

Кафедра физики и химии

ХИМИЯ

Методические указания к выполнению самостоятельных работ
для обучающихся по специальностям и направлениям подготовки:

- 23.05.01 – Наземные транспортно-технологические средства,
 - 23.05.03 – Подвижной состав железных дорог,
 - 23.05.04 – Эксплуатация железных дорог,
 - 23.05.05 – Системы обеспечения движения поездов,
 - 23.05.06 – Строительство железных дорог, мостов и транспортных тоннелей,
 - 09.03.02 – Информационные системы и технологии,
 - 13.03.02 – Электроэнергетика и электротехника,
 - 15.03.06 – Мехатроника и робототехника,
 - 20.03.01 – Техносферная безопасность,
 - 27.03.01 – Стандартизация и метрология,
 - 27.03.03 – Системный анализ и управление
- очной и заочной форм обучения

Составители: Л.М. Васильченко
Г.Б. Сеницкая
А.В. Халикова
В.М. Яковлев
Н.В. Сотова

Химия : методические указания к выполнению самостоятельных работ для обучающихся по специальностям и направлениям подготовки: 23.05.01 – Наземные транспортно-технологические средства, 23.05.03 – Подвижной состав железных дорог, 23.05.04 – Эксплуатация железных дорог, 23.05.05 – Системы обеспечения движения поездов, 23.05.06 – Строительство железных дорог, мостов и транспортных тоннелей, 09.03.02 – Информационные системы и технологии, 13.03.02 – Электроэнергетика и электротехника, 15.03.06 – Мехатроника и робототехника, 27.03.01 – Стандартизация и метрология, 27.03.03 – Системный анализ и управление, 20.03.01 – Техносферная безопасность очной и заочной форм обучения / составители : Л.М. Васильченко, Г.Б. Сеницкая, А.В. Халикова, В.М. Яковлев, Н.В. Сотова. – Самара : СамГУПС, 2015. – 107 с.

Методические указания к выполнению самостоятельной работы посвящены приобретению студентами навыков решения задач, относящихся к теоретическому курсу или лабораторно-практическим работам по дисциплине «Химия». Методические указания содержат теоретическую и справочную части, а также образцы решения задач по 20-ти разделам курса химии, контрольные задания для самостоятельной работы обучающихся.

Утверждены на заседании кафедры 10 марта 2015 г., протокол № 8.
Печатаются по решению редакционно-издательского совета университета.

Составители: Л.М. Васильченко
Г.Б. Сеницкая
А.В. Халикова
В.М. Яковлев
Н.В. Сотова

Рецензенты: д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей и инженерной химии СамГТУ И.К. Гаркушин;
к.т.н., заведующий кафедрой «Безопасность жизнедеятельности и экология» СамГУПС Б.А. Анфилофьев

Под редакцией составителей

Подписано в печать 23.12.2015. Формат 60×90 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 6,69. Заказ 393.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Общие положения	4
1. Эквивалент. Закон эквивалентов	11
2. Строение атомов.....	15
3. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева.....	19
4. Химическая связь и строение молекул. Конденсированное состояние веществ.....	22
5. Энергетика химических процессов	26
6. Химическое сродство.....	32
7. Скорость химических реакций	36
8. Химическое равновесие.....	41
9. Свойства растворов	45
10. Ионно-молекулярные реакции обмена	48
11. Гидролиз солей	53
12. Окислительно-восстановительные реакции	59
13. Электродные процессы и гальванические элементы	65
14. Электролиз солей	69
15. Коррозия металлов	72
16. Комплексные соединения.....	77
17. Химические свойства металлов	82
18. Полимеры	88
19. Дисперсные системы	90
20. Количественный анализ.....	93
Программа для подготовки к экзамену по химии.....	97
Библиографический список	99
Приложения	105

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования для инженерных специальностей транспортных вузов и рабочими программами по специальностям основными целями обучения студентов по дисциплине «Химия» являются, прежде всего, приобретение навыков решения задач, относящихся к теоретическому курсу или лабораторно-практическим работам.

В результате освоения дисциплины обучающийся по направлению подготовки «Наземные транспортно-технологические средства» должен

знать: периодический закон и его использование в предсказании свойств элементов и соединений, химические свойства элементов ряда групп периодической системы, виды химической связи в различных типах соединений, методы описания химических равновесий в растворах электролитов, строение и свойства комплексных соединений, методы математического описания кинетики химических реакций, свойства важнейших классов органических соединений, особенности строения и свойства распространенных классов высокомолекулярных соединений, основные процессы, протекающие в электрохимических системах, процессы коррозии и методы борьбы с коррозией, особые свойства и закономерности поведения дисперсных систем, правила безопасной работы в химической лаборатории;

уметь: проводить расчеты концентрации растворов, определять изменение концентрации при протекании химических реакций, определять термодинамические характеристики химических реакций и равновесные концентрации веществ, проводить очистку веществ в лабораторных условиях, определять основные физические характеристики органических веществ;

владеть: навыками выполнения основных химических лабораторных операций, методами определения рН растворов и определения концентрации в растворах, методами синтеза простейших неорганических и органических соединений.

Самостоятельная работа направлена на частичное освоение следующих компетенций:

ОК-1: способность представить современную картину мира на основе целостной системы естественнонаучных и математических знаний, ориентироваться в ценностях бытия, жизни, культуры; восприятия информации, постановки цели и выбора путей ее достижения;

ОК-3: способность к осуществлению просветительной и воспитательной деятельности в сфере публичной и частной жизни, владение методами пропаганды научных достижений;

ОК-5: свободное владение литературной и деловой письменной и устной речью на русском языке, навыками публичной и научной речи, умение создавать и редактировать тексты профессионального назначения, владение одним из иностранных языков как средством делового общения;

ОК-7: владение культурой мышления, способность к обобщению, анализу, критическому осмыслению, систематизации, прогнозированию, постановке целей и выбору путей их достижения, умение анализировать логику рассуждений и высказываний;

ОК-8: способность самостоятельно применять методы и средства познания, обучения и самоконтроля для приобретения новых знаний и умений, в том числе в

новых областях, непосредственно не связанных со сферой деятельности, развития социальных и профессиональных компетенций;

ПК-6: способность самостоятельно или в составе группы вести научный поиск, реализуя специальные средства и методы получения нового знания.

В результате освоения дисциплины обучающийся по направлению подготовки «Подвижной состав железных дорог» должен

знать: основные химические системы, основы химической термодинамики, кинетики и химической идентификации; основные химические понятия и законы, методы теоретического и экспериментального исследования; реакционную способность веществ, средства компьютерной технологии в области химии, фундаментальные константы химии, методы химической идентификации веществ, новейшие открытия химии и перспективы их использования в технике, фундаментальное единство естественных наук, незавершенность естествознания и возможности его дальнейшего развития;

уметь: составлять и анализировать химические уравнения, соблюдать меры безопасности при работе с химическими реактивами; производить расчеты, используя основные химические закономерности; применять приобретенные знания в научно-исследовательской работе и в технологических процессах ж.-д. транспорта;

владеть: навыками безопасной работы с химическими реактивами, растворами, приемами и методами научно-исследовательской работы, применения своих знаний для изучения последующих специальных дисциплин и свободной ориентации в частных вопросах, возникающих в практической деятельности.

Самостоятельная работа направлена на частичное освоение следующих компетенций:

ПК-1: способность применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования;

ПК-2: способность использовать знания о современной физической картине мира и эволюции Вселенной, пространственно-временных закономерностях, строении вещества для понимания окружающего мира и явлений природы;

ПК-3: способность приобретать новые математические и естественнонаучные знания, используя современные образовательные и информационные технологии;

ПК-6: способность использовать знание основных закономерностей функционирования биосферы и принципов рационального природопользования для решения задач профессиональной деятельности;

ПК-12: владение методами оценки свойств конструкционных материалов, способами подбора материалов для проектируемых деталей машин и подвижного состава.

В результате освоения дисциплины обучающийся по направлению подготовки «Эксплуатация железных дорог» должен

знать: основные химические понятия и законы, методы теоретического и экспериментального исследования, реакционную способность веществ, средства компьютерной технологии в области химии, фундаментальные константы химии, методы химической идентификации веществ, новейшие открытия химии и перспективы их использования в технике, фундаментальное единство естественных наук, незавершенность естествознания и возможности его дальнейшего развития;

уметь: оценивать численные порядки величин, характерных для химии; применять приобретенные знания в научно-исследовательской работе и в технологических процессах ж.-д. транспорта;

владеть: умениями в научно-исследовательской работе, в применении своих знаний для изучения последующих специальных дисциплин и свободной ориентации в частных вопросах, возникающих в практической деятельности.

Самостоятельная работа направлена на частичное освоение следующих компетенций:

ОК-1: знание базовых ценностей мировой культуры и готовностью опираться на них в своем личностном и общекультурном развитии, владение культурой мышления, способностью к обобщению, анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору путей ее достижения;

ПК-2: способность использовать знания о современной физической картине мира и эволюции Вселенной, пространственно-временных закономерностях, строении вещества для понимания окружающего мира и явлений природы;

ПК-3: способность приобретать новые математические и естественнонаучные знания, используя современные образовательные и информационные технологии.

В результате освоения дисциплины обучающийся по направлению подготовки «Системы обеспечения движения поездов» должен:

знать: основные химические системы, основы химической термодинамики, кинетики и химической идентификации;

уметь: составлять и анализировать химические уравнения, соблюдать меры безопасности при работе с химическими реактивами; производить расчеты, используя основные химические закономерности; применять приобретенные знания в научно-исследовательской работе и в технологических процессах ж.-д. транспорта;

владеть: навыками безопасной работы с химическими реактивами, растворами, приемами и методами научно-исследовательской работы, применения своих знаний для изучения последующих специальных дисциплин и свободной ориентации в частных вопросах, возникающих в практической деятельности.

Самостоятельная работа направлена на частичное освоение следующих компетенций:

ПК-3: способность приобретать новые математические и естественнонаучные знания, используя современные образовательные и информационные технологии;

ПК-7: владение основными методами организации безопасности жизнедеятельности производственного персонала и населения, их защиты от возможных последствий аварий, катастроф, стихийных бедствий;

ПК-11: владение методами оценки свойств и способами подбора материалов.

В результате освоения дисциплины обучающийся по направлению подготовки «Строительство железных дорог, мостов и транспортных тоннелей» должен

знать: основные химические понятия и законы, методы теоретического и экспериментального исследования, реакционную способность веществ, средства компьютерной технологии в области химии, фундаментальные константы химии, методы химической идентификации веществ, новейшие открытия химии и перспективы их использования в технике, фундаментальное единство естественных наук, незавершенность естествознания и возможности его дальнейшего развития;

уметь: оценивать численные порядки величин, характерных для химии; применять приобретенные знания в научно-исследовательской работе и в технологических

ских процессах ж.-д. транспорта, в том числе строительной технике; составлять и анализировать химические уравнения, соблюдать меры безопасности при работе с химическими реактивами;

владеть: навыками научно-исследовательской работы и применения своих знаний для изучения последующих дисциплин, свободной ориентации в частных вопросах, возникающих в профессиональной деятельности.

Самостоятельная работа направлена на частичное освоение следующих компетенций:

ПК-3: способность приобретать новые математические и естественнонаучные знания, используя современные образовательные и информационные технологии;

ПК-6: способность использовать знание основных закономерностей функционирования биосферы и принципов рационального природопользования для решения задач профессиональной деятельности;

ПК-2: способность использовать знания о современной физической картине мира и эволюции Вселенной, пространственно-временных закономерностях, строении вещества для понимания окружающего мира и явлений природы.

В результате освоения дисциплины обучающийся по направлению подготовки «Информационные системы и технологии» должен

знать: периодический закон и его использование в предсказании свойств элементов и соединений, химические свойства элементов ряда групп периодической системы (в зависимости от направления подготовки), виды химической связи в различных типах соединений, методы описания химических равновесий в растворах электролитов, строение и свойства комплексных соединений, методы математического описания кинетики химических реакций, свойства важнейших классов органических соединений, особенности строения и свойства распространенных классов высокомолекулярных соединений, основные процессы, протекающие в электрохимических системах, процессы коррозии и методы борьбы с коррозией, особые свойства и закономерности поведения дисперсных систем, правила безопасной работы в химических лабораториях;.

уметь: проводить расчеты концентрации растворов различных соединений, определять изменение концентраций при протекании химических реакций, определять термодинамические характеристики химических реакций и равновесные концентрации веществ, проводить очистку веществ в лабораторных условиях, определять основные физические характеристики органических веществ;

владеть: навыками выполнения основных химических лабораторных операций, методами определения рН растворов и определения концентраций в растворах, методами синтеза неорганических и простейших органических соединений.

Самостоятельная работа направлена на частичное освоение следующих компетенций:

ОПК-2: способность использовать основные законы естественно-научных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования;

ПК-22: способность проводить сбор, анализ научно-технической информации, отечественного и зарубежного опыта по тематике исследования;

ПК-23: готовность участвовать в постановке и проведении экспериментальных исследований.

