кДж.}$$

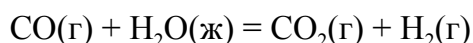
То, что $DG^{\circ}_{298} > 0$, указывает на невозможность самопроизвольного протекания прямой реакции при $T = 298 \text{ К}$ и равенстве давлений взятых газов $1,013 \times 10^5 \text{ Па}$ (760 мм рт. ст. = 1 атм).

Таблица 7.

СТАНДАРТНЫЕ АБСОЛЮТНЫЕ ЭНТРОПИИ S°_{298} НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ

ВЕЩЕСТВО	СОСТОЯНИЕ	S°_{298} , Дж/(моль×К)	ВЕЩЕСТВО	СОСТОЯНИЕ	S°_{298} , Дж/(моль×К)
C	Алмаз	2,44	H ₂ O	г	188,72
C	Графит	5,69	N ₂	г	191,49
Fe	к	27,2	NH ₃	г	162,50
Ti	к	30,7	CO	г	197,91
S	Ромб.	31,9	C ₂ H ₂	г	200,82
TiO ₂	к	50,3	O ₂	г	205,03
FeO	к	54,0	H ₂ S	г	205,64
H ₂ O	ж	69,94	NO	г	210,20
Fe ₂ O ₃	к	89,96	CO ₂	г	213,65
NY ₄ Cl	к	94,5	C ₂ H ₄	г	219,45
CH ₃ OH	ж	126,8	Cl ₂	г	222,95
H ₂	г	130,59	NO ₂	г	240,46
Fe ₃ O ₄	к	146,4	PCl ₃	г	311,66
CH ₄	г	186,19	PCl ₅	г	352,71
HCl	г	186,68			

Пример 3. На основании стандартных теплот образования (табл. 5) и абсолютных стандартных энтропий веществ (табл. 7) вычислите DG°_{298} реакции, протекающей по уравнению:



Решение. $DG^{\circ} = DH^{\circ} - TDS^{\circ}$; DH и DS – функции состояния, поэтому:

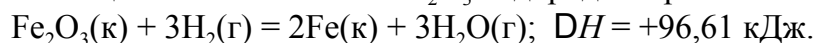
$$\Delta H^{\circ}_{\text{р.р.}} = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{ф.б.}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{в.б.}}; \quad \Delta S^{\circ}_{\text{р.р.}} = \sum \Delta S^{\circ}_{\text{ф.б.}} - \sum \Delta S^{\circ}_{\text{в.б.}}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{р.р.}} = (-393,51 + 0) - (-110,52 - 285,84) = +2,85 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{р.р.}} = (213,65 + 130,59) - (197,91 + 69,94) = +76,39 = 0,07639 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$\Delta G^{\circ} = +2,85 - 298 \cdot 0,07639 = -19,91 \text{ кДж}.$$

Пример 4. Реакция восстановления Fe₂O₃ водородом протекает по уравнению:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии $DS = 0,1387 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}$? При какой температуре начнется восстановление Fe₂O₃?

Решение. Вычисляем DG° реакции:

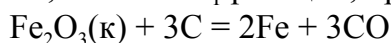
$$DG = DH - TDS = 96,61 - 298 \times 0,1387 = +55,28 \text{ кДж.}$$

Так как $DG > 0$, то реакция при стандартных условиях невозможна; наоборот, при этих условиях идет обратная реакция окисления железа (коррозия). Найдем температуру, при которой $DG = 0$:

$$\Delta H = T\Delta S; T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{96,61}{0,1387} = 695,5 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Следовательно, при температуре » 696,5 К начнется реакции восстановления Fe_2O_3 . Иногда эту температуру называют температурой начала реакции.

Пример 5. Вычислите ΔH° , ΔS° и ΔG°_T реакции, протекающей по уравнению:



Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 углеродом при температурах 500 и 1000 К?

Решение. $\Delta H^{\circ}_{\text{х.р}}$ и $\Delta S^{\circ}_{\text{х.р}}$ находим из соотношений (1) и (2) так же, как в примере 3:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{х.р}} = [3(-110,52) + 2 \times 0] - [-822,10 + 3 \times 0] = -331,56 + 822,10 = 490,54 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{х.р}} = (2 \times 27,2 + 3 \times 197,91) - (89,96 + 3 \times 5,69) = 541,1 \text{ Дж/К}.$$

Энергию Гиббса при соответствующих температурах находим из соотношения $\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ} - T\Delta S$:

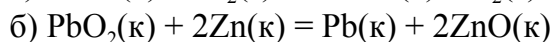
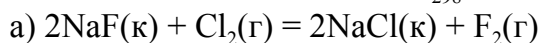
$$\Delta G^{\circ}_{500} = 490,54 - 500 \frac{541,1}{1000} = +219,99 \text{ кДж};$$

$$\Delta G^{\circ}_{1000} = 490,54 - 1000 \frac{541,1}{1000} = -50,56 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta G^{\circ}_{500} > 0$, а $\Delta G^{\circ}_{1000} < 0$, то восстановление Fe_2O_3 углеродом возможно при 1000 К и невозможно при 500 К.

Контрольные вопросы

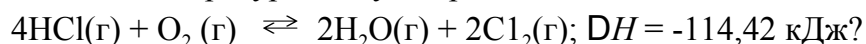
101. Вычислите ΔG°_{298} для следующих реакций:



Можно ли получить фтор по реакции (а) и восстановить PbO_2 цинком по реакции (б)?

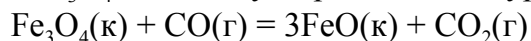
Ответ: +313,94 кДж; -417,4 кДж.

102. При какой температуре наступит равновесие системы:



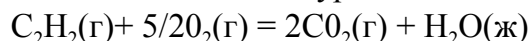
Хлор или кислород в этой системе является более сильным окислителем и при каких температурах? *Ответ:* 891 К.

103. Восстановление Fe_3O_4 оксидом углерода идет по уравнению:



Вычислите ΔG°_{298} и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях. Чему равно ΔS°_{298} в этом процессе? *Ответ:* +24,19 кДж; +31,34 Дж/ (моль • К).

104. Реакция горения ацетилена идет по уравнению:



Вычислите ΔG°_{298} и ΔS°_{298} . Объясните уменьшение энтропии в результате этой реакции. *Ответ:* -1235,15 кДж; -216,15 Дж/ (моль • К).

105. Уменьшается или увеличивается энтропия при переходах: а) воды в пар; б) графита в алмаз? Почему? вычислите ΔS°_{298} для каждого превращения. Сделайте вывод о количественном изменении энтропии при фазовых и аллотропических превращениях.

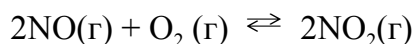
Ответ: а) 118,78 Дж/ (моль • К); б) -3,25 Дж/ (моль • К).

106. Чем можно объяснить, что при стандартных условиях невозможна экзотермическая реакция:



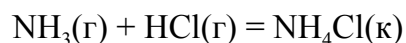
Зная тепловой эффект реакции и абсолютные стандартные энтропии соответствующих веществ, определите ΔG°_{298} этой реакции. *Ответ:* +19,91 кДж.

107. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе:



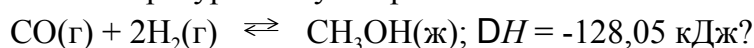
Ответ мотивируйте, вычислив ΔG°_{298} прямой реакции. *Ответ:* -69,70 кДж.

108. Исходя из значений стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропии соответствующих веществ, вычислите ΔG°_{298} реакции, протекающей по уравнению:



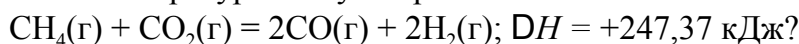
Может ли эта реакция при стандартных условиях идти самопроизвольно? *Ответ:* -92,08 кДж.

109. При какой температуре наступит равновесие системы:



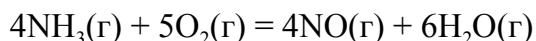
Ответ: »385,5 К.

110. При какой температуре наступит равновесие системы:



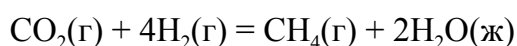
Ответ: »961,9 К.

111. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропии соответствующих веществ вычислите ΔG°_{298} реакции, протекающей по уравнению:



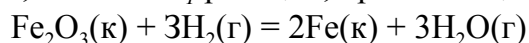
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? *Ответ:* -957,77 кДж.

112. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропии соответствующих веществ вычислите ΔG°_{298} реакции, протекающей по уравнению:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? *Ответ:* -130,89 кДж.

113. Вычислите ΔH° , ΔS° и ΔG°_T реакции, протекающей по уравнению:

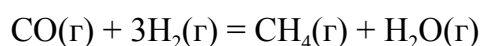


Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 водородом при температурах 500 и 2000 К?

Ответ: +96,61 кДж; 138,83 Дж/К; 27,2 кДж; -181,05 кДж.

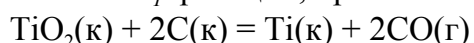
114. Какие из карбонатов: BeCO_3 или BaCO_3 – можно получить по реакции взаимодействия соответствующих оксидов с CO_2 ? Какая реакция идет наиболее энергично? Вывод сделайте, вычислив ΔG°_{298} реакций. *Ответ:* +31,24 кДж; -130,17 кДж; -216,02 кДж.

115. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропии соответствующих веществ вычислите ΔG°_{298} реакции, протекающей по уравнению:



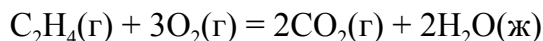
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? *Ответ:* -142,16 кДж.

116. Вычислите ΔH° , ΔS° и ΔG°_T реакции, протекающей по уравнению:



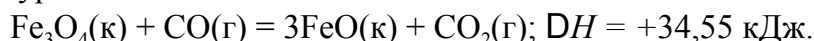
Возможна ли реакция восстановления TiO_2 углеродом при температурах 1000 и 3000 К?
Ответ: +722,86 кДж; 364,84 Дж/К; +358,02 кДж; -371,66 кДж.

117. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих «веществ» вычислите ΔG_{298}° реакции, протекающей по уравнению:



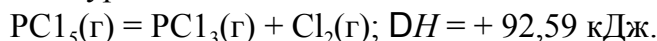
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? *Ответ:* -1331,21 кДж,

118. Определите, при какой температуре начнется реакция восстановления Fe_3O_4 , протекающая по уравнению:



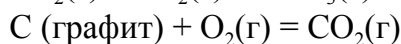
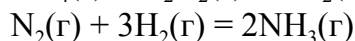
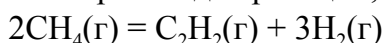
Ответ: 1102,4 К.

119. Вычислите, при какой температуре начнется диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по уравнению:



Ответ: 509 К.

120. Вычислите изменение энтропии для реакций, протекающих по уравнениям:



Почему в этих реакциях $\Delta S_{298}^\circ > 0$; < 0 ; ≈ 0 ?

Ответ: 220,21 Дж/К; -198,26 Дж/К; 2,93 Дж/К.

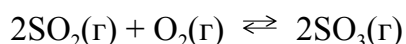
Химическая кинетика и равновесие

Кинетика – учение о скорости различных процессов, в том числе химических реакций. Критерием принципиальной осуществимости реакций является неравенство $\Delta G_{p, T}^\circ < 0$. Но это неравенство не является еще полной гарантией фактического течения процесса в данных условиях, не является достаточным для оценки кинетических возможностей реакции. Так, $\Delta G_{298, \text{H}_2\text{O}}^\circ(\text{г}) = -228,59 \text{ кДж/моль}$, а $\Delta G_{298, \text{Al}_3}^\circ(\text{к}) = -313,8 \text{ кДж/моль}$ и, следовательно, при $T = 298 \text{ К}$ и $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ возможны реакции, идущие по уравнениям:



Однако эти реакции при стандартных условиях идут только в присутствии катализатора (платины для первой и воды для второй). Катализатор как бы снимает кинетический "тормоз", и тогда проявляется термодинамическая природа вещества, Скорость химических реакций зависит от многих факторов, основные из которых – концентрация (давление) реагентов, температура и действие катализатора. Эти же факторы определяют и достижение равновесия в реагирующей системе.

Пример 1. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе:



если объем газовой смеси уменьшить в три раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ: $[\text{SO}_2] = a$, $[\text{O}_2] = b$, $[\text{SO}_3] = c$. Согласно закону действия масс скорости v прямой и обратной реакции до изменения объема:

$$v_{\text{пр}} = Ka^2b; v_{\text{обр}} = K_1c^2.$$

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза: $[SO_2] = 3a$, $[O_2] = 3b$; $[SO_3] = 3c$. При новых концентрациях скорости v' прямой и обратной реакции:

$$v'_{\text{пр}} = K(3a)^2(3b) = 27Ka^2b; v'_{\text{обр}} = K_1(3c)^2 = 9K_1c^2.$$

Отсюда:

$$\frac{v'_{\text{пр}}}{v_{\text{пр}}} = \frac{27Ka^2b}{Ka^2b} = 27; \frac{v'_{\text{обр}}}{v_{\text{обр}}} = \frac{9K_1c^2}{K_1c^2} = 9.$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной – только в девять раз. Равновесие системы сместилось в сторону образования SO_3 .

Пример 2. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30 до 70°C, если температурный коэффициент реакции равен 2.

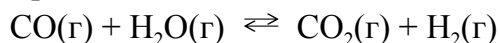
Решение. Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа по формуле:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}};$$

$$v_{T_2} = v_{T_1} 2^{\frac{70 - 30}{10}} = v_{T_1} 2^4 = 16v_{T_1}.$$

Следовательно, скорость реакции v_{T_2} при температуре 70°C больше скорости реакции v_{T_1} при температуре 30°C в 16 раз.

Пример 3. Константа равновесия гомогенной системы:



при 850°C равна 1. Вычислите концентрации всех веществ при равновесии, если исходные концентрации: $[CO]_{\text{исх}} = 3$ моль/л, $[H_2O]_{\text{исх}} = 2$ моль/л.