В результате освоения дисциплины обучающийся по направлению подготовки «Электроэнергетика и электротехника» должен

знать: основные химические явления и законы, классификацию и свойства химических элементов, веществ и соединений, методы теоретического и экспериментального исследования, реакционную способность веществ, фундаментальные константы химии, методы химической идентификации веществ, новейшие открытия химии и перспективы их использования в технике, фундаментальное единство естественных наук, незавершенность естествознания и возможности его дальнейшего развития;

уметь: использовать основные элементарные методы химического исследования веществ и соединений;

владеть: инструментарием для решения химических задач.

Самостоятельная работа направлена на частичное освоение следующих компетенций:

ОК-7: способность к самоорганизации и самообразованию;

ОПК-2: способность применять соответствующий физико-математический аппарат, методы анализа и моделирования теоретического и экспериментального исследования при решении профессиональных задач.

В результате освоения дисциплины обучающийся по направлению подготовки «Мехатроника и робототехника» должен

знать: химические системы (растворы, дисперсные системы, электрохимические системы, катализаторы и каталитические системы, полимеры и олигомеры); химическую термодинамику и кинетику; энергетику химических процессов, химическое и фазовое равновесие, скорость реакции и методы ее регулирования; реакционную способность веществ; химию и периодическую систему элементов, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства веществ, химическую связь; химический практикум;

уметь: использовать методы и средства химического исследования веществ и их превращений;

владеть: навыками выполнения основных химических лабораторных операций, методами определения рН растворов и определения концентраций в растворах, методами синтеза неорганических и простейших органических соединений.

Самостоятельная работа направлена на частичное освоение следующих компетенций:

ПК-7: готовность участвовать в составлении аналитических обзоров и научно-технических отчетов по результатам выполненной работы, подготовке публикаций по результатам исследований и разработок.

В результате освоения дисциплины обучающийся по направлению подготовки «Техносферная безопасность» должен

знать: основные понятия, законы и модели химических систем, реакционную способность веществ; основные понятия, законы и модели коллоидной и физической химии;

свойства основных видов химических веществ и классов химических объектов;

уметь: проводить расчеты концентрации растворов различных соединений, определять изменение концентраций при протекании химических реакций, определять термодинамические характеристики химических реакций и равновесные кон-

центрации веществ, проводить очистку веществ в лабораторных условиях, определять основные физические характеристики органических веществ;

владеть: методами экспериментального исследования в физике, химии (планирование, постановка и обработка эксперимента); методами выделения и очистки веществ, определения их состава; методами предсказания протекания возможных химических реакций и их кинетику.

Самостоятельная работа направлена на частичное освоение следующих компетенций:

ОК-8: способность работать самостоятельно;

ОК-11: способность использовать законы и методы математики, естественных, гуманитарных и экономических наук при решении профессиональных задач.

В результате освоения дисциплины обучающийся по направлению подготовки «Стандартизация и метрология» должен

знать: основные физические явления и законы; основные физические величины и константы, их определение и единицы измерения;

уметь: применять физико-математические методы для решения практических задач в области технического регулирования и метрологии с применением стандартных программных средств;

владеть: методами математического описания физических явлений и процессов, определяющих принципы работы различных технических устройств.

Самостоятельная работа направлена на частичное освоение следующих компетенций:

ОК-9: способность и готовность использовать организационно-управленческие навыки в профессиональной и социальной деятельности, руководить людьми и подчиняться; находить и принимать управленческие решения в условиях различных мнений; эффективно работать индивидуально, а также в качестве члена команды по междисциплинарной тематике;

ПК-3: способность и готовность выполнять работы по метрологическому обеспечению и техническому контролю; использовать современные методы измерений, контроля, испытаний и управления качеством.

В результате освоения дисциплины обучающийся по направлению подготовки «Системный анализ и управление» должен

знать: основные законы химии; периодический закон и его использование в предсказании свойств элементов и соединений, химические свойства элементов ряда групп периодической системы, виды химической связи в различных типах соединений, методы описания химических равновесий в растворах электролитов, строение и свойства комплексных соединений, методы математического описания кинетики химических реакций, свойства важнейших классов органических соединений, особенности строения и свойства распространенных классов высокомолекулярных соединений, основные процессы, протекающие в электрохимических системах, процессы коррозии и методы борьбы с коррозией, особые свойства и закономерности поведения дисперсных систем, правила безопасной работы в химических лабораториях;

уметь: применять химические модели и законы для решения прикладных задач; проводить расчеты концентрации растворов различных соединений, определять изменение концентраций при протекании химических реакций, определять термодинамические характеристики химических реакций и равновесные концентрации

веществ, проводить очистку веществ в лабораторных условиях, определять основные физические характеристики органических веществ;

владеть: методами химии, в том числе, навыками выполнения основных химических лабораторных операций, методами определения рН растворов и определения концентраций в растворах, методами синтеза неорганических и простейших органических соединений.

Самостоятельная работа направлена на частичное освоение следующих компетенций:

ПК-1: способность принимать научно-обоснованные решения на основе математики, физики, химии, информатики, экологии, методов системного анализа и теории управления, теории знаний, осуществлять постановку и выполнять эксперименты по проверке их корректности и эффективности;

ОПК-1: готовность применять методы математики, физики, химии, системного анализа, теории управления, теории знаний, теории и технологии программирования, а также методов гуманитарных, экономических и социальных наук;

ОПК-4: способность применять принципы оценки, контроля и менеджмента качества.

Самостоятельная работа включает:

- подготовку к лекциям (проработка теоретического материала);
- подготовку к лабораторным и практическим занятиям (решение типовых задач);
- выполнение контрольной работы;
- подготовку к итоговому контролю (зачету, экзамену).

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА

Выбор варианта, требования к оформлению

Выполнение студентами контрольной работы является необходимым условием допуска к зачету или экзамену для обучающихся по специальностям и направлениям подготовки: 23.05.01 – Наземные транспортно-технологические средства, 23.05.03 – Подвижной состав железных дорог, 23.05.04 – Эксплуатация железных дорог, 23.05.05 – Системы обеспечения движения поездов, 23.05.06 – Строительство железных дорог, мостов и транспортных тоннелей, 09.03.02 – Информационные системы и технологии, 13.03.02 – Электроэнергетика и электротехника, 15.03.06 – Мехатроника и робототехника, 27.03.01 – Стандартизация и метрология, 27.03.03 – Системный анализ и управление, очной и заочной форм обучения.

Номер варианта контрольной работы соответствует двум последним цифрам номера зачетной книжки, например, 6100 – вариант 00; 6102 – вариант 02. Контрольная работа включает 20 заданий, каждое из которых отвечает указанному в заголовке отдельному разделу курса общей химии. Студент должен выполнить 10 из предложенных 20 задач по темам, которые определяет преподаватель.

Студенты, получившие допуск к собеседованию, должны устранить все указанные рецензентом недоработки, даже при наличии отдельных замечаний их необходимо устранить. Работы, выполненные неудовлетворительно, возвращаются на доработку. При этом преподаватель в рецензии отмечает те вопросы, которые нуж-

даются в доработке. До предэкзаменационного собеседования студент должен в конце своей работы письменно проделать работу над ошибками с указанием номера задания. Собеседование по выполненным контрольным работам может проводиться как до, так и непосредственно в ходе предусмотренных расписанием консультаций, зачетов и экзаменов. После прохождения собеседования преподаватель на титульном листе (или обложке) контрольного задания проставляет отметку «зачтено после собеседования» с указанием своей подписи и даты.

Первым листом контрольной работы является титульный лист, на котором вверху приводится аббревиатура вуза, а ниже указываются номера работ, фамилия и инициалы студента, номер его зачетной книжки, курс и обозначение специальности, а также фамилия и инициалы преподавателя, проверяющего работу. В нижней части титульного листа проставляются город и год выполнения работы.

Содержание контрольной работы включает номера, условия заданий, их решения. Последние, в случае количественного характера задачи, включают необходимые пояснения и исходные выражения с указанием проверки размерностей в полученном результате. В заданиях количественного характера должна в сжатом виде содержаться информация с исчерпывающим ответом на поставленные вопросы. При изложении решений и ответов на вопросы заданий рекомендуется пользоваться общепринятыми в учебной химической литературе терминологией и символикой, а также данными из таблиц, указанных в Приложениях в конце методических указаний. Рекомендуется использовать также литературу, указанную в библиографическом списке. Список использованной литературы, включающий настоящую методику, приводится после выполненных заданий, где указываются также подпись исполнителя и дата.

1. ЭКВИВАЛЕНТ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Примеры решения задач

Пример 1. Рассчитайте эквивалентную массу трехвалентного металла (M), навеска которого массой 1,44 г при его полном окислении превращается в 2,72 г соответствующего оксида. Какой металл используется в качестве исходного реагента?

Решение. На основании закона эквивалентов составим пропорцию:

$$\frac{m(M)}{m(O)} = \frac{m_{\text{э}}(M)}{m_{\text{э}}(O)}.$$

Здесь m – масса реагента, $m_{\text{э}}$ – его эквивалентная масса.

$$\text{Таким образом, } m_{\text{э}}(M) = \frac{m(M) \cdot m_{\text{э}}(O)}{m(O)}.$$

Из условия задачи находим $m(O) = m(\text{окс.}) - m(M) = 2,72 - 1,44 = 1,28$ (г).

Учтя, что $m_{\text{э}}(O) = 8$ г/моль, получим

$$m_{\text{э}} = \frac{1,44 \cdot 8}{1,28} \left[\frac{\text{г} \cdot \text{г/моль}}{\text{г}} \right] = 9 \text{ г/моль}.$$

По определению грамм-атомная масса (A) простого вещества равна произведению его эквивалентной массы на валентность (ν):

$$A = \nu \cdot m_{\text{э}}(M) = 3 \cdot 9 = 27 \text{ г/моль}.$$

В итоге, сравнив найденный результат с значениями средних масс, указанными в таблице Менделеева, приходим к выводу, что в качестве металла был использован алюминий.

Пример 2. Сколько граммов цинка растворилось в соляной кислоте, если известно, что в ходе этой реакции выделилось 1,2 л водорода?

Решение. С учетом объемных отношений газообразных реагентов, из закона эквивалентов следует, что

$$\frac{m(\text{Zn})}{m_{\text{э}}(\text{Zn})} = \frac{V(\text{H}_2)}{V_{\text{э}}(\text{H}_2)}, \quad m(\text{Zn}) = \frac{m_{\text{э}}(\text{Zn}) \cdot V(\text{H}_2)}{V_{\text{э}}(\text{H}_2)},$$

где m – масса металла, $m_{\text{э}}$ – его эквивалентная масса, V – объем газообразного продукта реакции, $V_{\text{э}}$ – его грамм-эквивалентный объем.

Из данных таблицы Менделеева определим, что

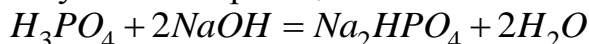
$$m_{\text{э}}(\text{Zn}) = A(\text{Zn})/\nu = 65,4/2 = 32,7 \text{ (г/моль)}.$$

Учтя, что $V_{\text{э}}(\text{H}_2) = 11,2$ л, получим окончательно:

$$m(\text{Zn}) = \frac{32,7 \cdot 1,2}{11,2} = \left[\frac{\text{г/моль} \cdot \text{л}}{\text{л/моль}} \right] = 3,5 \text{ г}.$$

Пример 3. Определите мольную массу эквивалентов ортофосфорной кислоты в реакции ее нейтрализации гидроксидом калия с образованием соответствующего моногидрофосфата.

Решение. Из уравнения указанной реакции

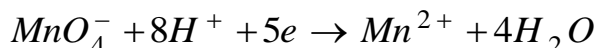


следует, что число эквивалентности $Z(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2$.

Таким образом, $m_{\text{э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = M/Z = 98/2 = 49 \text{ (г/моль)}$.

Пример 4. Рассчитайте мольную массу эквивалентов перманганат-анионов, восстанавливаемых в кислой среде водного раствора.

Решение. В кислой среде осуществляется следующая полуреакция восстановления MnO_4^- :



Как видно, $Z = 5$, $m_{\text{э}}(\text{MnO}_4^-) = M(\text{MnO}_4^-)/Z = 119/5 = 23,8 \text{ (г / моль)}$.

Контрольные задания

1. Составьте уравнения реакции полного (до CO_2) и неполного (до CO) окисления графита при его сгорании в атмосфере кислорода. Определите эквивалентные массы углерода в указанных реакциях.

Ответ: 3 и 6 (г/ моль-экв.)

2. Молярная масса эквивалента сульфида металла равна 36 г/ моль. Определите атомную массу металла и идентифицируйте его, учтя что валентность металла равна двум.

Ответ: 40 г/ моль

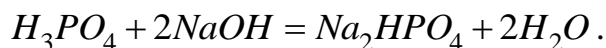
3. При соединении серы с 5,6 г железа образовалось 8,8 г сульфида железа. Вычислите эквивалентную массу металла и его эквивалент, если известно, что сера в образуемом сульфиде двухвалентна.

Ответ: 28 г/ моль-экв.

4. Составьте уравнение реакции кальция с водным раствором хлорида алюминия, при котором образуется комплексное соединение $Ca[Al(OH)_4]_2$. Вычислите эквивалентную массу $AlCl_3$ в этой реакции.