Решение. При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, а отношение констант этих скоростей постоянно и называется константой равновесия данной системы:

$$v_{\text{пр}} K_1 [CO][H_2O]; v_{\text{обр}} = K_2 [CO_2][H_2];$$

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}.$$

В условии задачи даны исходные концентрации, тогда как в выражение K_p входят только равновесные концентрации всех веществ системы. Предположим, что к моменту равновесия концентрации $[CO_2]_p = x$ моль/л. Согласно уравнению системы число молей образовавшегося водорода при этом будет также x моль/л. По столько же молей (x моль/л) CO и H_2O расходуется для образования по x молей CO_2 и H_2 . Следовательно, равновесные концентрации всех четырех веществ:

$$[CO_2]_p = [H_2]_p = x \text{ моль/л}; [CO]_p = (3 - x) \text{ моль/л}; \\ [H_2O]_p = (2 - x) \text{ моль/л}.$$

Зная константу равновесия, находим значение x , а затем исходные концентрации всех веществ:

$$1 = \frac{\tilde{\delta}^2}{(3 - \tilde{\delta})(2 - \tilde{\delta})};$$

$$\tilde{\delta}^2 = 6 - 2\tilde{\delta} - 3\tilde{\delta} + \tilde{\delta}^2; 5\tilde{\delta} = 6, \tilde{\delta} = 1,2 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, искомые равновесные концентрации:

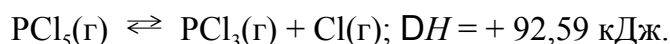
$$[\text{CO}_2]_{\text{р}} = 1,2 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2]_{\text{р}} = 1,2 \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}]_{\text{р}} = 3 - 1,2 = 1,8 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{р}} = 2 - 1,2 = 0,8 \text{ моль/л}.$$

Пример 4. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению:



Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции – разложения PCl_5 ?

Решение. Смещением или сдвигом химического равновесия называют изменение равновесных концентраций реагирующих веществ в результате изменения одного из условий реакции. Направление, в котором сместилось равновесие, определяется по принципу Ле Шателье: а) так как реакция разложения PCl_5 эндотермическая ($\Delta H > 0$) то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру; б) так как в данной системе разложение PCl_5 ведет к увеличению объема (из одной молекулы газа образуются две газообразные молекулы), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление; в) смещения равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации PCl_5 , так и уменьшением концентрации PCl_3 или Cl_2 .

Контрольные вопросы

121. Окисление серы и ее диоксида протекает по уравнениям: а) $\text{S}(\text{к}) + \text{O}_2 = \text{SO}_2(\text{к})$; б) $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3(\text{г})$

Как изменятся скорости этих реакций, если объемы каждой из систем уменьшить в четыре раза?

122. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$. Как изменится скорость прямой реакции – образования аммиака, если увеличить концентрацию водорода в три раза?

123. Реакция идет по уравнению $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$. Концентрации исходных веществ до начала реакции были: $[\text{N}_2] = 0,049 \text{ моль/л}$; $[\text{O}_2] = 0,01 \text{ моль/л}$. Вычислите концентрацию этих веществ в момент, когда $[\text{NO}] = 0,005 \text{ моль/л}$. *Ответ:* $[\text{N}_2] = 0,0465 \text{ моль/л}$; $[\text{O}_2] = 0,0075 \text{ моль/л}$.

124. Реакция идет по уравнению $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$. Концентрации участвующих в ней веществ были: $[\text{N}_2] = 0,80 \text{ моль/л}$; $[\text{H}_2] = 1,5 \text{ моль/л}$; $[\text{NH}_3] = 0,10 \text{ моль/л}$. Вычислите концентрацию водорода и аммиака, когда $[\text{N}_2] = 0,5 \text{ моль/л}$. *Ответ:* $[\text{NH}_3] = 0,70 \text{ моль/л}$; $[\text{H}_2] = 0,60 \text{ моль/л}$.

125. Реакция идет по уравнению $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$. Константа скорости этой реакции при некоторой температуре равна 0,16. Исходные концентрации реагирующих веществ: $[\text{H}_2] = 0,04 \text{ моль/л}$; $[\text{I}_2] = 0,05 \text{ моль/л}$. Вычислите начальную скорость реакции и ее скорость, когда $[\text{H}_2] = 0,03 \text{ моль/л}$. *Ответ:* $3,2 \cdot 10^{-4}$; $1,92 \cdot 10^{-4}$.

126. Вычислите, во сколько раз уменьшится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от 120 до 80°C. Температурный коэффициент скорости реакций 3.

127. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры на 60°C, если температурный коэффициент скорости данной реакции 2?

128. В гомогенной системе $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ равновесные концентрации реагирующих веществ: $[\text{CO}] = 0,2$ моль/л; $[\text{Cl}_2] = 0,3$ моль/л; $[\text{COCl}_2] = 1,2$ моль/л. Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации хлора и СО. *Ответ:* $K = 20$; $[\text{Cl}_2]_{\text{исх}} = 1,5$ моль/л; $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 1,4$ моль/л.

129. В гомогенной системе $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ равновесные концентрации реагирующих газов: $[\text{A}] = 0,06$ моль/л; $[\text{B}] = 0,12$ моль/л; $[\text{C}] = 0,216$ моль/л. Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации веществ А и В. *Ответ:* $K = 2,5$; $[\text{A}]_{\text{исх}} = 0,276$ моль/л; $[\text{B}]_{\text{исх}} = 0,552$ моль/л.

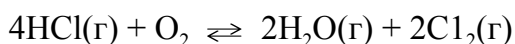
130. В гомогенной газовой системе $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ равновесие установилось при концентрациях: $[\text{B}] = 0,05$ моль/л и $[\text{C}] = 0,02$ моль/л. Константа равновесия системы равна 0,04. Вычислите исходные концентрации веществ А и В, *Ответ:* $[\text{A}]_{\text{исх}} = 0,22$ моль/л; $[\text{B}]_{\text{исх}} = 0,07$ моль/л.

131. Константа скорости реакции разложения N_2O , протекающей по уравнению $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$, равна $5 \cdot 10^{-4}$. Начальная концентрация $\text{N}_2\text{O} = 6,0$ моль/л. Вычислите начальную скорость реакции и ее скорость, когда разложится 50% N_2O . *Ответ:* $1,8 \cdot 10^{-2}$; $4,5 \cdot 10^{-3}$.

132. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы $\text{C}_2\text{O} + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$. Как изменится скорость прямой реакции – образования СО, если концентрацию CO_2 уменьшить в четыре раза? Как следует изменить давление, чтобы повысить выход СО?

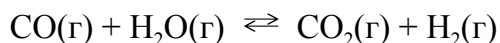
133. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы $\text{C} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$. Как следует изменить концентрацию и давление, чтобы сместить равновесие в сторону обратной реакции – образования водяных паров?

134. Равновесие гомогенной системы



установилось, при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{р}} = 0,14$ моль/л; $[\text{Cl}_2]_{\text{р}} = 0,14$ моль/л; $[\text{HCl}]_{\text{р}} = 0,20$ моль/л; $[\text{O}_2]_{\text{р}} = 0,32$ моль/л. Вычислите исходные концентрации хлороводорода и кислорода. *Ответ:* $[\text{HCl}]_{\text{исх}} = 0,48$ моль/л; $[\text{O}_2]_{\text{исх}} = 0,39$ моль/л.

135. Вычислите константу равновесия для гомогенной системы



если равновесные концентрации реагирующих веществ: $[\text{CO}]_{\text{р}} = 0,004$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{р}} = 0,064$ моль/л; $[\text{CO}_2]_{\text{р}} = 0,016$ моль/л; $[\text{H}_2]_{\text{р}} = 0,016$ моль/л. Чему равны исходные концентрации воды и СО? *Ответ:* $K = 1$; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} = 0,08$ моль/л; $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 0,02$ моль/л.

136. Константа равновесия гомогенной системы $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2(\text{г})$ при некоторой температуре равна 1. Вычислите равновесные концентрации всех реагирующих веществ, если исходные концентрации: $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 0,10$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} = 0,40$ моль/л. *Ответ:* $[\text{CO}_2]_{\text{р}} = [\text{H}_2]_{\text{р}} = 0,08$ моль/л; $[\text{CO}]_{\text{р}} = 0,02$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{р}} = 0,32$ моль/л.

137. Константа равновесия гомогенной системы $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ при некоторой температуре равна 0,1. Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,2 и 0,08 моль/л. Вычислите равновесную и исходную концентрацию азота. *Ответ:* $[N_2]_p = 8$ моль/л; $[N_2]_{исх} = 8,04$ моль/л.

138. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[NO]_p = 0,2$ моль/л; $[O_2]_p = 0,1$ моль/л; $[NO_2]_p = 0,1$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходную концентрацию NO и O_2 . *Ответ:* $K = 2,5$; $[NO]_{исх} = 0,3$ моль/л; $[O_2]_{исх} = 0,15$ моль/л.

139. Почему при изменении давления смещается равновесие системы $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ и не смещается равновесие системы $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$? Ответ мотивируйте на основании расчета скорости прямой и обратной реакции в этих системах до и после изменения давления. Напишите выражения для констант равновесия каждой из данных систем.

140. Исходные концентрации $[NO]_{исх}$ и $[Cl_2]_{исх}$ в гомогенной системе $2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$ составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20% NO. *Ответ:* 0,416.

Способы выражения концентрации раствора

Концентрацией раствора называется содержание растворенного вещества в определенной массе или известном объеме раствора или растворителя.

Пример 1. Вычислите: а) процентную ($C\%$); б) молярную (C_M); в) эквивалентную (C_n); г) моляльную (C_m) концентрации раствора H_3PO_4 , полученного при растворении 18 г кислоты в 282 см³ воды, если плотность его 1,031 г/см³. Чему равен титр T этого раствора?

Решение: а) Массовая процентная концентрация показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащееся в 100 г (единиц массы) раствора. Так как массу 282 см³ воды можно принять равной 282 г, то масса полученного раствора $18 + 282 = 300$ г и, следовательно,

$$300 - 18$$

$$\tilde{N}\% = \frac{100 \cdot 18}{300} = 6\%;$$

$$100 - C\%$$

б) мольно-объемная концентрация, или молярность, показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора. Масса 1 л раствора 1031 г. Массу кислоты в литре раствора находим из соотношения:

$$300 - 18$$

$$1031 - x$$

$$\tilde{o} = \frac{1031 \cdot 18}{300} = 61,86.$$

Молярность раствора получим делением числа граммов H_3PO_4 в 1 л раствора на молярную массу H_3PO_4 (97,99 г/моль):

$$C_M = 61,86/97,99 = 0,63 \text{ M};$$

в) эквивалентная концентрация, или нормальность, показывает число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора.

Так как эквивалентная масса $\text{H}_3\text{PO}_4 = M/3 = 97,99/3 = 32,66$ г/моль, то

$$C_N = 61,86/32,66 = 1,89 \text{ н.};$$

г) мольно-массовая концентрация, или моляльность, показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 100 г растворителя. Массу H_3PO_4 в 1000 г растворителя находим из соотношения:

$$282 - 18$$

$$\tilde{m} = \frac{1000 \cdot 18}{282} = 68,83.$$

$$1000 - x$$

Отсюда $C_M = 63,83/97,99 = 0,65 \text{ м.}$

Титром раствора называется число граммов растворенного вещества в 1 см^3 (мл) раствора. Так как в 1 л раствора содержится 61,86 г кислоты, то $T = 61,86/1000 = 0,06186$ г/ см^3 .

Зная нормальность раствора и, эквивалентную массу ($m_{\text{э}}$) растворенного вещества, титр легко найти по формуле:

$$T = C_N m_{\text{э}}/1000.$$

Пример 2. На нейтрализацию 50 см^3 раствора кислоты израсходовано 25 см^3 0,5 н. раствора щелочи. Чему равна нормальность кислоты?

Решение. Так как вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных соотношениях, то растворы равной нормальности реагируют в равных объемах. При разных нормальностях объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальностям, т.е.:

$$V_1/V_2 = C_{\text{H}_2}/C_{\text{H}_1} \text{ или } V_1 C_{\text{H}_1} = V_2 C_{\text{H}_2}.$$

$$50 C_{\text{H}_1} = 25 \cdot 0,5, \text{ откуда } C_{\text{H}_1} = 25 \cdot 0,5/50 = 0,25 \text{ н.}$$

Пример 3. К 1 л 10%-ного раствора КОН (пл. 1,092 г/ см^3) прибавили 0,5 л 5%-ного раствора КОН (пл. 1,045 г/ см^3). Объем смеси довели до 2 л. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

Решение. Масса одного литра 10%-ного раствора КОН 1092 г. В этом растворе содержится $1092 \cdot 10/100 = 109,2$ г КОН. Масса 0,5 л 5%-ного раствора $1045 \cdot 0,5 = 522,5$ г. В этом растворе содержится $522,5 \cdot 5/100 = 26,125$ г КОН.

В общем объеме полученного раствора (2 л) содержание КОН составляет $109,2 + 26,125 = 135,325$ г. Отсюда молярность этого раствора $C_M = 135,325/2 \cdot 56,1 = 1,2 \text{ М}$, где 56,1 г/моль – молярная масса КОН.

Пример 4. Какой объем 96%-ной кислоты плотностью 1,84 г/ см^3 потребуется для приготовления 3 л 0,4 н. раствора?

Решение. Эквивалентная масса $\text{H}_2\text{SO}_4 = M/2 = 98,08/2 = 49,04$ г/моль. Для приготовления 3 л 0,4 н. раствора требуется $49,04 \cdot 0,4 \cdot 3 = 58,848$ г H_2SO_4 . Масса 1 см^3 96%-ной кислоты 1,84 г. В этом растворе содержится $1,84 \cdot 96/100 = 1,766$ г H_2SO_4 .

Следовательно, для приготовления 3 л 0,4 н. раствора надо взять $58,848 : 1,766 = 33,32 \text{ см}^3$ этой кислоты.

Контрольные вопросы

141. Вычислите молярную и эквивалентную концентрации 20%-ного раствора хлорида кальция плотностью $1,178 \text{ г/см}^3$. *Ответ:* 2,1 М; 4,2 н.

142. Чему равна нормальность 30%-ного раствора NaOH плотностью $1,328 \text{ г/см}^3$? К 1 л этого раствора прибавили 5 л воды. Вычислите процентную концентрацию полученного раствора. *Ответ:* 9,96 н.; 6,3%.

143. К 3 л 10%-ного раствора HNO_3 плотностью $1,054 \text{ г/см}^3$ прибавили 5 л 2%-ного раствора той же кислоты плотностью $1,009 \text{ г/см}^3$. Вычислите процентную и молярную концентрацию полученного раствора, объем которого равен 8 л. *Ответ:* 5,0%; 0,82 М.

144. Вычислите эквивалентную и молярную концентрации 20,8%-ного раствора HNO_3 плотностью $1,12 \text{ г/см}^3$. Сколько граммов кислоты содержится в 4 л этого раствора? *Ответ:* 3,70 н.; 4,17 м; 931,8 г.

145. Вычислите молярную, эквивалентную и молярную концентрации 16%-ного раствора хлорида алюминия плотностью $1,149 \text{ г/см}^3$. *Ответ:* 1,38 М; 4,14 н.; 1,43 м.

146. Сколько и какого вещества останется в избытке, если к 75 см^3 0,3 н. раствора H_2SO_4 прибавить 125 см^3 0,2 н. раствора KOH? *Ответ:* 0,14 г KOH.

147. Для осаждения в виде AgCl всего серебра, содержащегося в 100 см^3 раствора AgNO_3 , потребовалось 50 см^3 0,2 н. раствора HCl. Какова нормальность раствора AgNO_3 ? Какая масса AgCl выпала в осадок? *Ответ:* 0,1 н.; 1,433 г.

148. Какой объем 20,01%-ного раствора HCl (пл. $1,100 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 1 л 10,17%-ного раствора (пл. $1,050 \text{ г/см}^3$)? *Ответ:* $485,38 \text{ см}^3$.

149. Смешали 10 см^3 10%-ного раствора HNO_3 (пл. $1,056 \text{ г/см}^3$) и 100 см^3 30%-ного раствора HNO_3 (пл. $1,184 \text{ г/см}^3$). Вычислите процентную концентрацию полученного раствора. *Ответ:* 28,38%.

150. Какой объем 50%-ного раствора KOH (пл. $1,538 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 3 л 6%-ного раствора (пл. $1,048 \text{ г/см}^3$)? *Ответ:* $245,5 \text{ см}^3$.

151. Какой объем 10%-ного раствора карбоната натрия (пл. $1,105 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 5 л 2%-ного раствора (пл. $1,02 \text{ г/см}^3$)? *Ответ:* $923,1 \text{ см}^3$.

152. На нейтрализацию 31 см^3 0,16 н. раствора щелочи требуется 217 см^3 раствора H_2SO_4 . Чему равны нормальность и титр раствора H_2SO_4 ? *Ответ:* 0,023 н.; $1,127 \times 10^{-3} \text{ г/см}^3$.

153. Какой объем 0,3 н. раствора кислоты требуется для нейтрализации раствора, содержащего 0,32 г NaOH в 40 см^3 ? *Ответ:* $26,6 \text{ см}^3$.

154. На нейтрализацию 1 л раствора, содержащего 1,4 г KOH, требуется 50 см^3 раствора кислоты. Вычислите нормальность раствора кислоты. *Ответ:* 0,53 н.

155. Какая масса HNO_3 содержалась в растворе, если на нейтрализацию его потребовалось 35 см^3 0,4 н. раствора NaOH? Каков титр раствора NaOH? *Ответ:* 0,882 г, $0,016 \text{ г/см}^3$.

156. Какую массу NaNO_3 нужно растворить в 400 г воды, чтобы приготовить 20%-ный раствор? *Ответ:* 100 г.

157. Смешали 300 г 20%-ного раствора и 500 г 40%-ного раствора NaCl. Чему равна процентная концентрация полученного раствора? *Ответ:* 32,5%.

158. Смешали 247 г 62%-ного и 145 г 18%-ного раствора серной кислоты. Какова процентная концентрация полученного раствора? *Ответ:* 45,72%.

159. Из 700 г 60%-ной серной кислоты выпариванием удалили 200 г воды. Чему равна процентная концентрация оставшегося раствора? *Ответ:* 84%.

160. Из 10 кг 20%-ного раствора при охлаждении выделилось 400 г соли. Чему равна процентная концентрация охлажденного раствора? *Ответ:* 16,7%.

Свойства растворов

Пример 1. Вычислите температуры кристаллизации и кипения 2%-ного водного раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$.

Решение. По закону Рауля понижение температуры кристаллизации и повышение температуры, кипения раствора (Δt) по сравнению с температурами кристаллизации и кипения растворителя выражаются уравнением:

$$\Delta t = K \frac{m \cdot 1000}{M m_1}, \quad (1)$$

где K – криоскопическая или эбуллиоскопическая константа. Для воды они соответственно равны 1,86 и 0,52°; m и M – соответственно масса растворенного вещества и его молярная масса; m_1 – масса растворителя.

Понижение температуры кристаллизации 2%-ного раствора $C_6H_{12}O_6$ находим из формулы (1):

$$\Delta t = 1,86 \frac{2 \cdot 1000}{180 \cdot 98} = 0,21^\circ$$

Вода кристаллизуется при 0°C, следовательно, температуры кристаллизации раствора $0 - 0,21 = -0,21^\circ C$.

Из формулы (1) находим и повышение температуры кипения 2%-ного раствора:

$$\Delta t = 0,52 \frac{2 \cdot 1000}{180 \cdot 98} = 0,06^\circ$$

Вода кипит при 100°C, следовательно, температура кипения этого раствора $100 + 0,06 = 100,06^\circ C$.

Пример 2. Раствор, содержащий 1,22 г бензойной кислоты C_6H_5COOH в 100 г сероуглерода, кипит при 46,529°C. Температура кипения сероуглерода 46,3°C. Вычислите эбуллиоскопическую константу сероуглерода.

Решение. Повышение температуры кипения $\Delta t = 46,529 - 46,3 = 0,229^\circ$. Молярная масса бензойной кислоты 122 г/моль. Из формулы (1) находим эбуллиоскопическую константу:

$$\hat{E}_{\text{эб}} = \frac{\Delta t M m_1}{m \cdot 1000} = \frac{0,229 \cdot 122 \cdot 100}{1,22 \cdot 1000} = 2,29^\circ$$

Пример 3. Раствор, содержащий 11,04 г глицерина в 800 г воды, кристаллизуется при -0,279°C. Вычислить молярную массу глицерина.

Решение. Температура кристаллизации чистой воды 0°C , следовательно, понижение температуры кристаллизации $\Delta t = 0 - (-0,279) = 0,279^{\circ}$. Масса глицерина $m(\text{г})$, приходящаяся на 1000 г воды,

$$m = \frac{11,04 \cdot 1000}{800} = 13,8$$

Подставляя в уравнение

$$M = K \frac{m}{\Delta t} \quad (2)$$

данные, вычисляем мольную массу глицерина:

$$M = \frac{1,86 \cdot 13,8}{0,279} = 92 \text{ г/моль}$$

Пример 4. Вычислите процентную концентрацию водного раствора мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, зная, что температура кристаллизации этого раствора равна $-0,465^{\circ}\text{C}$.

Решение. Температура кристаллизации чистой воды 0°C , следовательно, $\Delta t = 0 - (-0,465) = 0,465^{\circ}$. Мольная масса мочевины 60 г/моль. Находим массу $m(\text{г})$ растворенного вещества, приходящуюся на 100 г воды, из формулы (2):

$$m = \frac{\Delta t M}{K} = \frac{0,465 \cdot 60}{1,86} = 15$$

Общая масса раствора, содержащего 15 г мочевины, составляет $1000 + 15 = 1015$ г. Процентное содержание мочевины в данном растворе находим из соотношения: в 1015 г раствора – 15 г вещества.

" 100" " - x" " $x = 1,48\%$.

Контрольные вопросы

161. Раствор, содержащий 0,512 г неэлектролита в 100 г бензола, кристаллизуется при $5,296^{\circ}\text{C}$. Температура кристаллизации бензола $5,5^{\circ}\text{C}$. Криоскопическая константа $5,1^{\circ}$. Вычислите мольную массу растворенного вещества. *Ответ:* 128 г/моль.

162. Вычислите процентную концентрацию водного раствора сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, зная, что температура кристаллизации раствора $-0,93^{\circ}\text{C}$. Криоскопическая константа воды $1,86^{\circ}$. *Ответ:* 14,6%.

163. Вычислите температуру кристаллизации раствора мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, содержащего 5 г мочевины в 150 г воды. Криоскопическая константа воды $1,86^{\circ}$. *Ответ:* $-1,03^{\circ}\text{C}$.

164. Раствор, содержащий 3,04 г камфоры $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ в 100 г бензола, кипит при $80,714^{\circ}\text{C}$. Температура кипения бензола $80,2^{\circ}\text{C}$. Вычислите эбуллиоскопическую константу бензола. *Ответ:* $2,57^{\circ}$.

165. Вычислите процентную концентрацию водного раствора глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, зная, что этот раствор кипит при $100,39^{\circ}\text{C}$. Эбуллиоскопическая константа воды $0,52^{\circ}$. *Ответ:* 6,45%.

166. Вычислите мольную массу неэлектролита, зная, что раствор, содержащий 2,25 г этого вещества в 250 г воды, кристаллизуется при $-0,279^{\circ}\text{C}$. Криоскопическая константа воды $1,86^{\circ}$. *Ответ:* 60 г/моль.

167. Вычислите температуру кипения 5%-ного раствора нафталина $C_{10}H_8$ в бензоле. Температура кипения бензола $80,2^\circ\text{C}$. Эбуллиоскопическая константа его $2,57^\circ$. *Ответ:* $81,25^\circ\text{C}$.

168. Раствор, содержащий 25,65 г некоторого неэлектролита в 300 г воды, кристаллизуется при $-0,465^\circ\text{C}$. Вычислите молярную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$. *Ответ:* 342 г/моль.

169. Вычислите криоскопическую константу уксусной кислоты, зная, что раствор, содержащий 4,25 г антрацена $C_{14}H_{10}$ в 100 г уксусной кислоты, кристаллизуется при $15,718^\circ\text{C}$. Температура кристаллизации уксусной кислоты $16,65^\circ\text{C}$. *Ответ:* $3,9^\circ$.

170. При растворении 4,86 г серы в 60 г бензола температура кипения его повысилась на $0,81^\circ$. Сколько атомов содержит молекула серы в этом растворе. Эбуллиоскопическая константа бензола $2,57^\circ$. *Ответ:* 8.

171. Температура кристаллизации раствора, содержащего 66,3 г некоторого неэлектролита в 500 г воды, равна $-0,558^\circ\text{C}$. Вычислите молярную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$. *Ответ:* 442 г/моль.

172. Какую массу анилина $C_6H_5NH_2$ следует растворить в 50 г этилового эфира, чтобы температура кипения раствора была выше температуры кипения этилового эфира на $0,53^\circ$. Эбуллиоскопическая константа этилового эфира $2,12^\circ$. *Ответ:* 1,16 г.

173. Вычислите температуру кристаллизации 2%-ного раствора этилового спирта C_2H_5OH . Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$. *Ответ:* $-0,82^\circ\text{C}$.

174. Сколько граммов мочевины $(NH_2)_2CO$ следует растворить в 75 г воды, чтобы температура кристаллизации понизилась на $0,465^\circ$? Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$. *Ответ:* 1,12 г.

175. Вычислите процентную концентрацию водного раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$, зная, что этот раствор кипит при $100,26^\circ\text{C}$. Эбуллиоскопическая константа воды $0,52^\circ$. *Ответ:* 8,25%.

176. Сколько граммов фенола C_6H_5OH следует растворить в 125 г бензола; чтобы температура кристаллизации раствора была ниже температуры кристаллизации бензола на $1,7^\circ$? Криоскопическая константа бензола $5,1^\circ$. *Ответ:* 3,91 г.

177. Сколько граммов мочевины $(NH_2)_2CO$ следует растворить в 250 г воды, чтобы температура кипения повысилась на $0,26^\circ$? Эбуллиоскопическая константа воды $0,52^\circ$. *Ответ:* 7,5 г.

178. При растворении 2,3 г некоторого неэлектролита в 125 г воды температура кристаллизации понижается на $0,372^\circ$. Вычислите молярную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$. *Ответ:* 92 г/моль.

179. Вычислите температуру кипения 15%-ного водного раствора пропилового спирта C_3H_7OH . Эбуллиоскопическая константа воды $0,52^\circ$. *Ответ:* $101,52^\circ\text{C}$.

180. Вычислите процентную концентрацию водного раствора метанола CH_3OH , температура кристаллизации которого $-2,79^\circ\text{C}$. Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$. *Ответ:* 4,58%.

Ионно-молекулярные (ионные) реакции обмена

При решении задач этого раздела см. табл. 9,12 приложения.

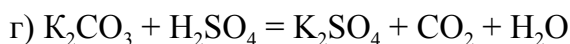
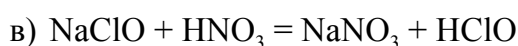
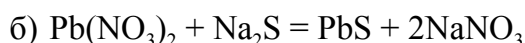
Ионно-молекулярные, или просто ионные, уравнения реакций обмена отражают состояние электролита в растворе. В этих уравнениях сильные растворимые электролиты, поскольку они полностью диссоциированы, записывают в виде ионов, а слабые

электролиты, малорастворимые и газообразные вещества записывают в молекулярной форме.

В ионно-молекулярном уравнении одинаковые ионы из обеих его частей исключаются. При составлении ионно-молекулярных уравнений следует помнить, что сумма электрических зарядов в левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов в правой части уравнения,

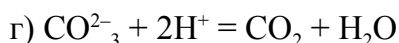
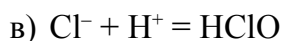
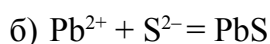
Пример 1. Написать ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ: а) HCl и NaOH; б) Pb(NO₃)₂ и Na₂S; в) NaClO и HNO₃; г) K₂CO₃ и H₂SO₄; д) CH₃COOH и NaOH.

Решение. Запишем уравнения взаимодействия указанных веществ в молекулярном виде:

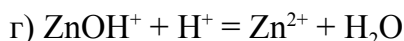
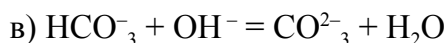
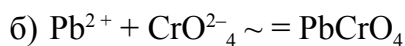
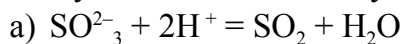


Отметим, что взаимодействие этих веществ возможно, ибо в результате происходит связывание ионов с образованием слабых электролитов (H₂O, HClO), осадка (PbS), газа (CO₂).

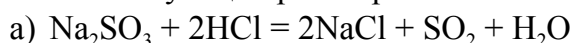
В реакции (д) два слабых электролита, но так как *реакции идут в сторону большего связывания ионов* и вода – более слабый электролит, чем уксусная кислота, то равновесие реакции смещено в сторону образования воды. Исключив одинаковые ионы из обеих частей равенства а) Na⁺ и Cl⁻; б) Na⁺ и NO₃⁻; в) Na⁺ и NO₃⁻; г) K⁺ и SO₄²⁻; д) Na⁺, получим ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций:

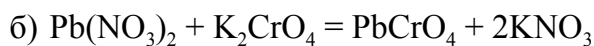


Пример 2. Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют следующие ионно-молекулярные уравнения:



В левой части данных ионно-молекулярных уравнений указаны свободные ионы, которые образуются при диссоциации растворимых сильных электролитов, следовательно, при составлении молекулярных уравнений следует исходить из, соответствующих растворимых сильных электролитов. Например:



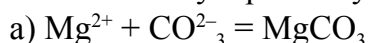


Контрольные вопросы

181. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) NaHCO_3 и NaOH ; б) K_2SiO_3 и HCl ; в) BaCl_2 и Na_2SO_4 .

182. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) K_2S и HCl ; б) FeSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; в) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и KOH .

183. Составьте по три молекулярных уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:

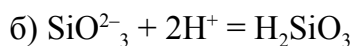
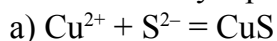


184. Какое из веществ: $\text{Al}(\text{OH})_3$; H_2SO_4 ; $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – будет взаимодействовать с гидроксидом калия? Выразите эти реакции молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

185. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакции взаимодействия в растворах между: а) KHCO_3 и H_2SO_4 ; б) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и NaOH ; в) CaCl_2 и AgNO_3 .

186. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между а) CuSO_4 и H_2S ; б) BaCO_3 и HNO_3 ; в) FeCl_3 и KOH .

187. Составьте по три молекулярных уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:

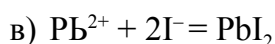
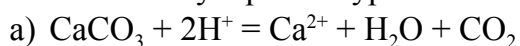


188. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между а) $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и HCl ; б) BeSO_4 и KOH ; в) NH_4Cl и $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

189. Какое из веществ: KHCO_3 , CH_3COOH , NiSO_4 , Na_2S – взаимодействует с раствором серной кислоты? Запишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения этих реакций.

190. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) AgNO_3 и K_2CrO_4 ; б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и KI ; в) CdSO_4 и Na_2S .

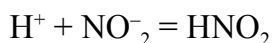
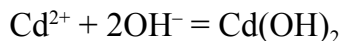
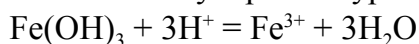
191. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



192. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) $\text{Be}(\text{OH})_2$ и NaOH ; б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и HNO_3 ; в) ZnOHNO_3 и HNO_3 .

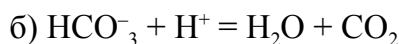
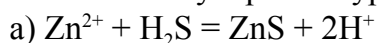
193. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) Na_3PO_4 и CaCl_2 ; б) K_2CO_3 и BaCl_2 ; в) Zn(OH)_2 и KOH .

194. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



195. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) CdS и HCl ; б) Cr(OH)_3 и NaOH ; в) Ba(OH)_2 и CoCl_2 .

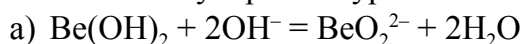
196. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



197. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) H_2SO_4 и Ba(OH)_2 ; б) FeCl_3 и NH_4OH ; в) CH_3COONa и HCl .

198. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) FeCl_3 и KOH ; б) NiSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; в) MgCO_3 и HNO_3 .

199. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



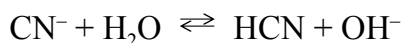
200. Какое из веществ: NaCl , NiSO_4 , Be(OH)_2 , KHCO_3 – взаимодействует с раствором гидроксида натрия. Запишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения этих реакций.

Гидролиз солей

Химическое обменное взаимодействие ионов растворенной соли с водой, приводящее к образованию слабодиссоциирующих продуктов (молекул слабых кислот или оснований, анионов кислых или катионов основных солей) и сопровождающееся изменением pH среды, называется *гидролизом*.

Пример 1. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей: а) KCN , б) Na_2CO_3 , в) ZnSO_4 . Определите реакцию среды растворов этих солей.

Решение. а) Цианид калия KCN – соль слабой одноосновной кислоты (см. табл. 9) HCN и сильного основания KOH . При растворении в воде молекулы KCN полностью диссоциируют на катионы K^+ и анионы CN^- . Катионы K^+ не могут связывать ионы OH^- воды, так как KOH – сильный электролит. Анионы же CN^- связывают ионы H^+ воды, образуя молекулы слабого электролита HCN . Соль гидролизуеться, как говорят, по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза



или в молекулярной форме

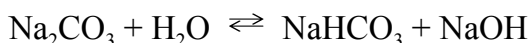


В результате гидролиза в растворе появляется некоторый избыток ионов OH^- , поэтому раствор KCN имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

б) Карбонат натрия Na_2CO_3 – соль слабой многоосновной кислоты и сильного основания. В этом случае анионы соли CO_3^{2-} , связывая водородные ионы воды, образуют анионы кислой соли HCO_3^- , а не молекулы H_2CO_3 , так как ионы HCO_3^- диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы H_2CO_3 . В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизуеться по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:

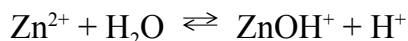


или в молекулярной форме

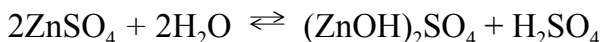


В растворе появляется избыток ионов OH^- , поэтому раствор Na_2CO_3 имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

в) Сульфат цинка ZnSO_4 – соль слабого многокислотного основания $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и сильной кислоты H_2SO_4 . В этом случае катионы Zn^{2+} связывают гидроксильные ионы воды, образуя катионы основной соли ZnOH^+ . Образование молекул $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не происходит, так как ионы ZnOH^+ диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы $\text{Zn}(\text{OH})_2$. В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизуеться по катиону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



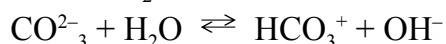
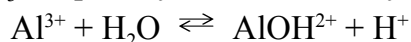
или в молекулярной форме:



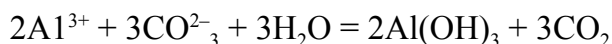
В растворе появляется избыток ионов водорода, поэтому раствор ZnSO_4 имеет кислую реакцию ($\text{pH} < 7$).

Пример 2. Какие продукты образуются при смешивании растворов $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и K_2CO_3 ? Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции.

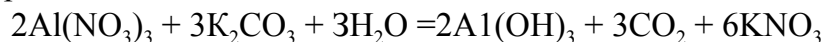
Решение. Соль $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ гидролизуеться по катиону, а K_2CO_3 – по аниону:



Если растворы этих солей находятся в одном сосуде, то идет взаимное усиление гидролиза каждой из них, ибо ионы H^+ и OH^- образуют молекулу слабого электролита H_2O . При этом гидролитическое равновесие сдвигается вправо и гидролиз каждой из взятых солей идет до конца с образованием $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{CO}_2(\text{H}_2\text{CO}_3)$. Ионно-молекулярное уравнение:



молекулярное уравнение:



Контрольные вопросы

201. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения совместного гидролиза, происходящего при смешивании растворов K_2S и CrCl_3 . Каждая из взятых солей гидролизуеться необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты.

202. К раствору FeCl_3 добавили следующие вещества: а) HCl ; б) KOH ; в) ZnCl_2 ; г) Na_2CO_3 . В каких случаях гидролиз хлорида железа (III) усилится? Почему? Составьте ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

203. Какие из солей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2S , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, KCl подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH ($> 7 <$) имеют растворы этих солей?

204. При смешивании растворов FeCl_3 и Na_2CO_3 каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты.

Выразите этот совместный гидролиз ионно-молекулярным и молекулярным уравнениями.

205. К раствору Na_2CO_3 добавили следующие вещества: а) HCl ; б) NaOH ; в) $(\text{NO}_3)_2$; г) K_2S . В каких случаях гидролиз карбоната натрия усилится? Почему? Составьте ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

206. Какое значение pH ($> 7 <$) имеют растворы солей Na_2S , AlCl_3 , NiSO_4 ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

207. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Na_2CO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Какое значение pH ($> 7 <$) имеют растворы этих солей?

208. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей HCOOK , ZnSO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Какое значение pH ($> 7 <$) имеют растворы этих солей?

209. Какое значение pH ($> 7 <$) имеют растворы солей Na_3PO_4 , K_2S , CuSO_4 ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

210. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей CuCl_2 , Cs_2CO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Какое значение pH ($> 7 <$) имеют растворы этих солей?

211. Какие из солей RbCl , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_3 подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH ($> 7 <$) имеют растворы этих солей?

212. К раствору $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ добавили следующие вещества: а) H_2SO_4 ; б) KOH , в) Na_2SO_3 ; г) ZnSO_4 . В каких случаях гидролиз сульфата алюминия усилится? Почему? Составьте ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

213. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: Na_2CO_3 или Na_2SO_3 ; FeCl_3 или FeCl_2 ? Почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

106216452. При смешивании растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнение происходящего совместного гидролиза.

106216453. Какие из солей NaBr , Na_2S , K_2CO_3 , CoCl_2 подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH ($> 7 <$) имеют растворы этих солей?

106216454. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: NaCN или NaClO ; MgCl_2 или ZnCl_2 ? Почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

106216455. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза соли, раствор которой имеет: а) щелочную реакцию; б) кислую реакцию.

218. Какое значение pH (> 7 $<$) имеют растворы следующих солей: K_3PO_4 , $Pb(NO_3)_2$, Na_2S ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

219. Какие из солей K_2CO_3 , $FeCl_3$, K_2SO_4 , $ZnCl_2$ подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH (> 7 $<$) имеют растворы этих солей?

220. При смешивании растворов $Al_2(SO_4)_3$ и Na_2S каждая из взятых солей гидролизуеться необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Выразите этот совместный гидролиз ионно-молекулярным и молекулярным уравнениями.

КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 2

Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительными называются реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. *Под степенью окисления (n) понимают тот условный заряд атома, который вычисляется исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов.* Иными словами: *степень окисления – это тот условный заряд, который приобрел бы атом элемента, если предположить, что он принял или отдал то или иное число электронов.*

Окисление-восстановление – это единый, взаимосвязанный процесс. *Окисление приводит к повышению степени окисления восстановителя, а восстановление – к ее понижению у окислителя.*

Повышение или понижение степени окисления атомов отражается в электронных уравнениях; окислитель принимает электроны, а восстановитель их отдает. При этом не имеет значения, переходят ли электроны от одного атома к другому полностью и образуются ионные связи или электроны только оттягиваются к более электроотрицательному атому и возникает полярная связь. О способности того или иного вещества проявлять окислительные, восстановительные или двойственные (как окислительные, так и восстановительные) свойства можно судить по степени окисления атомов окислителя и восстановителя.

Атом того или иного элемента в своей высшей степени окисления не может ее повысить (отдать электроны) и проявляет только окислительные свойства, а в своей низшей степени окисления не может ее понизить (принять электроны) и проявляет только восстановительные свойства. Атом же элемента, имеющий промежуточную степень окисления, может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Например:

$N^{5+} (HNO_3)$	$S^{6+} (H_2SO_4)$	}	проявляют только окислительные свойства;
$N^{4+} (NO_2)$	$S^{4+} (SO_2)$		
$N^{3+} (HNO_2)$			
$N^{2+} (NO)$	$S^{2+} (SO)$		проявляют окислительные и восстановительные свойства;
$N^{1+} (N_2O)$		}	
$N^0 (N_2)$	$S^0 (S_2; S_8)$		
$N^{-1} (NH_2OH)$	$S^{-1} (H_2S_2)$		
$N^{2-} (N_2H_4)$		}	
$N^{3-} (NH_3)$	$S^{2-} (H_2S)$		проявляют только восстановительные свойства.

При окислительно-восстановительных реакциях валентность атомов может и не меняться. Например, в окислительно-восстановительной реакции $H_2^0 + Cl_2^0 = 2H^+Cl^-$ валентность атомов водорода и хлора до и после реакции равна единице. Изменилась их степень окисления. Валентность определяет число связей, образованных данным атомом, и поэтому знака не имеет. Степень же окисления имеет знак плюс или минус.

Пример 1. Исходя из степени окисления (n) азота, серы и марганца в соединениях NH_3 , HNO_2 , HNO_3 , H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 , MnO_2 , $KMnO_4$, определите, какие из них могут быть только восстановителями, только окислителями и какие проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

Решение. Степень окисления n (N) в указанных соединениях соответственно равна: -3 (низшая), $+3$ (промежуточная), $+5$ (высшая); n (S) соответственно равна: -2 (низшая), $+4$ (промежуточная), $+6$ (высшая); n (Mn) соответственно равна: $+4$ (промежуточная), $+7$ (высшая). Отсюда: NH_3 , H_2S – только восстановители; HNO_3 , H_2SO_4 , $KMnO_4$ – только окислители; HNO_2 , H_2SO_3 , MnO_2 – окислители и восстановители.

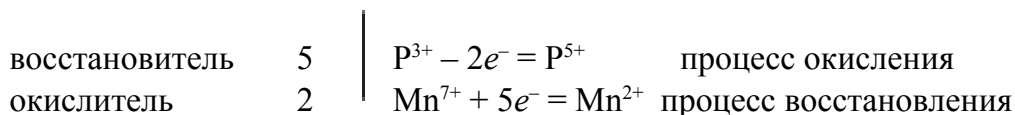
Пример 2. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между следующими веществами: а) H_2S и HI ; б) H_2S и H_2SO_3 ; в) H_2SO_3 и $HClO_4$?

Решение. а) Степень окисления в H_2S $n(S) = -2$; в HI $n(I) = -1$. Так как и сера, и йод находятся в своей низшей степени окисления, то оба взятые вещества проявляют только восстановительные свойства и взаимодействовать друг с другом не могут; б) в H_2S $n(S) = -2$ (низшая); в H_2SO_3 $n(S) = +4$ (промежуточная). Следовательно, взаимодействия этих веществ возможно, причем H_2SO_3 является окислителем; в) в H_2SO_3 $n(S) = +4$ (промежуточная); в $HClO_4$ $n(Cl) = +7$ (высшая). Взятые вещества могут взаимодействовать. H_2SO_3 в этом случае будет проявлять восстановительные свойства.