Ответ: 33,4 г / моль-экв.

5. Как определяются эквивалентные массы многоосновных кислот и многоосновных оснований? Найдите эквивалентную массу ортофосфорной кислоты в реакции

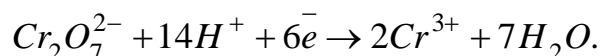


Ответ: 49 г / моль-экв.

6. Одна и та же масса металла соединяется с 2,51 г галогена и с 180 см³ O₂. Вычислите эквивалентную массу галогена.

Ответ: 79,9 г / моль-экв.

7. Вычислите эквивалентную массу бихромат-аниона при его восстановлении в кислой среде по схеме:



Ответ: 36 г / моль-экв.

8. Избытком гидроксида натрия подействовали на водные растворы: а) хлорида алюминия, б) гидроксохлорида алюминия. Составьте уравнения реакций и определите эквивалентные массы указанных веществ.

Ответ: а) 26; б) 57,5 (г / моль-экв.)

9. Чему равны эквивалентные массы воды при ее реакциях: а) с металлическим барием, б) оксидом бария?

Ответ: а) 18; б) 9 (г / мол-экв.)

10. В какой массе гидроксида кальция находится столько же грамм-эквивалентов, сколько их содержится в 147 г ортофосфорной кислоты?

Ответ: 166,5 г.

11. На нейтрализацию 1,35 г серной кислоты израсходовано 1,1 г гидроксида щелочного металла. Какова формула этого гидроксида?

12. Фосфор образует два различных по составу хлорида. Эквивалент какого элемента сохраняется постоянным? Назовите величины эквивалентных масс P и Cl в указанных соединениях.

Ответ: а) 10,3 и 35,5; б) 6,2 и 35,5 (г / моль экв.)

13. В состав соединения входит 24,8 % калия, 34,7 % марганца и 40,5 % (масс.) кислорода. Какова его эмпирическая формула и эквивалентная масса?

Ответ: 158,0 г / моль-экв.

14. При разложении 0,7 г оксида металла выделилось 36,2 мл кислорода, измеренного при нормальных условиях. Найдите эквивалентные массы оксида и металла.

Ответ: 108,3; 100,3 (г / моль-экв.)

15. Найдите простейшую формулу кислородного соединения хлора и его эквивалентную массу, если известно, что оно содержит 38,76 % (масс.) галогена.

Ответ: 13,1 г / моль-экв.

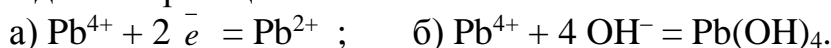
16. Навеска металла массой 5 г вытесняет из кислоты 4,61 л водорода и 13,1 г меди из раствора ее соли. Вычислите эквивалентные массы неизвестного металла и меди. Чему равна валентность последней?

Ответ: 12,2; 31,8 (г / моль-экв.)

17. В оксиде на два атома металла приходится три атома кислорода. Вычислите атомную массу металла, если известно, что содержание кислорода в его оксиде составляет 47 % (масс.).

Ответ: 27,1 г / моль.

18. Назовите эквивалент и определите эквивалентную массу катионов свинца в приведенных реакциях:



Ответ: а) 103,6; б) 51,8 (г / моль-экв.)

19. Эквивалентная масса трехвалентного металла равна 68,1 г/моль. Вычислите атомную массу металла, эквивалентную массу оксида и процентное содержание кислорода в оксиде.

Ответ: 204,3 г / моль-экв; 76,3 г / моль-экв; 10,5 % (масс.).

20. Молярная масса эквивалента металла составляет 23,8 г / моль. Рассчитайте массовую долю металла в оксиде.

Ответ: 74,8 % (масс.)

2. СТРОЕНИЕ АТОМОВ

Современная теория строения атомов и молекул базируется на законах движения микрочастиц, обладающих очень малой массой, порядка 10^{-27} – 10^{-31} кг. Эти законы были сформулированы в 1923–1927 годах и привели к созданию новой науки – *квантовой механики*. Установлено, что поведение микрочастиц принципиально отличается от поведения микробъектов, изучаемых классической механикой.

Применение законов квантовой механики к химическим явлениям привело к созданию *квантовой химии*, которая является основой современной теории химической связи и строения вещества.

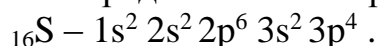
Движение электрона в атоме имеет вероятностный характер. Околоядерное пространство, в котором с наибольшей вероятностью (0,9–0,95) может находиться электрон, называется атомной орбиталью (АО). Атомная орбиталь, как любая геометрическая фигура, характеризуется тремя параметрами (координатами), получившими 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. Формы электронных облаков аналогичны АО. Их также называют электронными или атомными орбиталями. Электронное облако характеризуется четырьмя числами (n, l, m_l, 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 и атомы должны отличаться хотя бы одним квантовым числом (принцип Паули), поэтому на АО могут находиться не более двух электронов, различающихся своими спинами $m_s = \pm 1/2$. Заполнение орбиталей происходит в порядке возрастания суммы квантовых чисел $n + l$, а при равной сумме – в порядке возрастания числа n . Соответственно по этому правилу последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней следующая:

$$1s^2 < 2s^2 < 2p^6 < 3s^2 < 3p^6 < 4s^2 < 3d^{10} < 4p^6 < 5s^2 < 4d^{10} < 5p^6 < 6s^2 < 5d^1 < 4f^{14} < 5d^9 < 6p^6 < 7s^2 < 6d^1 < 5f^{14} < 6d^9 < 7p^6 < 8s^2 \dots\dots$$

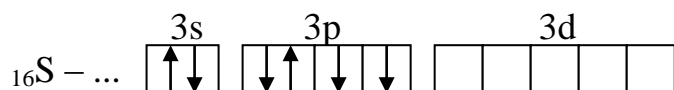
Примеры решения задач

Пример 1. Напишите электронную формулу атома серы. К какому электронному семейству относится сера? Укажите валентные электроны, распределите их по энергетическим ячейкам в нормальном и возбужденных состояниях.

Решение. У атома серы порядковый номер 16 в таблице Д.И. Менделеева, поэтому он имеет 16 электронов и последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней совпадает с электронной формулой (что характерно для элементов с порядковыми номерами от 1 до 20):



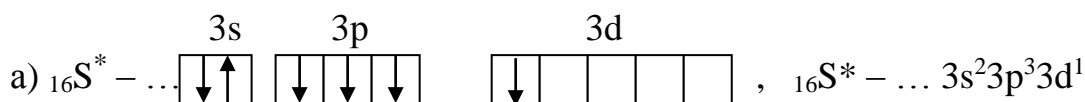
Последним заполняется р-подуровень, поэтому сера принадлежит к р-электронному семейству; содержит 6 валентных электронов: $3s^2 3p^4$. Представим схему размещения валентных электронов в квантовых (энергетических) ячейках:



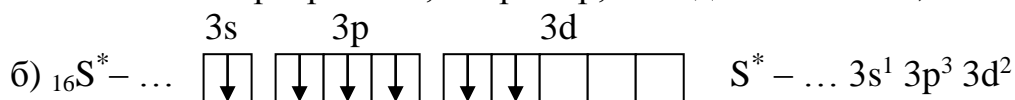
Валентность серы в нормальном состоянии равна 2, например, в соединениях H_2S , Na_2S , CaS .

У атома серы на 3d-подуровне имеются вакантные орбитали. При возбуждении атома происходит разъединение пар электронов и переход их на свободные орбитали.

Представим электронные конфигурации атома серы в возбужденных состояниях:



Валентность серы равна 4, например, в соединениях SO_2 , H_2SO_3 .

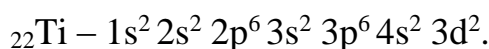


Валентность серы равна 6, например, в соединениях: SO_3 , H_2SO_4 .

Вывод: валентность серы в соединениях 2, 4, 6.

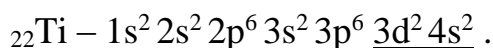
Пример 2. Составьте электронную формулу атома титана и ионов титана Ti^{2+} и Ti^{4+} . К какому электронному семейству относится титан? Приведите электронные аналоги титана.

Решение. Порядок заполнения энергетических уровней и подуровней следующий:



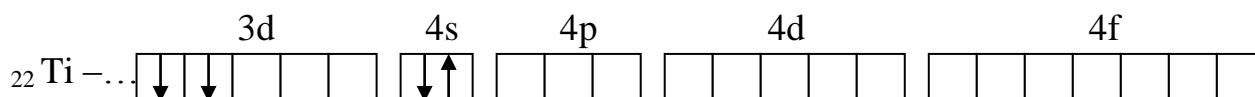
Титан принадлежит к d-электронному семейству.

Электронная формула титана имеет вид:



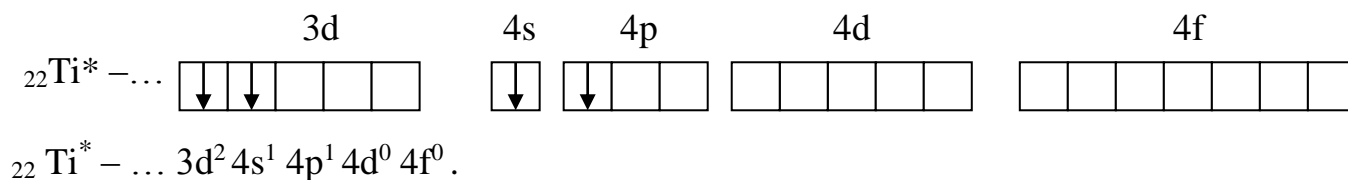
Подчеркнуты валентные электроны.

Электронно-графические формулы валентных электронов атома титана в нормальном и возбужденном состояниях:



Валентность титана в нормальном состоянии равна 2, например, в соединениях TiO , TiCl_2 . Такая валентность обусловлена двумя неспаренными электронами, но вакантные орбитали на 4p-подуровне вносят дополнительный вклад в валентность и титан в некоторых соединениях проявляет валентность, равную 3, например, в соединении TiCl_3 .

При возбуждении атома титана происходит распаривание 4s-электронов и переход их на 4p-подуровень, валентность титана в этом состоянии равна 4 (TiO_2 , TiCl_4):



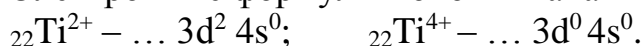
Сокращенная электронная формула атома титана:



Электронные аналоги титана:



Электронные формулы ионов титана Ti^{2+} и Ti^{4+} соответственно:



Контрольные задания

21. Структуры валентных электронных слоев выражаются формулами: а) $4s^2 4p^2$; б) $5d^4 6s^2$; в) $4s^1$. Составьте полные электронные формулы, определите порядковые номера, приведите названия элементов, определите принадлежность к электронным семействам.

22. Напишите электронную формулу атома кислорода. Какие элементарные частицы входят в состав атома? Рассчитайте длину волны де Бройля для молекулы кислорода, движущейся со скоростью 1000 м/с, учтите единицы измерения Джоуля [$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$]. Возможно ли обнаружение волновой природы этой частицы?

23. В чем сущность α -, β^- -, β^+ -радиоактивного распада? Изотопы какого элемента получатся в результате последовательного излучения 4 α - и 2 β -частиц атомным ядром ${}^{238}\text{U}$? Напишите сокращенную электронную формулу полученного изотопа элемента. Является ли полученный изотоп устойчивым или радиоактивным?

24. Напишите электронные формулы атома Те и иона Te^{2-} . Докажите, что валентность теллура в соединениях 2, 4, 6.

25. Напишите электронные формулы атома железа, ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Докажите с помощью электронно-графической схемы, что максимальная валентность железа в соединениях равна 6.

26. Что такое изотопы? Приведите примеры изотопов какого-либо элемента, напишите электронную формулу изотопов этого элемента. Почему изотопы элемента имеют сходные химические свойства?

27. Определите по правилу Клечковского последовательность заполнения электронами энергетических подуровней, если $n+l=7$. Какой элемент имеет валентные электроны $7s^2$?

28. Напишите электронные формулы атома стронция и иона Sr^{2+} . Укажите валентность стронция в нормальном и возбужденном состояниях. Какие значения принимают квантовые числа для внешних электронов атома стронция?

29. Напишите значения всех четырех квантовых чисел для трех любых электронов на $4p$ -подуровне. Значениями какого квантового числа различаются три электрона указанного подуровня? Почему максимальное число электронов на p -подуровне равно 6?

30. По какому признаку элементы подразделяются на электронные семейства? Напишите электронные формулы атомов любых двух элементов пятого периода, принадлежащих к разным электронным семействам. Какие электроны этих элементов являются валентными? Какой подуровень заполняется раньше: $5s$ или $4d$? Почему?

31. Какое состояние атома называется основным и какое – возбужденным? Чем ион отличается от нейтрального атома? Ответы на вопросы подтвердите написанием электронных формул атома брома и бромид-иона. Изобразите электронно-графические схемы атома брома в нормальном и возбужденных состояниях.

32. Напишите электронные формулы атома водорода и ионов H^+ , H^- . Какие элементарные частицы входят в состав атома водорода и ионов? Вычислите энергию связи электрона в электрон-Вольт (эВ) на первой и пятой стационарных орбиталях атома водорода и сравните ($<$, $>$) их величины.

33. Структуры валентных электронных слоев атомов элементов выражаются формулами: а) $5s^25p^4$; б) $3d^54s^1$; в) $7s^2$. Определите порядковые номера, приведите названия элементов, а также укажите принадлежность к электронным семействам.

34. Составьте электронные формулы и электронно-графические схемы атомов элементов с порядковыми номерами 23 и 33 в нормальном и возбужденных состояниях. Приведите валентные электроны этих элементов и их электронных аналогов.

35. На примерах галлия и марганца докажите, что имеется взаимосвязь строения атомов элементов с положением их в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева.

36. Напишите электронные формулы и электронно-графические схемы атомов фосфора и ванадия в нормальном и возбужденном состояниях. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

37. На каком основании иттрий ($Z = 39$) и индий ($Z = 49$) помещены в одну группу периодической системы элементов Д.И. Менделеева? Почему они в разных подгруппах? Приведите валентные электроны этих элементов и их электронных аналогов.

38. Напишите электронные формулы атома Ва и иона Ba^{2+} . Какую валентность проявляет барий в нормальном и возбужденном состояниях? Структуру какого инертного газа имеет ион Ba^{2+} ?

39. Напишите электронную формулу атома технеция. Укажите валентные электроны. Распределите валентные электроны по энергетическим ячейкам в нормальном и возбужденном состояниях. Определите суммарный спин электронов в возбужденном состоянии.

40. Напишите электронную формулу атома меди; учтите, что у меди происходит провал одного $4s$ электрона на $3d$ -подуровень. Приведите электронные формулы двух последних уровней электронных аналогов меди.

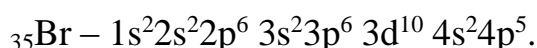
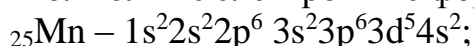
3. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

В 1869 году Д.И. Менделеев открыл периодический закон, современная формулировка которого следующая: свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от зарядов ядер их атомов. Выражением закона является периодическая система Д.И. Менделеева. Электронное строение элементов изменяется периодически, поэтому свойства элементов также изменяются периодически, а именно: размеры атомов, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, окислительно-восстановительные, кислотно-основные и другие.

Примеры решения задач

Пример 1. Какой элемент 4 периода – марганец или бром, проявляет металлические свойства?

Решение. Полные электронные формулы элементов:



Марганец является d -элементом VIII подгруппы, а бром – p -элементом VIIA подгруппы. 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, способны терять электроны. Они обладают только *восстановительными* свойствами и не образуют элементарных отрицательных ионов.

Элементы, атомы которых на внешнем энергетическом уровне содержат более трех электронов, обладают в основном сродством к электрону, а следовательно, приобретают отрицательную степень окисления и образуют элементарные отрицательные ионы.

Таким образом, марганец, как и все металлы, обладает только восстановительными свойствами, тогда как для брома более свойственна окислительная функция. Общей закономерностью для всех групп, относящихся к d-электронному семейству, является преобладание металлических свойств. Следовательно, металлические свойства проявляет марганец.

Пример 2. Как зависят кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов от степени окисления образующих их атомов? Какие гидроксиды называются амфотерными (амфолитами)?

Решение. Если элемент проявляет переменную степень окисления и образует несколько оксидов и гидроксидов, то с увеличением степени окисления свойства их изменяются от основных к амфотерным и кислотным. Например, оксиды и гидроксиды хрома, марганца, ванадия и др. Это объясняется характером электролитической диссоциации (ионизации) гидроксидов ЭОН, которая в зависимости от сравнительной прочности и полярности связей Э–О и О–Н может протекать по двум направлениям:

по основному $\text{ЭОН} \rightleftharpoons \text{Э}^+ + \text{ОН}^-$ или

по кислотному $\text{ЭОН} \rightleftharpoons \text{ЭО}^- + \text{H}^+$.

Полярность связей, в свою очередь, определяется разностью электроотрицательностей и эффективными зарядами атомов. Приводим пример диссоциации амфотерных гидроксидов (амфолитов):

$\text{Э}^{n+} + n\text{ОН}^- \rightleftharpoons \text{Э}(\text{ОН})_n$;
основной тип диссоциации

$\text{H}_n\text{ЭО}_n \rightleftharpoons n\text{H}^+ + \text{ЭО}^{n-}$
кислотный тип диссоциации

В кислой среде амфолит проявляет основной, а в щелочной среде – кислотный характер.

Рассмотрим амфотерные свойства оксидов и гидроксидов хрома.

Приводим сокращенную электронную формулу атомов хрома: ${}_{24}\text{Cr} - \dots 3d^5 4s^1$.

Хром образует оксиды: Cr^{+2}O , $\text{Cr}_2^{+3}\text{O}_3$, Cr^{+6}O_3 , которым соответствуют следующие гидроксиды:

$\text{Cr}^{+2}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}^{+3}(\text{OH})_3$, $\text{H}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$ и $\text{H}_2\text{Cr}^{+6}_2\text{O}_7$.

Для CrO и $\text{Cr}(\text{OH})_2$ характерны основные свойства, для Cr_2O_3 и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – амфотерные свойства, для CrO_3 , H_2CrO_4 и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – кислотные свойства.

Докажем амфотерные свойства тригидоксида хрома:

$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$; $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{OH}^- = [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$.

В данной реакции $\text{Cr}(\text{OH})_3$ проявляет кислотные свойства.

$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$.

В данной реакции $\text{Cr}(\text{OH})_3$ проявляет основные свойства.

Контрольные задания

41. Составьте формулы оксидов и гидроксидов марганца. Как изменяется кислотно-основной и окислительно-восстановительный характер этих соединений? Подчиняются ли эти соединения общей закономерности изменения свойств оксидов и гидроксидов?

42. Исходя из положения хрома, селена, углерода и серы в периодической системе, определите, какая из кислот является более сильным окислителем: а) H_2CrO_4 или H_2SeO_4 , б) H_2CO_3 или H_2SO_3 .

43. У какого элемента наибольшая энергия ионизации: а) Sr или Cd; б) Rb или Ag? У какого элемента наибольшая электроотрицательность: а) As или Sb; б) As или Br?

44. Какую высшую и низшую степени окисления проявляют вольфрам, теллур, серебро в соединениях? Почему? Составьте формулы соединений, отвечающих этим степеням окисления и изобразите их структурные формулы.

45. Приведите современную формулировку периодического закона. Объясните, почему в периодической системе элементов аргон, кобальт, теллур и торий помещены соответственно перед калием, никелем, йодом и протактинием, хотя имеют большую атомную массу. Как называются пары таких элементов?

46. Исходя из положения металлов в периодической системе, определите, какой из двух гидроксидов является более сильным основанием: а) KOH или $\text{Mn}(\text{OH})_2$; б) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ или $\text{Ca}(\text{OH})_2$; в) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ или $\text{Be}(\text{OH})_2$.

47. Исходя из положения технеция, селена, цезия в периодической системе, составьте формулы следующих соединений: технециевой кислоты, оксида селена, гидрокарбоната цезия, отвечающих их высшей степени окисления. Изобразите структурные формулы соединений.

48. Исходя из положения серы, фосфора и хлора в периодической системе, определите, как изменяются окислительные свойства кислот: H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 ?

49. В ряду кислородных кислот хлора: $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$ определите, какая из кислот наиболее сильный окислитель? Какая из кислот наиболее сильный электролит?

50. На основании строения атомов лития и бериллия поясните, почему первый потенциал ионизации у лития меньше, чем у бериллия, а второй потенциал ионизации лития больше, чем у бериллия?

51. Какие элементы принадлежат к *f*-электронному семейству? На примерах строения атомов двух любых лантаноидов (или актиноидов) докажете, что химические свойства в группах лантаноидов (или актиноидов) близки друг к другу.

52. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов в периодах с увеличением порядковых номеров элементов? Ответ мотивируйте строением атомов элементов и величин их важнейших характеристик: радиусов атомов и электроотрицательностей.

53. Составьте формулы оксидов и гидроксидов ванадия. Как изменяется кислотно-основной и окислительно-восстановительный характер этих соединений?

54. Исходя из строения атомов элементов, определите, какое основание более сильное: а) $\text{Sr}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_2$; б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или KOH ? Какая кислота более сильная: а) H_3AsO_4 или H_2SeO_4 ; б) HClO_4 или HMnO_4 ?

55. Какую высшую и низшую степени окисления проявляют молибден, йод и цирконий? Почему? Составьте формулы соединений, отвечающих этим степеням окисления и изобразите их структурные формулы.

56. Как изменяется прочность связи между атомами в молекулах галогенов $\text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$? Почему молекула F_2 выпадает из общей закономерности?

57. Как изменяются металлические свойства в VB подгруппе периодической системы? Ответ мотивируйте, исходя из строения атомов элементов и величин важнейших их характеристик: радиусов атомов и энергий ионизации.

58. Исходя из положения галогенов в периодической системе, поясните, как изменяются восстановительные свойства в ряду $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$. Почему HF входит в исключение?

59. Как изменяются неметаллические свойства в VIA подгруппе периодической системы? Ответ мотивируйте, исходя из строения атомов элементов и величин важнейших их характеристик: радиусов атомов и электроотрицательностей.

60. В какой степени окисления галогены и элементы подгруппы марганца проявляют наибольшее сходство в свойствах? Приведите примеры сходных соединений.

4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ. КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВ

Центральной проблемой химии является установление природы химической связи в молекулах. Впервые теория химического строения молекул А.М. Бутлерова была дана в 1861 году. Положениями этой теории являются: *свойства веществ зависят не только от их состава, но и от химического строения и характера взаимного влияния атомов в молекулах.*

Изучение природы взаимодействия атомов позволяет установить механизм образования и строения молекул и других частиц, что дает возможность предсказать реакционную способность, определить условия синтеза веществ с заданными свойствами.

Проблема установления химической связи получила дальнейшее развитие в работах Льюиса, Гейтлера, Лондона, Морковникова, Семенова, Полинга, Гунда и других.

По характеру распределения электронной плотности в молекулах химические связи традиционно подразделяются на ковалентные, ионные и металлические.

Для ковалентно-механического описания ковалентной связи и строения молекул применяются два подхода:

- метод валентных связей (МВС) и
- метод молекулярных орбиталей (ММО).

В основе МВС лежат следующие положения:

- ковалентная химическая связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами;
- ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются электронные облака взаимодействующих атомов.

Метод ВС прост, нагляден и позволяет предсказать свойства многих молекул, таких как пространственная конфигурация, полярность, энергия, длина связи и др.

Но метод валентных связей (ВС) не может объяснить целый ряд свойств и строения некоторых молекул: парамагнетизм молекулы O_2 ; большую прочность связей в молекулярных ионах F_2^+ и O_2^+ по сравнению с молекулами F_2 и O_2 ; меньшую прочность связи в ионе N_2^+ , чем в молекуле N_2 ; существование молекулярного иона He_2^+ и неустойчивость молекулы He_2 и т.д.

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.

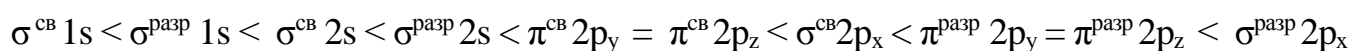
Молекулярной орбитали, возникающей от сложения атомных орбиталей (АО), соответствует более низкая энергия, чем исходным орбиталям. Такая МО имеет повышенную электронную плотность в пространстве между ядрами, способствующую образованию химической связи и называется связывающей.

Молекулярной орбитали, образовавшейся от вычитания атомных орбиталей соответствует более высокая энергия, чем атомной орбитали. 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*.

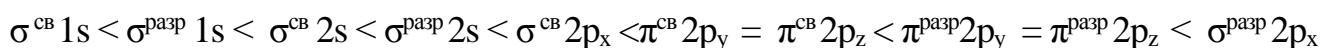
Электроны, занимающие связывающие и разрыхляющие орбитали, называются соответственно связывающими (св) и разрыхляющими (разр). Заполнение молекулярных орбиталей происходит при соблюдении принципа Паули и правила Гунда.

Подобно электронным формулам, показывающим распределение электронов в атоме по атомным орбиталям, в методе МО составляют формулы молекул, отражающие их электронную конфигурацию. По аналогии с атомными s-, p-, d-орбитальями молекулярные орбитали обозначаются греческими буквами σ , π , δ , ϕ .

По возрастанию энергии МО орбитали двухатомных молекул первого периода и начала второго периода (до N_2) можно расположить в следующем порядке:



Молекулярные орбитали двухатомных молекул конца второго периода по возрастанию энергии располагаются в несколько иной ряд:



Порядок связи в молекуле определяется разностью между числом связывающих и разрыхляющих электронов, деленной на два. Порядок связи может быть равен нулю, когда молекула не существует, целому или дробному положительному числу.

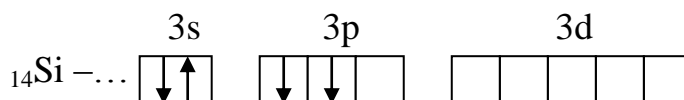
Примеры решения задач

Пример 1. Объясните механизм образования молекулы SiF_6 и иона $[\text{SiF}_6]^{2-}$.