Пример 3. Составьте уравнения окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме:



Решение. Если в условии задачи даны как исходные вещества, так и продукты их взаимодействия, то написание уравнения реакции сводится, как правило, к нахождению и расстановке коэффициентов. Коэффициенты определяют методом электронного баланса с помощью электронных уравнений. Вычисляем, как изменяют свою степень окисления восстановитель и окислитель, и отражаем это в электронных уравнениях:

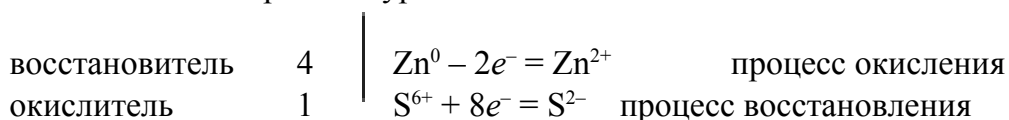


Общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, которое присоединяет окислитель. Общее наименьшее кратное для отданных и принятых электронов десять. Разделив это число на 5, получаем коэффициент 2 для окислителя и продукта его восстановления, а при делении 10 на 2 получаем коэффициент 5 для восстановителя и продукта его окисления. Коэффициент перед веществами, атомы которых не меняют свою степень окисления, находят подбором. Уравнение реакции будет иметь вид:

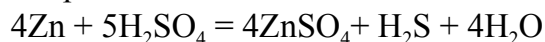


Пример 4. Составьте уравнение реакции взаимодействия цинка с концентрированной серной кислотой, учитывая максимальное восстановление последней.

Решение. Цинк, как любой металл, проявляет только восстановительные свойства. В концентрированной серной кислоте окислительную функцию несет сера (+6). Максимальное восстановление серы означает, что она приобретает минимальную степень окисления. Минимальная степень окисления серы как *p*-элемента VIA группы равна –2. Цинк как металл IIВ группы имеет постоянную степень окисления +2. Отражаем сказанное в электронных уравнениях:



Составляем уравнение реакции:



Перед H_2SO_4 стоит коэффициент 5, а не 1, ибо четыре молекулы H_2SO_4 идут на связывание четырех ионов Zn^{2+} .

Контрольные вопросы

221. Исходя из степени окисления хлора в соединениях HCl , HClO_3 , HClO_4 , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:

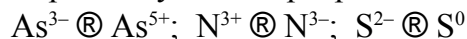


222. Реакции выражаются схемами:

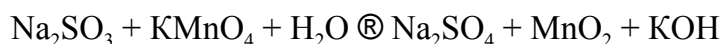


Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

223. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс – окисление или восстановление – происходит при следующих превращениях:



На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:

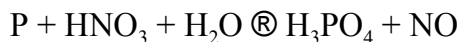


224. Исходя из степени окисления фосфора в соединениях PH_3 , H_3PO_4 , H_3PO_3 , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? На

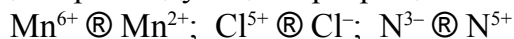
основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



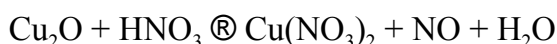
225. См. условие задачи 222.



226. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс – окисление или восстановление – происходит при следующих превращениях:



На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



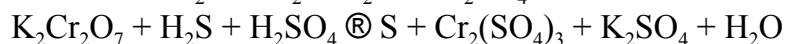
227. См. условие задачи 222.



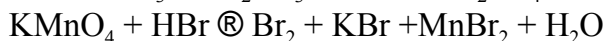
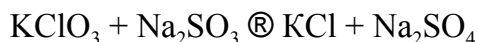
228. Исходя из степени окисления хрома, йода и серы в соединениях $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KI и H_2SO_3 , определите; какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



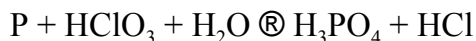
229. См. условие задачи 222.



230. См. условие задачи 222.



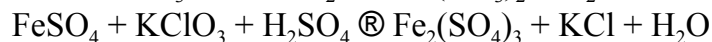
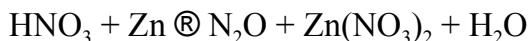
231. См. условие задачи 222.



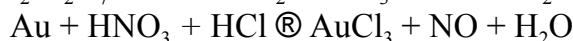
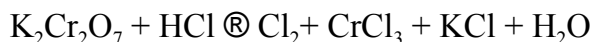
232. См. условие задачи 222.



233. См. условие задачи 222.



234. См. условие задачи 222.



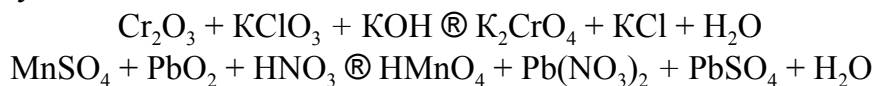
235. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) NH_3 и KMnO_4 ; б) HNO_2 и HI ; в) HCl и H_2Se ? Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



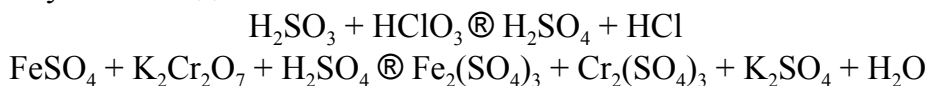
236. См. условие задачи 222.



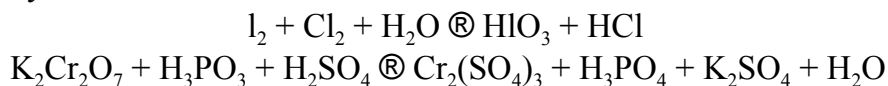
237. См. условие задачи 222.



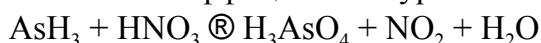
238. См. условие задачи 222.



239. См. условие задачи 222.



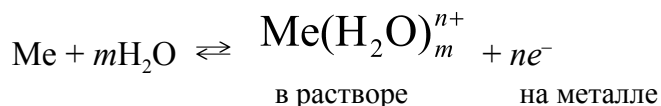
240. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) PH_3 и HBr ; б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_3PO_3 ; в) HNO_3 и H_2S ? Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



Электронные потенциалы и электродвижущие силы

При решении задач этого раздела см. табл. 8,

Если металлическую пластинку опустить в воду, то катионы металла на ее поверхности гидратируются полярными молекулами воды и переходят в жидкость. При этом электроны, в избытке остающиеся в металле, заряжают его поверхностный слой отрицательно. Возникает электростатическое притяжение между перешедшими в жидкость гидратированными катионами и поверхностью металла. В результате этого в системе устанавливается подвижное равновесие:



где n – число электронов, принимающих участие в процессе. На границе металл – жидкость возникает *двойной электрический слой*, характеризующийся определенным скачком потенциала – *электродным потенциалом*. Абсолютные значения электродных потенциалов измерить не удастся. Электродные потенциалы зависят от ряда факторов (природы металла, концентрации, температуры и др.). Поэтому обычно определяют относительные электродные потенциалы в определенных условиях – так называемые стандартные электродные потенциалы (E°).

Стандартным электродным потенциалом металла называют его электродный потенциал, возникающий при погружении металла в раствор собственного иона с концентрацией (или активностью), равной 1 моль/л, измеренный по сравнению со стандартным водородным электродом, потенциал которого при 25°C условно принимается равным нулю ($E^\circ = 0$; $\Delta G^\circ = 0$).

Располагая металлы в ряд по мере возрастания их стандартных электродных потенциалов (E°), получаем так называемый ряд напряжений.

Положение того или иного металла в ряду напряжений характеризует его восстановительную способность, а также окислительные свойства его ионов в водных растворах при стандартных условиях. Чем меньше значение E° , тем большими восстановительными способностями обладает данный металл в виде простого вещества, и тем меньшие окислительные способности проявляют его ионы, и наоборот. Электродные потенциалы измеряют в приборах, которые получили название гальванических элементов. Окислительно-восстановительная реакция, которая

характеризует работу гальванического элемента, протекает в направлении, в котором ЭДС элемента имеет положительное значение. В этом случае $DG^\circ < 0$, так как $DG^\circ = -nFE^\circ$.

Пример 1. Стандартный электродный потенциал никеля больше, чем кобальта (табл. 8). Изменится ли это соотношение, если измерить потенциал никеля в растворе его ионов с концентрацией 0,001 моль/л, а потенциалы кобальта – в растворе с концентрацией 0,1 моль/л?

Таблица 8.

СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ (E°)
НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ (РЯД НАПРЯЖЕНИЙ)

ЭЛЕКТРОД	E° , В	ЭЛЕКТРОД	E° , В
Li ⁺ /Li	-3,045	Cd ²⁺ /Cd	-0,403
Rb ⁺ /Rb	-2,925	Co ²⁺ /Co	-0,277
K ⁺ /K	-2,924	Ni ²⁺ /Ni	-0,25
Cs ⁺ /Cs	-2,923	Sn ²⁺ /Sn	-0,136
Ba ²⁺ /Ba	-2,90	Pb ²⁺ /Pb	-0,127
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	Fe ³⁺ /Fe	-0,037
Na ⁺ /Na	-2,714	2H ⁺ /H ₂	-0,000
Mg ²⁺ /Mg	-2,37	Sb ³⁺ /Sb	+0,20
Al ³⁺ /Al	-1,70	Bi ³⁺ /Bi	+0,215
Ti ²⁺ /Ti	-1,603	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Zr ⁴⁺ /Zr	-1,58	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Mn ²⁺ /Mn	-1,18	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	+0,79
V ²⁺ /V	-1,18	Ag ⁺ /Ag	+0,80
Cr ²⁺ /Cr	-0,913	Hg ²⁺ /Hg	+0,85
Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Pt ²⁺ /Pt	+1,19
Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Au ³⁺ /Au	+1,50
Fe ²⁺ /Fe	-0,44	Au ⁺ /Au	+1,70

Решение. Электродный потенциал металла (E) зависит от концентрации его ионов в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$\hat{A} = \hat{A}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg C$$

где E° – стандартный электродный потенциал; n – число электронов, принимающих участие в процессе; C – концентрация (при точных вычислениях – активность) гидратированных ионов металла в растворе, моль/л; E° для никеля и кобальта соответственно равны -0,25 и -0,277 В. Определим электродные потенциалы этих металлов при данных в условии концентрациях:

$$\hat{A}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = 0,339 \hat{A},$$

$$\hat{A}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,277 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = 0,307 \hat{A}.$$

Таким образом, при изменившейся концентрации потенциал кобальта стал больше потенциала никеля.

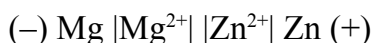
Пример 2. Магниевою пластинку опустили в раствор его соли. При этом электродный потенциал магния оказался равен -2,41 В. Вычислите концентрацию ионов магния (в моль/л).

Решение. Подобные задачи также решаются на основании уравнения Нернста (см. пример 1):

$$\begin{aligned} -2,41 &= -2,37 + \frac{0,059}{2} \lg C, \\ -0,04 &= 0,0295 \lg C, \\ \lg C &= -\frac{0,04}{0,0295} = -1,3559 = -2,6441 \\ N_{\text{Mg}^{2+}} &= 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} \end{aligned}$$

Пример 3. Составьте схему гальванического элемента, в котором электродами являются магниевая и цинковая пластинки, опущенные в растворы их ионов с активной концентрацией 1 моль/л. Какой металл является анодом, какой катодом? Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в этом гальваническом элементе, и вычислите его ЭДС.

Решение. Схема данного гальванического элемента



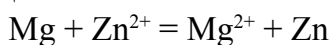
Вертикальная линейка обозначает поверхность раздела между металлом и раствором, а две линейки – границу раздела двух жидких фаз – пористую перегородку (или соединительную трубку, заполненную раствором электролита). Магний имеет меньший потенциал (-2,37 в) и является анодом, на котором протекает окислительный процесс:



Цинк, потенциал которого -0,763 В, – катод, т.е. электрод, на котором протекает восстановительный процесс:



Уравнение окислительно-восстановительной реакции, характеризующее работу данного гальванического элемента, можно получить, сложив электронные уравнения анодного (1) и катодного (2) процессов:



Для определения ЭДС гальванического элемента из потенциала катода следует вычесть потенциал анода. Так как концентрация ионов в растворе равна 1 моль/л, то ЭДС элемента равна разности стандартных потенциалов двух его электродов:

$$E = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -0,763 - (-2,37) = 1,607 \text{ В}$$

Контрольные вопросы

241. В два сосуда с голубым раствором медного купороса поместили в первый цинковую пластинку, а во второй серебряную. В каком сосуде цвет раствора постепенно пропадает? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующей реакции.

242. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса цинковой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а) CuSO_4 ; б) MgSO_4 ; в) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

243. При какой концентрации ионов Zn^{2+} (в моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала? *Ответ:* 0,30 моль/л.

244. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса кадмиевой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а) $AgNO_3$; б) $ZnSO_4$; в) $NiSO_4$? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

245. Марганцевый электрод в растворе его соли имеет потенциал $-1,23$ В. Вычислите концентрацию ионов Mn^{2+} (в моль/л). *Ответ:* $1,89 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

246. Потенциал серебряного электрода в растворе $AgNO_3$ составил 95% от значения его стандартного электродного потенциала. Чему равна концентрация ионов Ag^+ (в моль/л)? *Ответ:* 0,20 моль/л.

247. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС медно-кадмиевого гальванического элемента, в котором $[Cd^{2+}] = 0,8$ моль/л, а $[Cu^{2+}] = 0,01$ моль/л. *Ответ:* 0,68 В.

248. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь была бы катодом, а в другом – анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и на аноде.

249. При какой концентрации ионов Cu^{2+} (моль/л) значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода? *Ответ:* $1,89 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

250. Какой гальванический элемент называется концентрационным? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных: первый в 0,01 н., а второй в 0,1 н. растворы $AgNO_3$. *Ответ:* 0,059 В.

251. При каком условии будет работать гальванический элемент, электроды которого сделаны из одного и того же металла? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, в котором один никелевый электрод находится в 0,001 М растворе, а другой такой же электрод – в 0,01 М растворе сульфата никеля. *Ответ:* 0,0295 В.

252. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и магниевой пластин, опущенных в растворы своих солей с концентрацией $[Pb^{2+}] = [Mg^{2+}] = 0,01$ моль/л. Изменится ли ЭДС этого элемента, если концентрацию каждого, из ионов увеличить в одинаковое число раз? *Ответ:* 2,244 В.

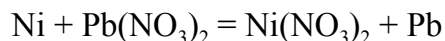
253. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, а в другом – анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и на аноде.

254. Железная и серебряная пластины соединены внешним проводником и погружены в раствор серной кислоты. Составьте схему данного гальванического элемента и напишите электронные уравнения процессов, происходящих на аноде и на катоде.

255. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из пластин кадмия и магния, опущенных в растворы своих солей с концентрацией $[Mg^{2+}] = [Cd^{2+}] = 1$ моль/л. Изменится ли значение ЭДС, если концентрацию каждого из ионов понизить до 0,01 моль/л? *Ответ:* 1,967 В.

256. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин цинка и железа, погруженных в растворы их солей. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и на катоде. Какой концентрации надо было бы взять ионы железа (моль/л), чтобы ЭДС элемента стала равной нулю, если $[Zn^{2+}] = 0,001$ моль/л? *Ответ:* $7,3 \cdot 10^{-15}$ моль/л.

257. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению:



Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите ЭДС этого элемента, если $[Ni^{2+}] = 0,01$ моль/л, $[Pb^{2+}] = 0,0001$ моль/л. *Ответ:* 0,064 В.

258. Какие химические процессы протекают на электродах при зарядке и разрядке свинцового аккумулятора?

259. Какие химические процессы протекают на электродах при зарядке и разрядке кадмий-никелевого аккумулятора?

260. Какие химические процессы протекают на электродах при зарядке и разрядке железо-никелевого аккумулятора?

Электролиз

Пример 1. Какая масса меди выделится на катоде при электролизе раствора $CuSO_4$ в течение 1 ч при силе тока 4 А?

Решение. Согласно законам Фарадея:

$$m = \frac{\Delta It}{96500}, \quad (1)$$

где m – масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде; Δ – эквивалентная масса вещества; I – сила тока, А; t – продолжительность электролиза, с. Эквивалентная масса меди в $CuSO_4$ равна $63,54:2 = 31,77$ г/моль. Подставив в формулу (1) значения $\Delta = 31,77$, $I = 4$ А, $t = 60 \cdot 60 = 3600$ с, получим:

$$m = \frac{31,77 \cdot 4 \cdot 3600}{96500} = 4,74 \text{ г.}$$

Пример 2. Вычислите эквивалентную массу металла, зная, что при электролизе раствора хлорида этого металла затрачено 3880 Кл электричества и на катоде выделяется 11,742 г металла.

Решение. Из формулы (1):

$$\Delta = 11,742 \cdot 96500 / 3880 = 29,35 \text{ г/моль}$$

где $m = 11,742$ г; $It = Q = 3880$ Кл.

Пример 3. Чему равна сила тока при электролизе раствора в течение 1 ч 40 мин 25 с, если на катоде выделилось 1,4 л водорода (н.у.)?

Решение. Из формулы (1):

$$I = m \cdot 96500 / \Delta t.$$

Так как дан объем водорода, то отношение m/Δ заменяем отношением $V_{H_2} / V_{\dot{Y}(H_2)}$, где V_{H_2} – объем водорода, л; $V_{\dot{Y}(H_2)}$ – эквивалентный объем водорода, л. Тогда:

$$I = V_{H_2} \cdot 96500 / V_{\dot{Y}(H_2)}.$$

Эквивалентный объем водорода при н.у. равен половине молярного объема $22,4/2$

$=11,2$ л. Подставив в приведенную формулу значения $V_{H_2} = 1,4$ л, $V_{(H_2)} = 11,2$ л, $t = 6025$ (1 ч 40 мин 25 с = 6025 с), находим:

$$I = 1,4 \cdot 96\,500 / 11,2 \cdot 6025 = 2 \text{ А.}$$

Пример 4. Какая масса гидроксида калия образовалась у катода при электролизе раствора K_2SO_4 , если на аноде выделилось 11,2 л кислорода (н.у.)?

Решение. Эквивалентный объем кислорода (н.у.) $22,4/4 = 5,6$ л. Следовательно, 11,2 л содержат две эквивалентные массы кислорода. Столько же эквивалентных масс KOH образовалось у катода, или $56,11 \cdot 2 = 112,22$ г (56,11 г/ моль – мольная и эквивалентная масса KOH).

Контрольные вопросы

261. Электролиз раствора K_2SO_4 проводили при силе тока 5 А в течение 3 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равен объем газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде? *Ответ:* 5,03 г; 6,266 л; 3,133 л.

262. При электролизе соли некоторого металла в течение 1,5 ч при силе тока 1,8 А на катоде выделилось 1,75 г этого металла. Вычислите эквивалентную массу металла. *Ответ:* 17,37 г/моль.

263. При электролизе раствора $CuSO_4$ на аноде выделилось 168 см газа (н.у.). Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах, и вычислите, какая масса меди выделилась на катоде. *Ответ:* 0,953 г.

264. Электролиз раствора Na_2SO_4 проводили в течение 5 ч при силе тока 7 А. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равен объем газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде? *Ответ:* 11,75 г; 14,62 л; 7,31 л.

265. Электролиз раствора нитрата серебра проводили при силе тока 2 А в течение 4 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса серебра выделилась на катоде и каков объем газа (н.у.), выделившегося на аноде? *Ответ:* 32,20 г; 1,67 л.

266. Электролиз раствора сульфата некоторого металла проводили при силе тока 6 А в течение 45 мин, в результате чего на катоде выделилось 5,49 г металла. Вычислите эквивалентную массу металла. *Ответ:* 32,7 г/моль.

267. Насколько уменьшится масса серебряного анода, если электролиз раствора $AgNO_3$ проводить при силе тока 2 А в течение 38 мин 20 с? Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на графитовых электродах. *Ответ:* 4,47 г.

268. Электролиз раствора сульфата цинка проводили в течение 5 ч, в результате чего выделилось 6 л кислорода (н.у.). Составьте уравнения электродных процессов и вычислите силу тока. *Ответ:* 5,74 А.

269. Электролиз раствора $CuSO_4$ проводили с медным анодом в течение 4 ч при силе тока 50 А. При этом выделилось 224 г меди. Вычислите выход пр. току (отношение массы выделившегося вещества к теоретически возможной). Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах в случае медного и угольного анода, *Ответ:* 94,48%.

270. Электролиз раствора NaI проводили при силе тока 6 А в течение 2,5 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах, и вычислите массу вещества, выделившегося на катоде и аноде? *Ответ:* 0,56 г; 71,0 г.

271. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора AgNO_3 . Если электролиз проводить с серебряным анодом, то его масса уменьшается на 5,4 г. Определите расход электричества при этом. *Ответ:* 4830 Кл.

272. Электролиз раствора CuSO_4 проводили в течение 15 мин при силе тока 2,5 А. Выделилось 0,72 г меди. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах в случае медного и угольного анода. Вычислите выход по току (отношение массы выделившегося вещества к теоретически возможной). *Ответ:* 97,3%.

273. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на графитовых электродах при электролизе расплавов и водных растворов NaCl и KOH. Сколько литров (н.у.) газа выделится на аноде при электролизе гидроксида калия, если электролиз проводить в течение 30 мин при силе тока 0,5 А? *Ответ:* 0,052 л.

274. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на графитовых электродах при электролизе раствора KBr. Какая масса вещества выделяется на катоде и аноде, если электролиз проводить в течение 1 ч 35 мин при силе тока 15 А? *Ответ:* 0,886 г; 70,79 г.

275. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора CuCl_2 . Вычислите массу меди, выделившейся на катоде, если на аноде выделилось 560 мл газа (н.у.). *Ответ:* 1,588 г.

276. При электролизе соли трехвалентного металла при силе тока 1,5 А в течение 30 мин на катоде выделилось 1,071 г металла. Вычислите атомную массу металла. *Ответ:* 114,82.

277. При электролизе растворов MgSO_4 и ZnCl_2 , соединенных последовательно с источником тока, на одном из катодов выделилось 0,25 г водорода. Какая масса вещества выделится на другом катоде; на анодах? *Ответ:* 8,17 г; 2,0 г; 8,86 г.

278. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора Na_2SO_4 . Вычислите массу вещества, выделяющегося на катоде, если на аноде выделяется 1,12 л газа (н.у.). Какая масса H_2SO_4 образуется при этом возле анода? *Ответ:* 0,2 г; 9,8 г.

279. При электролизе раствора соли кадмия израсходовано 3434 Кл электричества. Выделилось 2 г кадмия. Чему равна эквивалентная масса кадмия? *Ответ:* 56,26 г/моль.

280. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора KOH. Чему равна сила тока, если в течение 1 ч 15 мин 20 с на аноде выделилось 6,4 г газа? Сколько литров газа (н.у.) выделилось при этом на катоде? *Ответ:* 17,08 А; 8,96 л.

Коррозия металлов

При решении задач этого раздела см. табл. 8.

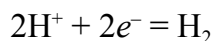
Коррозия – это самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой.

При электрохимической коррозии на поверхности металла одновременно протекают два процесса:

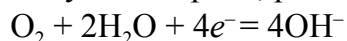
анодный – окисление металла



и катодный – восстановление ионов водорода



или молекул кислорода, растворенного в воде,

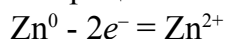


Ионы или молекулы, которые восстанавливаются на катоде, называются деполяризаторами. При атмосферной коррозии – коррозии во влажном воздухе при комнатной температуре – деполяризатором является кислород.

Пример 1. Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием в нейтральном и кислом растворах. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

Решение. Цинк имеет более отрицательный потенциал (-0,763 В), чем кадмий (-0,403 В), поэтому он является анодом, а кадмий катодом.

анодный процесс:



катодный процесс:

в кислой среде $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$

в нейтральной среде $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{OH}^-$

Так как ионы Zn^{2+} с гидроксильной группой образуют нерастворимый гидроксид, то продуктом коррозии будет $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Контрольные вопросы

281. Как происходит атмосферная коррозия луженого и оцинкованного железа при нарушении покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

282. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

283. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

284. Если пластинку из чистого цинка опустить в разбавленную кислоту, то начинающееся выделение водорода вскоре почти, прекращается. Однако при прикосновении к цинку медной палочкой на последней начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

285. В чем сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

286. Железное изделие покрыли никелем. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в хлороводородной (соляной) кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

287. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары магний – никель. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

288. В раствор хлороводородной (соляной) кислоты поместили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее? Ответ мотивируйте, составив электронные уравнения соответствующих процессов.

289. Почему химически чистое железо более стойко против коррозии, чем техническое железо? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа во влажном воздухе и в кислой среде.

290. Какое покрытие металла называется анодным и какое – катодным? Назовите несколько металлов, которые могут служить для анодного и катодного покрытия железа. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого медью, во влажном воздухе и в кислой среде.

291. Железное изделие покрыли кадмием. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в хлороводородной (соляной) кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

292. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в хлороводородной (соляной) кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

293. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластинок. Каков состав продуктов коррозии железа?

294. Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: цинк, магний или хром? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии. Какой состав продуктов коррозии?

295. Если опустить в разбавленную серную кислоту пластинку из чистого железа, то выделение на ней водорода идет медленно и со временем почти прекращается. Однако если цинковой палочкой прикоснуться к железной пластинке, то на последней начинается бурное выделение водорода. Почему? Какой металл при этом растворяется? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

296. Цинковую и железную пластинки опустили в раствор сульфата меди. Составьте электронные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих на каждой из этих пластинок. Какие процессы будут проходить на пластинках, если наружные концы их соединить проводником?

297. Как влияет pH среды на скорость коррозии железа и цинка? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии этих металлов.

298. В раствор электролита, содержащего растворенный кислород, опустили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае

процесс коррозии цинка проходит интенсивнее? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

299. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары алюминий – железо. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

300. Как протекает атмосферная коррозия железа, покрытого слоем никеля, если покрытие нарушено? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

Комплексные соединения

Комплексообразование происходит во всех случаях, когда из менее сложных систем образуются системы более сложные.

В структуре комплексного соединения различают *координационную (внутреннюю) сферу*, состоящую из центральной частицы – комплексообразователя (ион или атом) – и окружающих ее лигандов (ионы противоположного знака или молекулы). Ионы, находящиеся за пределами координационной сферы, образуют *внешнюю сферу* комплексного соединения. Число лигандов вокруг комплексообразователя называется его *координационным числом*. Внутренняя сфера (комплекс) может быть анионом, катионом и не иметь заряда. Например, в комплексном соединении $K_3[Fe(CN)_6]$ внешняя сфера – $3K^+$, внутренняя сфера $[Fe(CN)_6]^{3-}$, где Fe^{3+} – комплексообразователь, а $6CN^-$ – лиганды, причем 6 – координационное число. Таким образом, комплексное соединение (как правило) в узлах кристаллической решетки содержит комплекс, способный к самостоятельному существованию и в растворе.

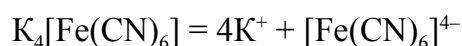
Пример 1. Определите заряд комплексного иона, координационное число (к.ч.) и степень окисления комплексообразователя в соединениях: а) $K_4[Fe(CN)_6]$; б) $Na[Ag(NO_2)_2]$; в) $K_2[MoF_8]$; г) $[Cr(H_2O)_2(NH_3)_3Cl]Cl_2$.

Решение. Заряд комплексного иона равен заряду внешней сферы, но противоположен ему по знаку. Координационное число комплексообразователя равно числу лигандов, координированных вокруг него. Степень окисления комплексообразователя определяется так же, как степень окисления атома в любом соединении, исходя из того, что сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю. Заряды нейтральных молекул (H_2O , NH_3) равны нулю. Заряды кислотных остатков определяют из формул соответствующих кислот. Отсюда:

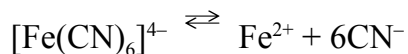
	Заряд иона	к.ч.	Степень окисления
а)	-4	6	+2
б)	-1	2	+1
в)	-2	8	+6
г)	+2	6	+3

Пример 2. Напишите выражение для константы нестойкости комплекса $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Решение. Если комплексная соль гексацианоферрат (II) калия, являясь сильным электролитом, в водном растворе необратимо диссоциирует на ионы внешней и внутренней сфер



то комплексный ион диссоциирует обратимо и в незначительной степени на составляющие его частицы:



Обратимый процесс характеризуется своей константой равновесия, которая в данном случае называется константой нестойкости. ($K_{\text{н}}$) комплекса:

$$\hat{E}_i = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]}$$

Чем меньше значение $K_{\text{н}}$, тем более прочен данный комплекс.

Контрольные вопросы

301. Определите, чему равны заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

302. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений платины: $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$. Координационное число платины (IV) равно шести. Напишите уравнение диссоциации этих соединений в водных растворах. Какое из соединений является комплексным неэлектролитом?

303. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений кобальта: $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$. Координационное число кобальта (III) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

304. Определите, чему равны заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число сурьмы в соединениях $\text{Rb}[\text{SbBr}_6]$, $\text{K}[\text{SbCl}_6]$, $\text{Na}[\text{Sb}(\text{SO}_4)_2]$. Как диссоциируют эти соединения в водных растворах?

305. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений серебра: $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$, $\text{AgNO}_2 \cdot \text{NaNO}_2$. Координационное число серебра равно двум. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

306. Определите, чему равны заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. Как диссоциируют эти соединения в водных растворах?