Решение. Приводим электронную формулу атома кремния: ${}_{14}\text{Si} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

Приводим графическую схему распределения электронов по энергетическим ячейкам:

а) в невозбужденном состоянии



б) при возбуждении ${}_{14}\text{Si}^* - \dots$



Четыре неспаренных электрона возбужденного атома кремния могут участвовать в образовании четырех ковалентных связей с атомами фтора (${}_{9}\text{F} - 1s^2 2s^2 2p^5$), имеющему по одному неспаренному электрону с образованием молекулы.

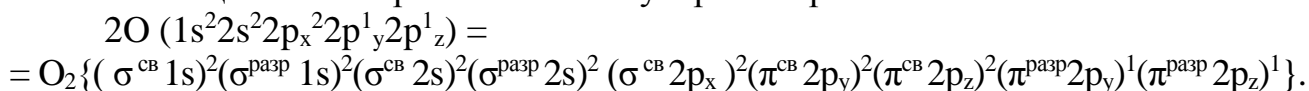
Для образования иона $[\text{SiF}_6]^{4-}$ к молекуле SiF_4 присоединяются два иона $\text{F}^- (1s^2 2s^2 2p^6)$, все валентные электроны которых спарены. Связь осуществляется по донорно-акцепторному механизму за счет пары электронов каждого из фторид-ионов и двух валентных 3d-орбиталей атома кремния.

Пример 2. Представьте электронную конфигурацию молекулы O_2 по методу МО.

Решение. Представим электронную конфигурацию молекулы O_2 по методу МО:

Электронная формула атома кислорода: ${}_{8}\text{O} - 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$.

Размещение электронов по молекулярным орбиталям:



Определим порядок связи: $P_{\text{св}} = 10 - 6 / 2 = 4/2 = 2$.

В молекуле кислорода две кратные ковалентные химические связи: $\text{O} = \text{O}$.

Парамагнетизм молекулы кислорода объясняется тем, что на разрыхляющих π -молекулярных орбиталях содержится по одному неспаренному электрону.

Контрольные задания

61. Что называется кратностью связи? Приведите примеры соединений, содержащих ординарные, двойные и тройные связи. Отметьте σ - и π -связи в структурных формулах приведенных молекул.

62. Охарактеризуйте типы кристаллических структур по природе частиц узлов решеток. Какие кристаллические структуры имеют: CO_2 , CH_3COOH , алмаз, графит, NaCl , Zn ? Расположите их по порядку возрастания энергий кристаллических решеток. Что такое интеркалирование?

63. Почему существует молекула PCl_5 , но не существует молекула NCl_5 , хотя азот и фосфор находятся в одной и той же подгруппе VA периодической системы? Какой тип связи между атомами фосфора и хлора? Укажите тип гибридизации атома фосфора в молекуле PCl_5 .

64. Какая химическая связь называется ионной? Каков механизм ее образования? Какие свойства ионной связи отличают ее от ковалентной? Приведите примеры молекул с типично ионными связями и укажите тип кристаллической решетки. Составьте изоэлектронный ряд ксенона.

65. Согласно теории кристаллического поля определите, какой из ионов (CN^- или H_2O) влияет сильнее на энергию расщепления 3d-подуровня. Объясните образование комплексных ионов: низкоспинового $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и высокоспинового $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ на основании теории кристаллического поля.

66. Приведите электронную конфигурацию молекулы NO по методу МО. Как изменяются магнитные свойства и прочность связи при переходе от молекулы NO к молекулярному иону NO^+ ?

67. Какая связь называется σ - и какая – π -связью? Какая из них менее прочная и более реакционноспособная? Изобразите структурные формулы этана C_2H_6 , этилена C_2H_4 и ацетилена C_2H_2 . Отметьте σ - и π -связи на структурных схемах углеводородов.

68. Какие силы межмолекулярного взаимодействия называются диполь-дипольными (ориентационными), индукционными и дисперсионными? Объясните природу этих сил. Какова природа преобладающих сил межмолекулярного взаимодействия в каждом из следующих веществ: H_2O , HBr , Ar , N_2 , NH_3 ?

69. Какой тип гибридизации в молекулах CCl_4 , H_2O , NH_3 ? Изобразите в виде схем взаимное расположение гибридных облаков и углы между ними.

70. Приведите две схемы заполнения МО при образовании донорно-акцепторной связи в системах с атомными заселениями: а) электронная пара – свободная орбиталь (2+0) и б) электронная пара – электрон (2+1).

Определите порядок связи, сравните энергии связей. Какая из рассмотренных связей участвует в образовании иона аммония $[\text{NH}_4]^+$?

71. Приведите четыре примера молекул и ионов с делокализованными связями. Изобразите их структурные формулы.

72. 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? Приведите примеры молекул с указанными типами гибридизации.

73. На основании положений зонной теории кристаллов охарактеризуйте металлы, проводники и диэлектрики. От чего зависит ширина запрещенной зоны? Какие примеси нужно добавить к кремнию, чтобы превратить его в: а) n-полупроводник; б) p-полупроводник?

74. Приведите две схемы заполнения МО при взаимодействии двух АО с заселениями: а) электрон + электрон (1+1) и б) электрон + вакантная орбиталь (1+0).

Определите ковалентность каждого атома и порядок связи. В каких пределах энергия связи? Какие из указанных связей в молекуле водорода H_2 и молекулярном ионе H_2^+ ?

75. На основании строения атомов в нормальном и возбужденном состояниях определите ковалентность бериллия и углерода в молекулах $BeCl_2$, $(BeCl_2)_n$, CO и CO_2 . Изобразите структурные формулы молекул.

76. Что такое дипольный момент? Как он изменяется в ряду сходно построенных молекул: HCl , HBr , HJ ? Какой тип связи осуществляется между атомами водорода, хлора, брома и йода в приведенных молекулах? σ - или π -связи в этих молекулах?

77. На основании строения атомов в нормальном и возбужденном состояниях определите ковалентность лития и бора в соединениях: Li_2Cl_2 , LiF , $[BF_4]^-$, BF_3 .

78. Приведите электронную конфигурацию молекулы азота по методу МО. Докажите, почему молекула азота обладает большой энергией диссоциации.

79. Какая химическая связь называется координационной или донорно-акцепторной? Разберите строение комплекса $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. Укажите донор и акцептор. Как метод валентных связей (ВС) объясняет тетраэдрическое строение этого иона?

80. Какая химическая связь называется водородной? Приведите три примера соединений с водородной связью. Изобразите структурные формулы приведенных ассоциатов. Как влияет образование водородной связи на свойства веществ (вязкость, температуры кипения и плавления, теплоты плавления и парообразования, диэлектрическую постоянную)?

5. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Науку о взаимных превращениях различных видов энергии называют *термодинамикой*.

При химических реакциях происходят глубокие качественные и количественные изменения в системах: рвутся связи в исходных веществах, 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 поглощением теплоты – *эндотермическими*.

С помощью энергетики химических процессов решают многие научные и технологические задачи, например, определение:

- условий протекания реакций;
- энергий кристаллических решеток;
- теплот и температур сгорания;
- теплотворной способности веществ;
- термической устойчивости веществ и др.

При любом процессе соблюдается закон сохранения энергии, как проявление более общего закона природы – закона сохранения материи. Согласно первому закону химической термодинамики теплота Q , поглощенная системой, идет на изменения ее внутренней энергии ΔU и на совершение работы A :

$$Q = \Delta U + A.$$

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 не известно, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Внутренняя энергия, как и любой вид энергии, является функцией состояния, то есть ее изменение определяется начальным и конечным состояниями системы:

$$\Delta U = U_2 - U_1;$$

A – работа против внешнего давления, в первом приближении $A = P\Delta V$, где ΔV – изменение объема системы: $\Delta V = V_2 - V_1$.

Большинство химических реакций протекают в изобарно-изотермических условиях: $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$, поэтому:

$$\begin{aligned} Q_{P,T} &= \Delta U + P\Delta V; & Q_{P,T} &= (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1), \\ Q_{P,T} &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1), \end{aligned}$$

где $U + pV$ обозначим через H .

Величину H называют **энтальпией**. Таким образом, теплота $Q_{P,T}$ при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ приобретает свойство функции состояния: ее изменение не зависит от пути, по которому протекает процесс. Отсюда $Q_{P,T}$ реакции в изобарно-изотермическом процессе равна изменению энтальпии системы ΔH (если единственным видом работы является работа расширения):

$$Q_{P,T} = \Delta H.$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния: ее изменение ΔH определяется только начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути перехода.

Теплота химического процесса в изобарно-изотермических условиях называется **тепловым эффектом** химической реакции.

Термохимические расчеты основаны на законе Г.И. Гесса (1840 г.): *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 закона Г.И. Гесса: *тепловой эффект реакции ($\Delta H_{x.p.}$) равен сумме теплот образования $\Delta H_{обр.}$ продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции:*

$$\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H^{prod.} - \sum \Delta H^{исх.}$$

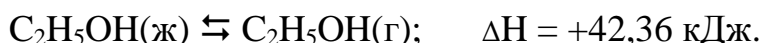
Примеры решения задач

Пример 1. Реакция горения жидкого этилового спирта выражается термохимическим уравнением:



Вычислите тепловой эффект реакции, если известно, что мольная теплота парообразования $C_2H_5OH(ж)$ равна +42,36 кДж, а теплоты образования $C_2H_5OH(г)$, $CO_2(г)$ и $H_2O(ж)$ соответственно равны, кДж/моль: -235,31; -393,51 и -285,84.

Решение. Для определения ΔH реакции необходимо знать теплоту образования $C_2H_5OH(ж)$, находим ее из данных:



Из фазового перехода определим теплоту образования жидкого $C_2H_5OH(ж)$:

$$\begin{aligned} +42,36 &= -235,31 - \Delta H_{C_2H_5OH(ж)}; \\ \Delta H_{C_2H_5OH(ж)} &= -235,31 - 42,36 = -277,67 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Вычислим ΔH реакции, применяя следствие из закона Г.И. Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H_{x.p.}^{\circ} &= 2 \Delta H_{CO_2(г)}^{\circ} + 3 \Delta H_{H_2O(ж)}^{\circ} - \Delta H_{C_2H_5OH(ж)}^{\circ}; \\ \Delta H_{x.p.}^{\circ} &= 2(-393,51) + 3(-285,84) - (-277,67) = -1366,87 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Вывод: реакция горения жидкого этилового спирта протекает с выделением большого количества тепла -1366,87 кДж.

Контрольные задания

Для решения задач нужно использовать справочный материал по дисциплинам «Химия» и «Коррозия металлов» для студентов первого курса всех специальностей и форм обучения (№ 1639) авторов Васильченко Л.М., Сеницкой Г.Б., Халиковой А.В. и Сотовой Н.В.

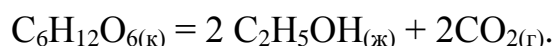
81. Определите тепловой эффект реакции разложения 1 моля бертолетовой соли $KClO_3(к)$, протекающей по уравнению:



Напишите термохимическое уравнение. Определите, сколько тепла выделится при разложении 100 г бертолетовой соли. Какая из солей KCl или $KClO_3$ более термически стойкая?

Ответ: - 44,7 кДж, -36,5 кДж

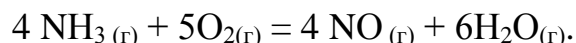
82. Вычислите тепловой эффект реакции спиртового брожения глюкозы (под действием ферментов), если известны теплоты образования $C_6H_{12}O_6$ (к), C_2H_5OH (ж) соответственно, кДж /моль: $-1273,0$; $-277,6$:



Напишите термохимическое уравнение. Сколько выделится тепла при брожении 1 кг глюкозы?

Ответ: $-69,22$ кДж; $-384,55$ кДж

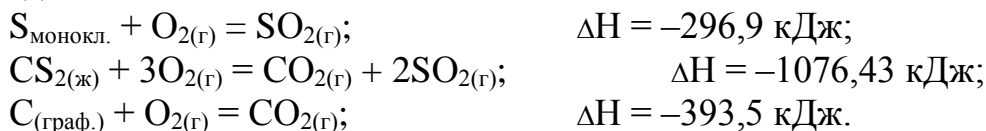
83. Реакция горения аммиака выражается уравнением:



Вычислите тепловой эффект реакции в пересчете на 1 моль NH_3 (г). Напишите термохимическое уравнение горения аммиака.

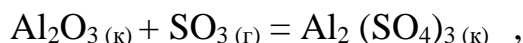
Ответ: $-226,2$ кДж

84. Рассчитайте энтальпию образования жидкого сероуглерода CS_2 по следующим данным:



Ответ: $+89,12$ кДж · моль⁻¹

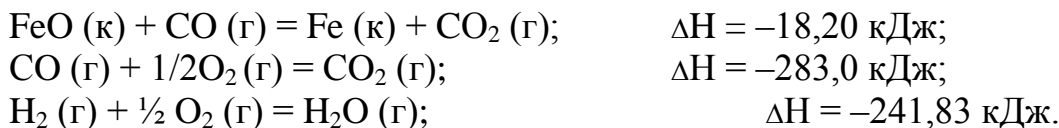
85. Определите тепловой эффект химической реакции



зная при стандартных условиях теплоты образования Al_2O_3 (к), SO_3 (г) и $Al_2(SO_4)_3$ (к) соответственно, кДж·моль⁻¹: $-1676,0$; $-395,8$ и $-3441,2$. Сколько тепла выделится, если в реакции участвует 0,25 моль Al_2O_3 (к)?

Ответ: -1370 кДж; $-342,5$ кДж

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



Ответ: $+23$ кДж

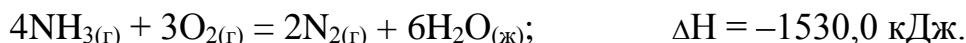
87. Растворение моля безводной соды Na_2CO_3 в достаточно большом количестве воды сопровождается выделением 25,10 кДж теплоты, тогда как при растворении кристаллогидрата $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ поглощается 66,94 кДж теплоты. Составьте термохимические уравнения процессов гидратации и растворения гидратированной соли. Вычислите теплоту гидратации Na_2CO_3 .

Ответ: $-91,04$ кДж

88. Тепловой эффект реакции восстановления оксида вольфрама $WO_{3(к)}$ водородом, приводящий к образованию вольфрама и паров воды, равен +117,2 кДж. Вычислите теплоту образования оксида вольфрама. Сколько нужно затратить тепла для получения 500 г вольфрама?

Ответ: $-842,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $+318,82 \text{ кДж}$

89. Реакция горения аммиака выражается термохимическим уравнением:



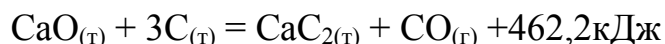
Вычислите теплоту образования аммиака $NH_{3(г)}$. Сколько тепла выделяется при сгорании 10 молей $NH_{3(г)}$?

Ответ: $-46,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; -3825 кДж

90. При получении одного грамм-эквивалента гидроксида кальция из $CaO_{(к)}$ и $H_2O_{(ж)}$ выделяется 32,75 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования оксида кальция.

Ответ: $-635,5 \text{ кДж}$

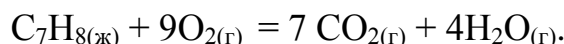
91. Вычислите теплоту образования карбида кальция CaC_2 , исходя из теплового эффекта реакции:



и стандартных энтальпий образования CaO и CO . Сколько нужно затратить тепла для получения 100 кг $CaC_{2(т)}$?

Ответ: $-62,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $+7,22 \cdot 10^5 \text{ кДж}$

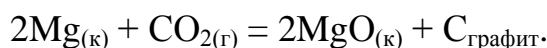
92. Вычислите тепловой эффект реакции горения толуола $C_7H_{8(ж)}$:



Напишите термохимическое уравнение. Сколько тепла выделится при сгорании 200 г толуола?

Ответ: $-3771,9 \text{ кДж}$; $-8199,8 \text{ кДж}$

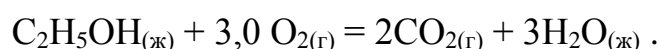
93. Используя энтальпии образования веществ, определите ΔH^0 химической реакции:



Сколько образуется графита, если в реакцию вступит 100 г Mg и сколько выделится тепла при этом?

Ответ: $-810,1 \text{ кДж}$; 25 г; $-1687,5 \text{ кДж}$

94. Реакция окисления этилового спирта выражается уравнением:



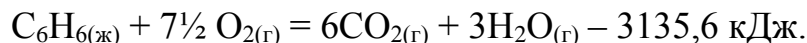
Определить теплоту образования $C_2H_5OH_{(ж)}$, зная $\Delta H \text{ х.р.} = -1366,87 \text{ кДж}$. Напишите термохимическое уравнение. Определите мольную теплоту парообразования $C_2H_5OH_{(ж)} \rightarrow C_2H_5OH_{(г)}$, если известна теплота образования $C_2H_5OH_{(г)}$, равная $-235,31 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ: $-277,67 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $+42,36 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

95. Рассчитайте, сколько тепла выделится при гашении 50 кг 80%-ной негашеной извести, если теплота гашения на 1 моль CaO составляет -65 кДж/моль. Определите теплоту образования гашеной извести.

Ответ: $-4,64 \cdot 10^4$ кДж; $-986,6$ кДж \cdot моль $^{-1}$

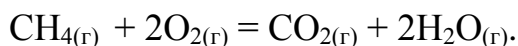
96. Реакция горения бензола выражается термохимическим уравнением:



Вычислите теплоту образования жидкого бензола. Определите теплотворную способность жидкого бензола при условии, что стандартные условия совпадают с нормальными.

Ответ: $49,1$ кДж \cdot моль $^{-1}$; $-1,4 \cdot 10^5$ кДж

97. Определите тепловой эффект сгорания природного газа, протекающего по уравнению:



Сколько тепла выделится при сгорании 1 м^3 газа? Расчет проведите с допущением, что стандартные условия течения реакции совпадают с нормальными условиями.

Ответ: $-802,3$ кДж; -35817 кДж

98. Определите тепловой эффект сгорания жидкого сероуглерода $\text{CS}_2(\text{ж})$ до образования газообразных CO_2 и SO_2 . Сколько молей CS_2 вступят в реакцию, если выделится 700 кДж тепла?

Ответ: $-1076,43$ кДж; $0,6$ моль

99. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления Fe_2O_3 металлическим алюминием. Напишите термохимическое уравнение. Сколько выделяется тепла, если в реакцию вступают 8 молей Fe_2O_3 и сколько молей железа образуется при этом?

Ответ: $-853,84$ кДж; $-6830,7$ кДж; 16 моль

100. На восстановление 14 г диоксида кремния SiO_2 (к) углеродом, в результате которого образуются кремний и оксид углерода $\text{CO}(\text{г})$, требуется $148,7$ кДж теплоты. Рассчитайте тепловой эффект реакции и напишите термохимическое уравнение. Вычислите теплоту образования SiO_2 .

Ответ: $+638,3$ кДж; $-859,3$ кДж \cdot моль $^{-1}$

6. ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Определите направление протекания при стандартных условиях реакции: $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{Fe}_{(\text{т})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$.

Решение. Чтобы определить направление протекания реакции, нужно вычислить изменение стандартной энергии Гиббса.

Согласно следствию из закона Гесса: $\Delta G = \sum \Delta G^0_{\text{кон}} - \sum \Delta G^0_{\text{нач}}$.

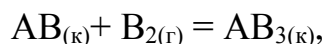
Выпишем из таблицы значения энергий Гиббса образования для всех участников реакции

Химическая формула	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})}$	$\text{H}_{2(\text{г})}$	$\text{Fe}_{(\text{т})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль	-740,3	0	0	-228,6

Отсюда $\Delta G^0 = \{ 2 \cdot 0 + 3 \cdot (-228,6) \} - \{ -740,3 + 3 \cdot 0 \} = 54,5$ кДж/моль.

Т.к. $\Delta G > 0$, в стандартных условиях эта реакция идет в обратном направлении.

Пример 2 . Определите знаки ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0 для реакции



протекающей при 298 К в прямом направлении. Будет ли ΔG^0 возрастать или убывать с ростом температуры?

Решение. Поскольку известно, что реакция протекает в прямом направлении, следовательно, $\Delta G < 0$.

В левой части уравнения молекула газа (B_2), а в правой части уравнения газа нет, следовательно, при протекании данной реакции энтропия системы уменьшается, т.е. $\Delta S < 0$.

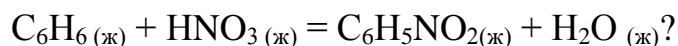
Поскольку ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0 реакции связаны друг с другом уравнением:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0,$$

то знак изменения энтальпии системы может быть только отрицательным: $\Delta H < 0$.

Т.к. энтропийная составляющая данной реакции положительна, то с ростом температуры ΔG будет возрастать, и выше некоторой температуры реакция будет протекать в обратном направлении.

Пример 3 . При какой температуре начнется реакция:



При каких температурах реакция будет протекать в прямом, а при каких – в обратном направлении?

Решение. Температура начала реакции рассчитывается по формуле:

$$T_{\text{нач.р.}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}.$$

ΔH^0 и ΔS^0 рассчитывают по следствию из закона Гесса:

$$\Delta H = \sum \Delta_f H^0_{\text{кон}} - \sum \Delta_f H^0_{\text{нач}};$$

$$\Delta S = \sum S^0_{\text{кон}} - \sum S^0_{\text{нач}},$$

используя значения энтальпий образования и абсолютных энтропий участников реакции из таблицы.

Химическая формула	C_6H_6 (ж)	HNO_3 (ж)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (ж)	H_2O (ж)
ΔH^0_{298} , кДж/моль	49,03	-173,00	15,90	285,83
S^0_{298} , Дж/моль·К	173,26	156,16	224,26	69,95

$$\Delta H = (15,90 - 285,83) - (49,03 - 173,00) = -145,70 \text{ кДж};$$

$$\Delta S = (224,26 + 69,95) - (173,26 + 156,16) = -35,21 \text{ Дж/К} = -0,035 \text{ кДж/К}.$$

Данная реакция начнется при температуре

$$T_{\text{нач.р.}} = \frac{-145,70}{-0,035} = 4162 \text{ К}.$$

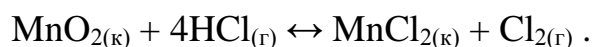
Поскольку в данной реакции энтальпийная составляющая отрицательная ($\Delta H < 0$), а энтропийная – положительная ($-T \Delta S > 0$), то в соответствии с уравнением:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0,$$

при $T > 4162 \text{ К}$ реакция будет идти в обратном направлении ($\Delta G > 0$), а при $T < 4162 \text{ К}$ – в прямом направлении ($\Delta G < 0$).

Контрольные задания

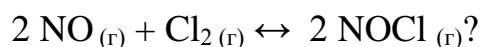
101. Прямая или обратная реакция будет протекать в системе:



Ответ мотивируйте, вычислив ΔG^0 прямой реакции по стандартным энтальпиям образования и абсолютным энтропиям химических веществ. Изменится ли направление процесса при повышении температуры до $100 \text{ }^\circ\text{C}$?

Ответ: $-52,07 \text{ кДж}$; $-46,07 \text{ кДж}$

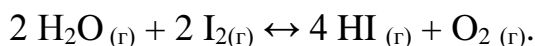
102. При какой температуре наступит равновесие системы:



При каких температурах реакция будет протекать в прямом, а при каких – в обратном направлении?

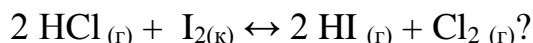
Ответ: $623,5 \text{ К}$

103. Не прибегая к вычислениям, определите, какие знаки (>0 , <0 , $\cong 0$) имеют ΔG , ΔH и ΔS для протекающей в обратном направлении реакции:



Как повлияет повышение температуры на направленность химической реакции?

104. При какой температуре наступит равновесие системы:



При каких температурах более сильным восстановителем будет являться иод, а при каких – хлор?

Ответ: 1557 К

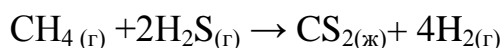
105. С чем будет более интенсивно взаимодействовать газообразный хлористый водород (в расчете на 1 моль): с цинком или с алюминием? Ответ дайте, рассчитав ΔG обеих реакций. Продуктами реакций являются твердая соль и газообразный водород.

Ответ: $-89,91$ и $-114,74$ кДж/моль HCl

106. Рассчитав на основании табличных данных ΔG и ΔS , определите тепловой эффект реакции: $\text{AsF}_3_{(г)} + \text{F}_{2(г)} \leftrightarrow \text{AsF}_5_{(г)}$. Экзотермической или эндотермической является данная реакция?

Ответ: $-316,15$ кДж

107. Вычислите изменение энергии Гиббса при 25°C для реакции



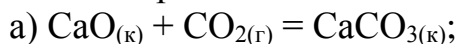
по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютных энтропий химических веществ. Можно ли назвать этот процесс самопроизвольным? Изменится ли направление процесса при повышении температуры до 150°C ? Укажите роль энтальпийного и энтропийного факторов.

Ответ: $183,06$ и $171,74$ кДж

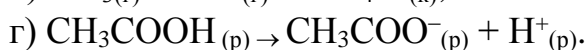
108. Чем можно объяснить, что при стандартных условиях, невозможна экзотермическая реакция: $\text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$? Рассчитайте ΔG данной реакции. При каких температурах данная реакция становится самопроизвольной?

Ответ: $19,91$ кДж

109. Не производя вычислений, установить знак ΔS следующих процессов:

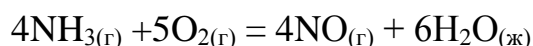


б) испарение воды;



Ответ поясните.

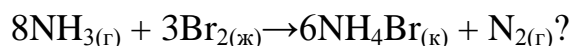
110. Рассчитайте ΔG^0 реакции:



и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания данного процесса. Не производя вычислений укажите, каково будет изменение энтропии.