307. Из сочетания частиц Co^{3+} , NH_3 , NO_2^- и K^+ можно составить семь координационных формул комплексных соединений кобальта, одна из которых $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$. Составьте формулы других шести соединений и напишите уравнения их диссоциации в водных растворах.

308. Определите, чему равен заряд следующих комплексных ионов: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{HgBr}_4]$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, если комплексообразователями являются Cr^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} . Напишите формулы соединений, содержащих эти комплексные ионы.

309. Определите, чему равен заряд комплексных ионов $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, если комплексообразователями являются Cr^{3+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} . Напишите формулы комплексных соединений, содержащих эти ионы.

310. Из сочетания частиц Cr^{3+} , H_2O , Cl^- и K^+ можно составить семь координационных формул комплексных соединений хрома, одна из которых $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Составьте формулы других шести соединений и напишите уравнения их диссоциации в водных растворах.

311. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений кобальта: $3\text{NaNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{KNO}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_3$. Координационное число кобальта (III) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

312. Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов $[(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)]^+$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователей в этих ионах?

313. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ соответственно равны $8 \cdot 10^{-20}$, $4 \cdot 10^{-41}$, $1,4 \cdot 10^{-17}$. В каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации ионов CN^- больше? Напишите выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов.

314. Напишите выражения для констант нестойкости следующих комплексных ионов: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{SON})_2]^-$. Зная, что они соответственно равны $1,0 \cdot 10^{-21}$, $6,8 \cdot 10^{-8}$, $2,0 \cdot 10^{-11}$, укажите, в каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации больше ионов Ag^+ .

315. При прибавлении раствора KCN к раствору $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ образуется растворимое комплексное соединение $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции. Константа нестойкости какого иона, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ или $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ больше? Почему?

316. Напишите уравнения диссоциации солей $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ в водном растворе. К каждой из них прилили раствор щелочи. В каком случае выпадает осадок гидроксида железа (III)? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции. Какие комплексные соединения называются двойными солями?

317. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений платины (II), координационное число которой равно четырем: $\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{KCl}$, $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах. Какое из соединений является комплексным неэлектролитом?

318. Хлорид серебра растворяется в растворах аммиака и тиосульфата натрия. Дайте этому объяснение и напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций,

319. Какие комплексные соединения называются двойными солями? Напишите уравнения диссоциации солей $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ в водном растворе. В каком случае выпадает осадок гидроксида железа (II), если к каждой из них прилить раствор щелочи? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции.

320. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ соответственно равны $6,2 \cdot 10^{-36}$, $1,0 \cdot 10^{-37}$, $1,0 \cdot 10^{-44}$. Какой из этих ионов является более прочным? Напишите выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов и формулы соединений, содержащих эти ионы.

s-Элементы (...ns¹⁻²)

Контрольные вопросы

321. Какую степень окисления может проявлять водород в своих соединениях? Приведите примеры реакций, в которых газообразный водород играет роль окислителя и в которых – восстановителя.

322. Напишите уравнения реакций натрия с водородом, кислородом, азотом и серой. Какую степень окисления приобретают атомы окислителя в каждой из этих реакций?

323. Напишите уравнения реакций с водой следующих соединений натрия: Na_2O_2 , Na_2S , NaNH_2 , NaN_3 .

324. Как получают металлический натрий? Составьте электронные уравнения процессов, проходящих на электродах при электролизе расплава NaOH.

325. Какие свойства может проявлять пероксид водорода в окислительно-восстановительных реакциях? Почему? На основании электронных уравнений напишите уравнения реакций H_2O_2 : а) с Ag_2O ; б) с KI .

326. Почему пероксид водорода способен диспропорционировать (самоокисляться – самовосстанавливаться)? Составьте электронные и молекулярные уравнения процесса разложения H_2O_2 .

327. Как можно получить гидрид и нитрид кальция? Напишите уравнения реакций этих соединений с водой. К окислительно-восстановительным реакциям составьте электронные уравнения.

328. Назовите три изотопа водорода. Укажите состав их ядер. Что такое тяжелая вода? Как она получается и каковы ее свойства?

329. Гидроксид какого из *s*-элементов проявляет амфотерные свойства? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций этого гидроксида: а) с кислотой, б) со щелочью.

330. При пропускании диоксида углерода через известковую воду [раствор $Ca(OH)_2$] образуется осадок, который при дальнейшем пропускании CO_2 растворяется. Дайте объяснение этому явлению. Составьте уравнения реакций.

331. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) бериллия с раствором щелочи; б) магния с концентрированной серной кислотой, учитывая, что окислитель приобретает низшую степень окисления.

332. При сплавлении оксид бериллия взаимодействует с диоксидом кремния и с оксидом натрия. Напишите уравнения соответствующих реакций. О каких свойствах BeO говорит эти реакции?

333. Какие соединения магния и кальция применяются в качестве вяжущих строительных материалов? Чем обусловлены их вяжущие свойства?

334. Как можно получить карбид кальция? Что образуется при его взаимодействии с водой? Напишите уравнения соответствующих реакций.

335. Как можно получить гидроксиды щелочных металлов? Почему едкие щелочи необходимо хранить в хорошо закрытой посуде? Составьте уравнения реакций, происходящих при насыщении гидроксида натрия а) хлором; б) оксидом серы SO_3 ; в) сероводородом.

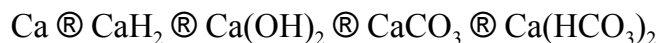
336. Чем можно объяснить большую восстановительную способность щелочных металлов. При сплавлении гидроксида натрия с металлическим натрием последние восстанавливает водород щелочи в гидрид-ион. Составьте электронные и молекулярные уравнения этой реакции.

337. Какое свойство кальция позволяет применять его в металлургии для получения некоторых металлов из их соединений? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций кальция: а) с V_2O_5 ; б) с $CaSO_4$. В каждой из этих реакций окислитель восстанавливается максимально, приобретая низшую степень окисления.

338. Какие соединения называют негашеной и гашеной известью? Составьте уравнения реакций их получения. Какое соединение образуется при прокаливании негашеной извести с углем? Что является окислителем и восстановителем в последней реакции? Составьте электронные и молекулярные уравнения.

339. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) кальция с водой; б) магния с азотной кислотой, учитывая, что окислитель приобретает низшую степень окисления.

340. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



Жесткость воды и методы ее устранения

Жесткость воды выражается суммой миллиэквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 л воды (мэкв/л). Один миллиэквивалент жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л Ca^{2+} или 12,16 мг/л Mg^{2+} .

Пример 1. Вычислите жесткость воды, зная, что в 500 л ее содержится 202,5 г $\text{Ca(HCO}_3)_2$.

Решение. В 1 л воды содержится $202,5 : 500 = 0,405$ г $\text{Ca(HCO}_3)_2$, что составляет $0,405 : 81 = 0,005$ эквивалентных масс или 5 мэкв/л [81 г/моль – эквивалентная масса $\text{Ca(HCO}_3)_2$]. Следовательно, жесткость воды 5 мэкв.

Пример 2. Сколько граммов CaSO_4 содержится в 1 м³ воды, если жесткость, обусловленная присутствием этой соли, равна 4 мэкв?

Решение. Молярная масса CaSO_4 136,14 г/моль; эквивалентная масса равна $136,14 : 2 = 68,07$ г/моль. В 1 м³ воды жесткостью 4 мэкв содержится $4 \cdot 1000 = 4000$ мэкв, или $4000 \cdot 68,07 = 272\,280$ мг = 272,280 г CaSO_4 .

Пример 3. Какую массу соды надо добавить к 500 л воды, чтобы устранить ее жесткость, равную 5 мэкв?

Решение. В 500 л воды содержится $500 \cdot 5 = 2500$ мэкв солей, обуславливающих жесткость воды. Для устранения жесткости следует прибавить $2500 \cdot 53 = 132\,500$ мг = 132,5 г соды (53 г/моль – эквивалентная масса Na_2CO_3).

Пример 4. Вычислите карбонатную жесткость воды, зная, что на титрование 100 см³ этой воды, содержащей гидрокарбонат кальция, потребовалось 6,25 см³ 0,08 н. раствора HCl.

Решение. Вычисляем нормальность раствора гидрокарбоната кальция. Обозначив число эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора, т.е. нормальность, через x , составляем пропорцию:

$$\frac{6,25}{100} = \frac{\delta}{0,08}, \quad \delta = 0,005 \text{ н}$$

Таким образом, в 1 л исследуемой воды содержится $0,005 \cdot 1000 = 5$ мэкв гидрокарбоната кальция или 5 мэкв Ca^{2+} ионов. Карбонатная жесткость воды 5 мэкв. Приведенные примеры решают, применяя формулу:

$$Ж = m/\mathcal{E}V,$$

где m – масса вещества, обуславливающего жесткость воды или применяемого для устранения жесткости воды, мг; \mathcal{E} – эквивалентная масса этого вещества; V – объем воды, л.

Решение примера 1. $Ж = m/\mathcal{E}V = 202\,500/81 \cdot 500 = 5$ мэкв. 81 – эквивалентная масса $\text{Ca(HCO}_3)_2$, равная половине его молярной массы.

Решение примера 2. Из формулы $Ж = m/\mathcal{E}V$, $m = 4 \cdot 68,07 \cdot 1000 = 272\,280$ мг = 272,280 г CaSO_4 .

Контрольные вопросы

341. Какую массу Na_3PO_4 надо прибавить к 500 л воды, чтобы устранить ее карбонатную жесткость/равную 5 мэкв? *Ответ:* 136,6 г.

342. Какие соли обуславливают жесткость природной воды? Какую жесткость называют карбонатной, не карбонатной? Как можно устранить карбонатную, некарбонатную жесткость? Напишите уравнения соответствующих реакций. Чему равна жесткость воды, в 100 л которой содержится 14,632 г гидрокарбоната магния? *Ответ:* 2 мэкв/л.

343. Вычислите карбонатную жесткость воды, зная, что для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 200 см³ воды, требуется 15 см³ 0,08 н • раствора HCl. *Ответ:* 6 мэкв/л.

344. В 1 л воды содержится ионов магния 36,47 мг и ионов кальция 50,1 мг. Чему равна жесткость этой воды? *Ответ:* 5,5 мэкв/л.

345. Какую массу карбоната натрия надо прибавить к 400 л воды, чтобы устранить жесткость, равную 3 мэкв. *Ответ:* 63,6 г.

346. Вода, содержащая только сульфат магния, имеет жесткость 7 мэкв. Какая масса сульфата магния содержится в 300 л этой воды? *Ответ:* 126,3 г.

347. Вычислите жесткость воды, зная, что в 600 л ее содержится 65,7 г гидрокарбоната магния и 61,2 сульфата калия. *Ответ:* 3,2 мэкв/л.

348. В 220 л воды содержится 11 г сульфата магния. Чему равна жесткость этой воды? *Ответ:* 0,83 мэкв/л.

349. Жесткость воды, в которой растворен только гидрокарбонат кальция, равна 4 мэкв. Какой объем 0,1 н. раствора HCl потребуется для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 75 см³ этой воды? *Ответ:* 3 см³.

350. В 1 м³ воды содержится 140 г сульфата магния. Вычислите жесткость этой воды. *Ответ:* 2,33 мэкв/л.

351. Вода, содержащая только гидрокарбонат магния, имеет жесткость 3,5 мэкв. Какая масса гидрокарбоната магния содержится в 200 л этой воды? *Ответ:* 51,1 г.

352. К 1 м³ жесткой воды прибавили 132,5 г карбоната натрия. Насколько понизилась жесткость? *Ответ:* на 2 мэкв/л.

353. Чему равна жесткость воды, если для ее устранения к 50 л воды потребовалось прибавить 21,2 г карбоната натрия? *Ответ:* 8 мэкв/л.

354. Какая масса CaSO_4 содержится в 200 л воды, если жесткость, обуславливаемая этой солью, равна 8 мэкв? *Ответ:* 108,9 г.

355. Вода, содержащая только гидрокарбонат кальция, имеет жесткость 9 мэкв. Какая масса гидрокарбоната кальция содержится в 500 л воды? *Ответ:* 364,5 г.

356. Какие ионы надо удалить из природной воды, чтобы сделать ее мягкой? Введением каких ионов можно умягчить воду? Составьте уравнения соответствующих реакций. Какую массу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ надо прибавить к 2,5 л воды, чтобы устранить ее жесткость, равную 4,43 мэкв/л? *Ответ:* 0,406 г.

357. Какую массу карбоната натрия надо прибавить к 0,1 м³ воды, чтобы устранить жесткость, равную 4 мэкв? *Ответ:* 21,2 г.

358. К 100 л жесткой воды прибавили 12,95 г гидроксида кальция. Насколько понизилась карбонатная жесткость? *Ответ:* на 3,5 мэкв/л.

359. Чему равна карбонатная жесткость воды, если в 1 л ее содержится 0,292 г гидрокарбоната магния и 0,2025 г гидрокарбоната кальция? *Ответ:* 6,5 мэкв/л.

360. Какую массу гидроксида кальция надо прибавить к 275 л воды, чтобы устранить ее карбонатную жесткость, равную 5,5 мэкв? *Ответ:* 56,06 г.

***p*-Элементы (...ns²np¹⁻⁶)**

Контрольные вопросы

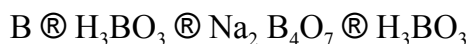
361. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



362. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) алюминия с раствором щелочи; б) бора с концентрированной азотной кислотой.

363. Какой процесс называется алюминотермией? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции, на которой основано применение термита (смесь Al и Fe₃O₄).

364. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



Уравнение окислительно-восстановительной реакции составьте на основании электронных уравнений.

365. Какая степень окисления наиболее характерна для олова и какая для свинца? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций олова и свинца с концентрированной азотной кислотой,

366. Чем можно объяснить восстановительные свойства соединений олова (II) и окислительные свинца (IV)? На основании электронных уравнений составьте уравнения реакций: а) SnCl₂ с HgCl₂; б) PbO₂ с HCl конц.

367. Какие оксиды и гидроксиды образуют олово и свинец? Как изменяются их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства в зависимости от степени окисления элементов? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия раствора гидроксида натрия: а) с оловом; б) с гидроксидом свинца (II).

368. Какие соединения называются карбидами и силицидами? Напишите уравнения реакций: а) карбида алюминия с водой; б) силицида магния с хлороводородной (соляной) кислотой. Являются ли эти реакции окислительно-восстановительными? Почему?

369. На основании электронных уравнений составьте уравнение реакции фосфора с азотной кислотой, учитывая, что фосфор приобретает высшую, а азот степень окисления + 4.