Ответ: $-957,8$ кДж

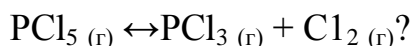
111. Прямая или обратная реакция будет протекать в системе:



Ответ мотивируйте, вычислив ΔG^0 прямой реакции по стандартным энтальпиям образования и абсолютным энтропиям химических веществ. Изменится ли направление процесса при повышении температуры до 800 °С?

Ответ: $-1584,87$ кДж; $-2452,95$ кДж

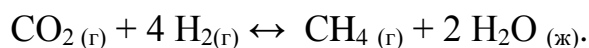
112. При какой температуре наступит равновесие системы:



При каких температурах реакция будет протекать в прямом, а при каких – в обратном направлении?

Ответ: $447,6$ К

113. Не прибегая к вычислениям, определите, какие знаки (>0 , <0 , $\cong 0$) имеют ΔG , ΔH и ΔS для протекающей в прямом направлении реакции:

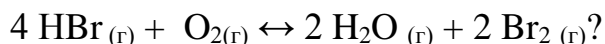


Как повлияет повышение температуры на направленность химической реакции?

114. Какие из карбонатов: BeCO_3 , MgCO_3 или CaCO_3 можно получить по реакции взаимодействия соответствующих оксидов с CO_2 ? Какая реакция идет более энергично? Ответ дайте, вычислив ΔG реакций.

Ответ: $31,24$; $-65,32$; $-130,17$ кДж

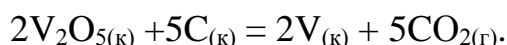
115. При какой температуре наступит равновесие системы:



При каких температурах более сильным окислителем будет являться кислород, а при каких – бром?

Ответ: 2155 К

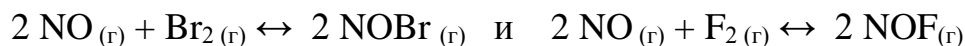
116. Пользуясь справочными данными, определите, возможно ли получение ванадия при температуре 298 К по схеме:



Как будет влиять повышение температуры до 3000 °С на направление реакции?

Ответ: $1384,4$ кДж; $11136,45$ кДж

117. На основании расчета значений ΔG^0 реакций:



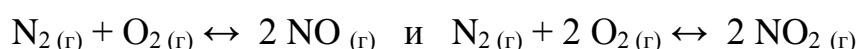
определите, бром или фтор является более сильным окислителем при стандартных условиях и при температуре 850 °С.

Ответ: -11,33 кДж; 87,42 кДж; -291,72 кДж; -231,41 кДж

118. С чем будет более интенсивно взаимодействовать газообразный иодистый водород (в расчете на 1 моль): с калием или с кальцием? Ответ дайте, рассчитав ΔG^0 обеих реакций. Продуктами реакций являются твердая соль и газообразный водород.

Ответ: -325,88 и -266,28 кДж/моль

119. На основании расчета значений ΔG^0 реакций:



определите, какой из оксидов будет преимущественно образовываться при стандартных условиях и при 600°С?

Ответ: 175,64 кДж; 166,27 кДж; 104,59 кДж; 179,05 кДж

120. Рассчитайте ΔG^0 реакции:



и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания данного процесса при стандартных условиях. Не производя вычислений, укажите, каково будет изменение энтропии, а также экзо- или эндотермической является данная реакция.

Ответ: 281,5 кДж

7. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Примеры решения задач

Пример 1. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$, если объем газовой смеси уменьшить в три раза?

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ: $C_{\text{NO}} = a$, $C_{\text{O}_2} = b$, $C_{\text{NO}_2} = c$. Согласно закону действия масс скорости (v) прямой и обратной реакции до изменения объема

$$v_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}} a^2 b; \quad v_{\text{обр.}} = k_{\text{обр.}} c^2;$$

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза: $C'_{\text{NO}} = 3a$, $C'_{\text{O}_2} = 3b$, $C'_{\text{NO}_2} = 3c$. При новых концентрациях скорости (v') прямой и обратной реакции:

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

Отсюда
$$\frac{v'_{np.}}{v_{np.}} = \frac{27k_{np.}a^2b}{k_{np.}a^2b} = 27; \quad \frac{v'_{обр.}}{v_{обр.}} = \frac{9k_{обр.}c^2}{k_{обр.}c^2} = 9.$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз.

Пример 2. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 50 до 70 °С, если температурный коэффициент реакции равен 3.

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

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}};$$

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot 3^{\frac{70-50}{10}} = v_{t_1} \cdot 3^2 = 9v_{t_1}.$$

Следовательно, скорость реакции (v_{t_2}), протекающей при температуре 70 °С, увеличилась по сравнению со скоростью реакции (v_{t_1}), протекающей при температуре 50 °С, в 9 раз.

Пример 3. Энергия активации реакции равна 33 кДж/моль. Во сколько раз увеличится скорость реакции при нагревании реакционной смеси с 25 до 60 °С?

Решение. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где E_a – энергия активации реакции;

A – константа для данной реакции.

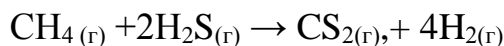
Записав выражения для констант скорости данной реакции k_2 и k_1 при температурах соответственно T_2 и T_1 и разделив первое уравнение на второе, получим:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})} \quad \text{или} \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{33 \cdot 10^3}{8,31} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{333} \right) = 1,4, \quad \text{отсюда} \quad \frac{v_2}{v_1} = e^{1,4} \approx 4,$$

т.е. скорость данной реакции увеличится в 4 раза.

Пример 4. Начальные концентрации исходных веществ в реакции



были равны 0,3 моль/л CH_4 и 0,5 моль/л H_2S . Найдите концентрации этих веществ в тот момент, когда образовалось 0,16 моль/л H_2 . Как изменилась при этом скорость реакции?

Решение. По закону действия масс скорость данной реакции описывается уравнением:

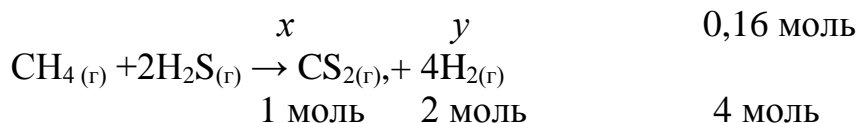
$$v = k \cdot c_{CH_4} \cdot c_{H_2S}^2.$$

Начальная скорость реакции равна:

$$v_1 = k \cdot 0,3 \cdot 0,5^2 = 0,075k,$$

где k – константа скорости реакции, не зависящая от концентраций ее участников.

В начальный момент времени продукты реакции отсутствовали, т.е. начальные концентрации CS_2 и H_2 были равны 0. Расчет по уравнению реакции:



дает, что на образование 0,16 моль H_2 должно расходоваться

$$x = \frac{1 \cdot 0,16}{4} = 0,04 \text{ моль } CH_4 \quad \text{и} \quad y = \frac{2 \cdot 0,16}{4} = 0,08 \text{ моль } H_2S$$

Поэтому к тому моменту, когда в системе образуется 0,16 моль H_2 , концентрации исходных веществ уменьшатся и составят: $c_{CH_4} = 0,3 - 0,04 = 0,26$ моль/л и

$$c_{H_2S} = 0,5 - 0,08 = 0,42 \text{ моль/л}.$$

Соответственно, скорость реакции к этому моменту также уменьшится и будет равна:

$$v_2 = k \cdot 0,26 \cdot 0,42^2 = 0,046k.$$

Отношение $\frac{v_1}{v_2} = \frac{0,075k}{0,046k} \approx 1,6$, т.е. скорость реакции уменьшится в 1,6 раза.

Контрольные задания

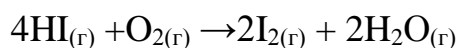
121. При 509 °С скорость реакции $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ составила $5,8 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·мин). Вычислите концентрацию HI , если концентрации I_2 равна 0,11 моль/л, а константа скорости реакции составляет 0,0047 л/(моль·мин).

Ответ: 0,35 моль/л

122. При увеличении температуры в системе на 45° скорость гомогенной реакции возросла в 65 раз. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции. Как изменится скорость данной реакции при охлаждении реакционной смеси с 80 до 50 °С?

Ответ: 2,5; в 15,625 раз

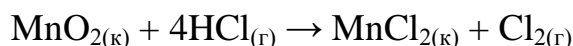
123. Начальная концентрация исходных веществ в системе



была равна 0,7 и 0,3 моль/л. Как изменится скорость реакции к тому моменту, когда концентрация I_2 станет равна 0,2 моль/л?

Ответ: 44,4 раза

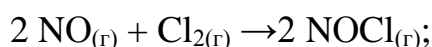
124. Как изменится скорость реакции, протекающей в системе:



при изменении давления в ней в 3 раза?

Ответ: 81 раз

125. Как следует изменить давление в системе



чтобы скорость реакции возросла в 125 раз?

Ответ: 5 раз

126. Энергия активации реакции равна 47,8 кДж/моль. Во сколько раз уменьшится скорость реакции при охлаждении реакционной смеси с 85 до 40 °С?

Ответ: 10 раз

127. Начальная концентрация соляной кислоты в реакции



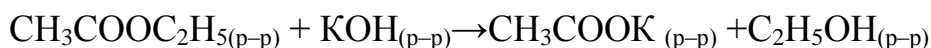
равнялась 20 % масс. Как изменится скорость данной реакции при снижении концентрации HCl до 15 % масс.?

Ответ: 1,86 раз

128. Скорость реакции при 40 °С равна 0,085 моль/(л·мин). При какой температуре следует проводить реакцию, чтобы ее скорость равнялась 0,60 моль/(л·мин), если энергия активации данной реакции – 21,3 кДж/моль?

Ответ: 138 °С

129. Константа скорости реакции омыления уксусноэтилового эфира:



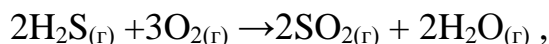
равна 0,1 л/моль·мин. Начальная концентрация уксусноэтилового эфира была равна 0,01 моль/л, а щелочи – 0,05 моль/л. Вычислите начальную скорость реакции в тот момент, когда концентрация эфира станет равной 0,008 моль/л.

Ответ: $5,0 \cdot 10^{-5}$ и $3,84 \cdot 10^{-5}$ моль/л·мин

130. При повышении температуры с 55 до 85 °С скорость гомогенной реакции возросла в 80 раз. Рассчитайте температурный коэффициент и энергию активации данной реакции.

Ответ: 4,3; 142,5 кДж/моль

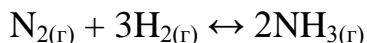
131. Как изменится скорость реакции



если: а) уменьшить объем реакционной смеси в 2 раза? б) увеличить концентрацию сероводорода в 3 раза?

Ответ: 32 раза; 9 раз

132. Начальные концентрации исходных веществ в системе



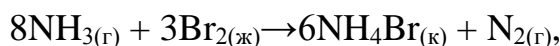
составили: азота – 2 моль/л, водорода – 4 моль/л. Как изменится скорость данной реакции при снижении концентрации водорода в результате реакции до 2,8 моль/л?

Ответ: 3,6 раза

133. При повышении температуры с 40 до 75 °С скорость гомогенной реакции возросла в 120 раз. Как изменится скорость данной реакции при повышении температуры с 75 до 100 °С?

Ответ: 30,6 раз

134. Как следует изменить объем реакционной смеси системы:



чтобы скорость реакции увеличилась в 25 раз?

Ответ: 1,5 раз

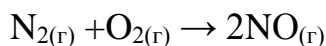
135. При уменьшении температуры с 80 до 40 °С скорость гомогенной реакции снизилась в 40 раз. Чему равна энергия активации реакции?

Ответ: 84,7 кДж/моль

136. Константа скорости реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ составляет 25 л²/(моль²·мин). Исходные концентрации SO_2 и O_2 , равны соответственно 0,27 и 0,09 моль/л. Найдите начальную скорость этой реакции и ее скорость в тот момент, когда концентрация O_2 снизилась до 0,04 моль/л.

Ответ: 0,164 и 0,029 моль/л·мин

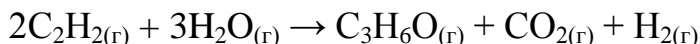
137. Исходные концентрации N_2 и O_2 в системе



равны соответственно 0,06 и 0,02 моль/л. Как изменятся концентрации N_2 и O_2 к тому моменту, когда скорость реакции снизится в 4,5 раза по сравнению с исходной?

Ответ: 0,0465 и 0,0065 моль/л

138. Как изменится скорость реакции



при увеличении давления в системе в 4 раза?

Ответ: 1024 раза

139. Как изменится скорость реакции $\text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{C}_{(к)} \rightarrow \text{H}_{2(г)} + \text{CO}_{(г)}$, если: а) уменьшить объем реакционной смеси в 4 раза? б) увеличить давление в системе в 5 раз?

Ответ: 4 раза; 5 раз

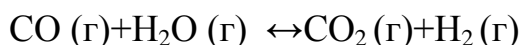
140. Скорость реакции при 25 °С равна 0,14 моль/(л·мин), а при 50 °С – 0,88 моль/(л·мин). Какова энергия активации данной реакции? Какой будет скорость данной реакции при 40 °С?