370. Почему атомы большинства *p*-элементов способны к реакциям диспропорционирования (самоокисления – самовосстановления)? На основании электронных уравнений напишите уравнение реакции растворения серы в концентрированном растворе щелочи. Один из продуктов содержит серу в степени окисления +4.

371. Почему сернистая кислота может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства? На основании электронных уравнений составьте уравнения реакций H₃SO₃: а) с сероводородом; б) с хлором.

372. Как Проявляет себя сероводород в окислительно-восстановительных реакциях? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций взаимодействия раствора сероводорода: а) с хлором; б) с кислородом.

373. Почему азотистая кислота может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства? На основании электронных уравнений составьте уравнения реакций HNO_2 : а) с бромной водой; б) с HI .

374. Почему диоксид азота способен к реакциям самоокисления – самовосстановления (диспропорционирования)? На основании электронных уравнений напишите уравнение реакции растворения NO_2 в гидроксиде натрия.

375. Какие свойства в окислительно-восстановительных реакциях проявляет серная кислота? Напишите уравнения реакций взаимодействия разбавленной серной кислоты с магнием и концентрированной – с медью. Укажите окислитель и восстановитель.

376. В каком газообразном соединении азот проявляет свою низшую степень окисления? Напишите уравнения реакций получения этого соединения: а) при взаимодействии хлорида аммония с гидроксидом кальция; б) разложением нитрида магния водой.

377. Почему фосфористая кислота способна к реакциям самоокисления – самовосстановления (диспропорционирования)? На основании электронных уравнений составьте уравнение процесса разложения H_3PO_3 , учитывая, что при этом фосфор приобретает низшую и высшую степени окисления.

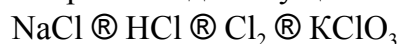
378. В каком газообразном соединении фосфор проявляет свою низшую степень окисления? Напишите уравнения реакций: а) получения этого соединения при взаимодействии фосфида кальция с хлороводородной (соляной) кислотой; б) горения его в кислороде.

379. Какую степень окисления проявляют мышьяк, сурьма и висмут? Какая степень окисления является более характерной для каждого из них? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) мышьяка с концентрированной азотной кислотой; б) висмута с концентрированной серной кислотой,

380. Как изменяются окислительные свойства галогенов при переходе от фтора к йоду и восстановительные свойства их отрицательно заряженных ионов? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} =$; б) $\text{KI} + \text{Br}_2 =$. Укажите окислитель и восстановитель.

381. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции, происходящей при пропускании хлора через горячий раствор гидроксида калия. К какому типу окислительно-восстановительных процессов относится данная реакция?

382. Какие реакции нужно провести для осуществления следующих превращений:



Уравнения окислительно-восстановительных реакций составьте на основании электронных уравнений.

383. К раствору, содержащему SbCl_3 и BiCl_3 , добавили избыток раствора гидроксида калия. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения происходящих реакций. Какое вещество находится в осадке?

384. Чем существенно отличается действие разбавленной азотной кислоты на металлы от действия хлороводородной (соляной) и разбавленной серной кислот? Что является окислителем в первом случае, что – в двух других? Приведите примеры.

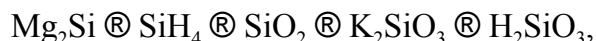
385. Напишите формулы и назовите кислородные кислоты хлора, укажите степень окисления хлора в каждой из них. Какая из кислот более сильный окислитель? На основании электронных уравнений закончите уравнение реакции:



Хлор приобретает низшую степень окисления.

386. Какие реакции нужно провести, имея азот и воду, чтобы получить нитрат аммония? Составьте уравнения соответствующих реакций.

387. Какую степень окисления может проявлять кремний в своих соединениях? Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:



При каком превращении происходит окислительно-восстановительная реакция?

388. Какое применение находит кремний? Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:



Окислительно-восстановительные реакции напишите на основании электронных уравнений.

389. Как получают диоксид углерода в промышленности и в лаборатории? Напишите уравнения соответствующих реакций и реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



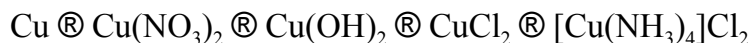
390. Какие из солей угольной кислоты имеют наибольшее промышленное применение? Как получить соду, исходя из металлического натрия, хлороводородной (соляной) кислоты, мрамора и воды? Почему в растворе соды лакмус приобретает синий цвет? Ответ подтвердите составлением уравнений соответствующих реакций.

***d*-Элементы (... (n – 1) $d^{1-10} ns^{0-2}$)**

Контрольные вопросы

391. Серебро не взаимодействует с разбавленной серной кислотой, тогда как в концентрированной оно растворяется. Чем это можно объяснить? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующей реакции.

392. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:



393. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций цинка: а) с раствором гидроксида натрия; б) с концентрированной серной кислотой, учитывая восстановление серы до нулевой степени окисления.

394. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:



395. При постепенном прибавлении раствора KI к раствору $\text{Hg(NO}_3)_2$ образующийся вначале осадок растворяется. Какое комплексное соединение при этом получается? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.

396. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:



397. При сливании растворов нитрата серебра и цианида калия выпадает осадок, который легко растворяется в избытке KCN. Какое комплексное соединение при этом получается? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.

398. К какому классу соединений относятся вещества, полученные при действии избытка гидроксида натрия на растворы ZnCl_2 , CdCl_2 , HgCl_2 ? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.

399. При действии на титан концентрированной хлороводородной (соляной) кислоты образуется трихлорид титана, а при действии азотной – осадок метатитановой кислоты. Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

400. При растворении титана в концентрированной серной кислоте последняя восстанавливается минимально, а титан переходит в катион с высшей степенью окисления. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций.

401. Какую степень окисления проявляют медь, серебро и золото в соединениях? Какая степень окисления наиболее характерна для каждого из них? Иодид калия восстанавливает ионы меди (II) в соединения меди со степенью окисления +1. Составьте электронные и молекулярные уравнения взаимодействия KI с сульфатом меди.

402. Диоксиды титана и циркония при сплавлении взаимодействуют со щелочами. О каких свойствах оксидов говорят эти реакции? Напишите уравнения реакций между: а) TiO_2 и BaO ; б) ZrO_2 и NaOH . В первой реакции образуется метатитанат, а во второй – ортоцирконат соответствующих металлов.

403. На гидроксиды цинка и кадмия подействовали избытком растворов серной кислоты, гидроксида натрия и аммиака. Какие соединения цинка и кадмия образуются в каждой из этих реакций? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций?

404. Золото растворяется в царской водке и в селеновой кислоте, приобретая при этом высшую степень окисления. Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

405. В присутствии влаги и диоксида углерода медь окисляется и покрывается зеленым налетом. Как называется и каков состав образующегося соединения? Что произойдет, если на него подействовать хлороводородной (соляной) кислотой? Напишите уравнения соответствующих реакций. Окислительно-восстановительную реакцию составьте на основании электронных уравнений.

406. Кусок латуни обработали азотной кислотой. Раствор разделили на две части. К одной из них прибавили избыток раствора аммиака, к другой – избыток раствора щелочи. Какие соединения цинка и меди образуются при этом? Составьте уравнения соответствующих реакций.

407. Ванадий получают алюминотермически или кальцийтермически восстановлением оксида ванадия (V) V_2O_5 . Последний легко растворяется в щелочах с образованием метаванадатов. Напишите уравнения соответствующих реакций. Уравнения окислительно-восстановительных реакций составьте на основании электронных уравнений.

408. Азотная кислота окисляет ванадий до метаванадиевой кислоты. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции.

409. Какую степень окисления проявляет ванадий в соединениях? Составьте формулы оксидов ванадия, отвечающих этим степеням окисления. Как меняются

кислотно-основные свойства оксидов ванадия при переходе от низшей к высшей степени окисления. Составьте уравнения реакций: а) V_2O_3 с H_2SO_4 ; б) V_2O_5 с $NaOH$.

410. При внесении цинка в подкисленный серной кислотой раствор метаванадата аммония NH_4VO_3 желтая окраска постепенно переходит в фиолетовую за счет образования сульфата ванадия (II). Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции.

106193140. Хромит калия окисляется бромом в щелочной среде. Зеленая окраска раствора, переходит в желтую. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции. Какие ионы обуславливают начальную и конечную окраску раствора?

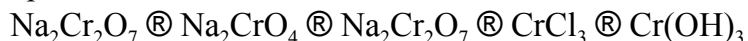
106193141. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) растворения молибдена в азотной кислоте; б) растворения вольфрама в щелочи в присутствии кислорода. Учтите, что молибден и вольфрам приобретают высшую степень окисления.

106193142. При сплавлении хромита железа $Fe(CrO_2)_2$ с карбонатом натрия в присутствии кислорода хром (III) и железо (II) окисляются и приобретают соответственно степени окисления +6 и +3. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции.

106193143. К подкисленному серной кислотой раствору дихромата калия прибавили порошок алюминия. Через некоторое время оранжевая окраска раствора перешла в зеленую. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции.

106193144. Хром получают методом алюминотермии из его оксида (III), а вольфрам – восстановлением оксида вольфрама (VI) водородом. Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

106193145. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления превращений:



Уравнение окислительно-восстановительной реакции напишите на основании электронных уравнений.

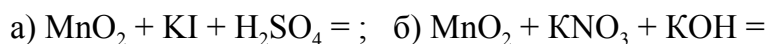
417. Марганец азотной кислотой окисляется до низшей степени окисления, а рений приобретает высшую степень окисления. Какие соединения при этом получаются? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

418. Хлор окисляет манганат калия K_2MnO_4 . Какое соединение при этом получается? Как меняется окраска раствора в результате этой реакции? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции.

419. Как меняется степень окисления марганца при восстановлении $KMnO_4$ в кислой, нейтральной и щелочной средах? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции между $KMnO_4$ и KNO_2 в нейтральной среде.

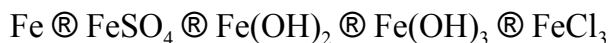
420. На основании электронных уравнений составьте уравнение реакции получения манганата калия K_2MnO_4 сплавлением оксида марганца (IV) с хлоратом калия $KClO_3$ в присутствии гидроксида калия. Окислитель восстанавливается максимально, приобретая низшую степень окисления.

421. Почему оксид марганца (IV) может проявлять и окислительные, и восстановительные свойства? Исходя из электронных уравнений, составьте уравнение реакций:



422. Для получения хлора в лаборатории смешивают оксид марганца (IV) с хлоридом натрия в присутствии концентрированной серной кислоты. Составьте электронные и молекулярные уравнения этой реакции.

423. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:



424. Какую степень окисления проявляет железо в соединениях? Как можно обнаружить ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворе? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

425. Чем отличается взаимодействие гидроксидов кобальта (III) и никеля (III) с кислотами от взаимодействия гидроксида железа (III) с кислотами? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

426. Могут ли в растворе существовать совместно следующие вещества: а) FeCl_3 и SnCl_2 ; б) FeSO_4 и NaOH ; в) FeCl_3 и $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$? Для взаимодействующих веществ составьте уравнения реакций.

427. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления превращений:



Уравнения окислительно-восстановительных реакций напишите на основании электронных уравнений.

428. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) растворения платины в царской водке; б) взаимодействия осмия с фтором. Платина окисляется до степени окисления +4, а осмий – до +8.

429. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:



К окислительно-восстановительным реакциям составьте электронные уравнения.

430. Феррат калия K_2FeO_4 образуется при сплавлении Fe_2O_3 с калийной селитрой KNO_3 в присутствии KOH . Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции.

Органические соединения. Полимеры

Контрольные вопросы

431. Напишите структурную формулу акриловой (простейшей непредельной одноосновной карбоновой) кислоты и уравнение реакции взаимодействия этой кислоты с метиловым спиртом. Составьте схему полимеризации образовавшегося продукта.

432. Как из карбида кальция и воды, применив реакцию Кучерова, получить уксусный альдегид, а затем винилуксусную кислоту (винилацетат). Напишите уравнения соответствующих реакций. Составьте схему полимеризации винилацетата.

433. Какие соединения называют аминами? Составьте схему пол и конденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина. Назовите образовавшийся полимер.

434. Как можно получить винилхлорид, имея карбид кальция, хлорид натрия, серную кислоту и воду? Напишите уравнения соответствующих реакций. Составьте схему полимеризации винилхлорида.

435. Полимером какого непредельного углеводорода является натуральный каучук? Напишите структурную формулу этого углеводорода. Как называют процесс

превращения каучука в резину? Чем по строению и свойствам различаются каучук и резина?

436. Напишите уравнения реакций получения ацетилена и превращения его в ароматический углеводород. При взаимодействии какого вещества с ацетиленом образуется акрилонитрил? Составьте схему полимеризации акрилонитрила.

437. Напишите структурную формулу метакриловой кислоты. Какое соединение получается при взаимодействии ее с метиловым спиртом? Напишите уравнение реакции. Составьте схему полимеризации образующегося продукта.

438. Какие углеводороды называют диеновыми (диолефины или алкадиены)? Приведите пример. Какая общая формула выражает состав этих углеводородов? Составьте схему полимеризации бутадиена (дивинила).

439. Какие углеводороды называют олефинами (алкенами)? Приведите пример. Какая общая формула выражает состав этих углеводородов? Составьте схему получения полиэтилена.

106193344. Какая общая формула выражает состав этиленовых углеводородов (олефинов или алкенов)? Какие химические реакции наиболее характерны для них? Что такое полимеризация, поликонденсация? Чем отличаются друг от друга эти реакции?

106193345. Каковы различия в составах предельных и непредельных углеводородов? Составьте схему образования каучука из дивинила и стирола. Что такое вулканизация?

106193346. Какие соединения называют аминокислотами? Напишите формулу простейшей аминокислоты. Составьте схему пол и конденсации аминокaproновой кислоты. Как называют образующийся при этом полимер?

106193347. Какие соединения называют альдегидами? Что такое формалин? Какое свойство альдегидов лежит в основе реакции серебряного зеркала? Составьте схему получения фенолоформальдегидной смолы

106193348. Как называют углеводороды, представителем которых является изопрен? Составьте схему сополимеризации изопрена и изобутилена.

106193349. Какие соединения называют элементоорганическими, кремнийорганическими? Укажите важнейшие свойства кремнийорганических полимеров. Как влияет на свойства кремнийорганических полимеров увеличение числа органических радикалов, связанных с атомами кремния?

106193350. Какая общая формула выражает состав ацетиленовых углеводородов (алкинов)? Как из метана получить ацетилен, затем винилацетилен, а из последнего хлоропрен?