Ответ: 58,8 кДж/моль; 0,44 моль/л·мин

8. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Примеры решения задач

Пример 1. Константа равновесия гомогенной системы

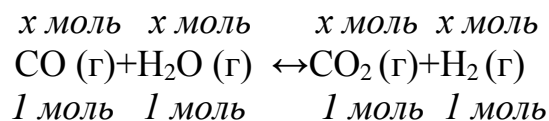


при 850 °С равна 1. Вычислите концентрации всех веществ при равновесии, если исходные концентрации: $(C_{\text{CO}})_{\text{исх.}} = 3$ моль/л, $(C_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{исх.}} = 2$ моль/л.

Решение. При равновесии скорости прямой и обратной реакции равны, а отношение констант этих скоростей называется константой равновесия данной системы и выражается через равновесные концентрации участников реакции следующим образом:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2}}{C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}$$

В условии задачи даны исходные концентрации тогда как в выражение $K_{\text{равн.}}$ входят только равновесные концентрации всех веществ системы. Предположим, что к моменту равновесия концентрации $(C_{\text{CO}_2})_{\text{равн.}} = x$ моль/л. Согласно уравнению реакции:



число молей образовавшегося водорода при этом будет также x моль/л. По столько же молей (x моль/л) CO и H₂O расходуется для образования по x молей CO₂ и H₂. Следовательно, равновесные концентрации всех четырех веществ будут:

$$(C_{\text{CO}_2})_{\text{равн.}} = (C_{\text{H}_2})_{\text{равн.}} = x \text{ моль/л};$$

$$(C_{\text{CO}})_{\text{равн.}} = (3 - x) \text{ моль/л};$$

$$(C_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{равн.}} = (2 - x) \text{ моль/л}.$$

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

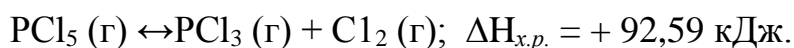
$$1 = \frac{x^2}{(3-x) \cdot (2-x)}$$

Отсюда $x = 1,2$ моль/л. Таким образом, равновесные концентрации участников реакции:

$$(C_{CO_2})_{равн.} = (C_{H_2})_{равн.} = 1,2 \text{ моль/л}; (C_{CO})_{равн.} = (3 - 1,2) = 1,8 \text{ моль/л};$$

$$(C_{H_2O})_{равн.} = (2 - 1,2) = 0,8 \text{ моль/л}.$$

Пример 2. 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 ($\Delta H_{x.p.} > 0$), 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;

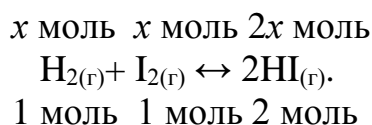
в) смещения равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации PCl_5 , так и уменьшением концентрации PCl_3 или Cl_2 .

Пример 3. Равновесие в системе $H_{2(г)} + I_{2(г)} \leftrightarrow 2HI_{(г)}$ установилось при следующих концентрациях участников реакции: $HI - 0,05$ моль/л, водорода и иода — по $0,01$ моль/л. Как изменятся концентрации водорода и иода при повышении концентрации HI до $0,08$ моль/л?

Решение. Зная равновесные концентрации участников реакции, можно рассчитать константу равновесия данной реакции:

$$K = \frac{c_{HI}^2}{c_{H_2} \cdot c_{I_2}} = \frac{0,05^2}{0,01 \cdot 0,01} = 25.$$

При повышении концентрации HI до $0,08$ моль/л равновесие сместится в обратном направлении, т.е. более интенсивно начнет протекать обратная реакция



Если убыль HI к моменту достижения нового состояния равновесия принять равной $2x$ моль, то прирост концентраций H_2 и I_2 к этому моменту составит x моль;

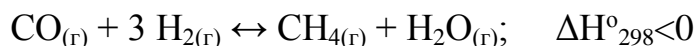
подставив новые равновесные концентрации в выражение для константы равновесия, получим:

$$K = \frac{(0,08 - 2x)^2}{(0,01 + x) \cdot (0,01 + x)} = 25, \quad \text{откуда } x = 0,004,$$

и новые равновесные концентрации H_2 и I_2 составят $(0,01+0,004) = 0,014$ моль/л.

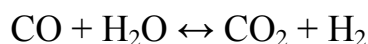
Контрольные задания

141. В каком направлении сместится равновесие системы



а) при повышении температуры; б) введении катализатора; в) понижении давления? Напишите выражение константы равновесия данной реакции.

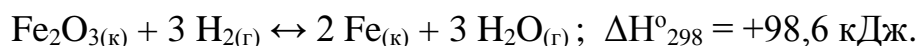
142. Исходные концентрации монооксида углерода и водяного пара в системе



составляли соответственно 0,09 и 0,03 моль/л. К моменту равновесия прореагировало 22 % CO . Найдите равновесные концентрации остальных участников реакции и константу равновесия.

Ответ: 0,02 моль/л; 0,07 моль/л; 0,01 моль/л; 0,57

143. Восстановление Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению



В каком направлении сместится равновесие системы а) при уменьшении температуры; б) увеличении концентрации водорода; в) понижении давления? Напишите выражение константы равновесия данной реакции.

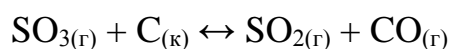
144. При 509 °С константа скорости прямой реакции $\text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(г)}$ равна 0,16, а обратной – 0,0047. Напишите выражение для константы равновесия и рассчитайте ее значение.

Ответ: 34.

145. При 494 °С константа равновесия реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NO}_2_{(г)}$ равна 2,2. Равновесные концентрации NO и O_2 соответственно равны 0,020 и 0,030 моль/л. Вычислите их исходные концентрации.

Ответ: 0,025 моль/л; 0,0325 моль/л

146. Как повлияет на выход SO_2 в системе:



а) уменьшение общего объема смеси; б) уменьшение концентрации SO_3 ; в) введение катализатора?

147. Исходные концентрации SO_2 и O_2 в системе $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$ составили соответственно 4 моль/л и 2 моль/л, исходное давление было равно $3,039 \cdot 10^5$ Па. К моменту равновесия прореагировало 80 % SO_2 . Найдите равновесные концентрации всех участников реакции, константу равновесия и давление в момент равновесия.

Ответ: 3,2 моль/л; 0,8 моль/л; 0,4 моль/л; 40; $2,23 \cdot 10^5$ Па

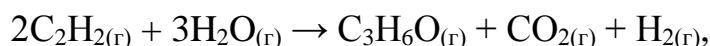
148. Исходная концентрация метана CH_4 в системе $\text{CH}_{4(\text{г})} \leftrightarrow \text{C}_{(\text{к})} + 2 \text{H}_{2(\text{г})}$ составила 0,035 моль/л. К моменту равновесия прореагировало 80 % метана. Рассчитайте значение константы равновесия.

Ответ: 0,448

149. Равновесие в системе $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ установилось при следующих концентрациях участников реакции: N_2 – 3 моль/л, H_2 – 7 моль/л и NH_3 – 3 моль/л. Как изменится концентрация остальных веществ при увеличении концентрации H_2 до 10 моль/л?

Ответ: 4,44 и 2,28 моль/л

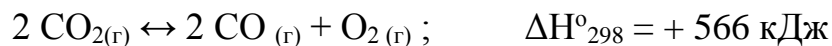
150. Как изменится скорость прямой и обратной реакции в системе



если уменьшить объем реактора в 2 раза? Повлияет ли это на равновесие в системе?

Ответ: 32 раза; 8 раз

151. В каком направлении будет смещаться равновесие системы

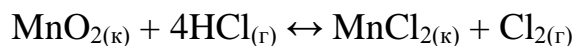


при: а) увеличении давления в системе; б) увеличении концентрации CO ; в) введении катализатора; г) уменьшении температуры? Напишите выражение константы равновесия данной реакции.

152. Константа равновесия системы $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_2_{(\text{г})}$ равна при некоторой температуре 2,22, а начальная концентрация NO составила 4 моль/л. Какова должна быть начальная концентрация O_2 , чтобы доля окисленного NO составила 40 %?

Ответ: 1,0 моль/л

153. При каких условиях равновесие реакции

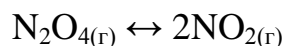


будет смещаться в сторону образования Cl_2 ? Напишите выражение константы равновесия данной реакции.

154. Константа равновесия реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{COCl}_{2(\text{г})}$ равна 50. Равновесные концентрации CO и Cl_2 составили соответственно 0,05 и 0,02 моль/л. Найдите равновесную концентрацию COCl_2 и исходные концентрации CO и Cl_2 .

Ответ: 0,05; 0,1 и 0,07 моль/л

155. При некоторой температуре равновесные концентрации в системе



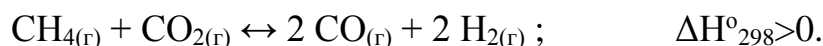
равны для N_2O_4 0,15 моль/л и для NO_2 0,08 моль/л. Как изменится концентрация NO_2 при понижении концентрации N_2O_4 до 0,10 моль/л?

Ответ: 0,065 моль/л

156. Константа равновесия реакции $\text{COCl}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$ равна 0,02. Исходная концентрация COCl_2 составила 0,5 моль/л. Рассчитайте равновесную концентрацию Cl_2 . Какую исходную концентрацию COCl_2 следует взять, чтобы увеличить выход хлора в 2 раза?

Ответ: 0,18 моль/л; 1,8 моль/л

157. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы



Как следует изменить температуру и давление, чтобы увеличить выход водорода? Как повлияет на величину выхода водорода увеличение концентрации CO ?

158. Константа равновесия системы $\text{CCl}_{4(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{Cl}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{к})}$ при температуре 700 К составляет 0,77. Начальная концентрация CCl_4 равна 3,2 моль/л. Рассчитайте равновесные концентрации участников реакции.

Ответ: 2,5 моль/л; 1,4 моль/л

159. Константа равновесия реакции $\text{PCl}_5 \leftrightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ равна 0,63 при 500 °С. Равновесные концентрации PCl_3 и Cl_2 одинаковы и равны 0,54 моль/л. Найдите равновесную и исходную концентрации PCl_5 .

Ответ: 0,46 моль/л; 1,0 моль/л

160. Константа равновесия системы $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(\text{г})}$ при некоторой температуре равна 50. Сколько молей H_2 надо взять на 1 моль I_2 , чтобы 90 % последнего перевести в HI ?

Ответ: 1,55 моль

9. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Примеры решения задач

Пример 1. Для определения относительной молекулярной массы вещества, являющегося неэлектролитом, его навеска массой 1,764 г была растворена в воде и объем раствора доведен до 100 мл. Измеренное осмотическое давление раствора оказалось равным $2,38 \cdot 10^5$ Па при 20 °С. Рассчитайте молярную массу указанного вещества.

Решение. В растворе объемом 1 м³ масса вещества составляет 17640 г. Из уравнения Вант-Гоффа, подставляя в это выражение экспериментальные данные, получим:

$$M = \frac{mRT}{p_{осм} \cdot V} = \frac{17640 \cdot 8,31 \cdot (273 + 20)}{2,38 \cdot 10^5 \cdot 1} = 180 \text{ г/моль.}$$

Пример 2. Навеска вещества массой 12,42 г растворена в воде объемом 500 мл. Давление пара полученного раствора при 25 °С равно 3297,8 Па. Как по этим данным найти молярную массу растворенного вещества?

Решение. Для определения молярной массы растворенного вещества M_1 надо вычислить количество молей растворенного вещества ν_1 , пользуясь законом Рауля:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = x = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2},$$

где p – давление пара над раствором;

p^0 – давление пара над чистой водой, его значение при 25 °С согласно табл. 14 равно 3306 Па;

$$\nu_2 = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{500}{18} = 27,78 \text{ моль, после подстановки в закон Рауля получим:}$$

$$\frac{3306 - 3297,8}{3306} = \frac{\nu_1}{\nu_1 + 27,78}; \text{ отсюда } \nu_1 = \nu_{\text{(вещества)}} = 0,069 \text{ моль;}$$

$$M_1 = \frac{m_1}{\nu_1} = \frac{12,42}{0,069} = 180 \text{ г/моль.}$$

Пример 3. Раствор, содержащий 0,85 г хлористого цинка $ZnCl_2$ в 125 г воды, замерзает при $-0,23$ °С. Определите кажущуюся степень диссоциации хлористого цинка в этом растворе.

Решение. Выразим прежде всего молярную концентрацию раствора в молях на 1000 г воды. Так как молярная масса хлористого цинка равна 136 г/моль, то

$$C_m = \frac{m_{ZnCl_2} \cdot 1000}{M_{ZnCl_2} \cdot m_{H_2O}} = \frac{0,85 \cdot 1000}{136 \cdot 125} = 0,05 \text{ моль/кг.}$$

Для растворов электролитов величина понижения точки замерзания рассчитывается по формуле

$$\Delta t_{зам.} = i \cdot K \cdot C_m.$$

Криоскопическая постоянная K для воды из табл. равна 1,86 °С, следовательно, изотонический коэффициент данного раствора составит:

$$i = \frac{\Delta t_{зам.}}{K \cdot C_m} = \frac{0,23}{1,86 \cdot 0,05} = 2,47.$$

Степень диссоциации связана с величиной изотонического коэффициента соотношением:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} = \frac{2,47 - 1}{3 - 1} = 0,735 \text{ или } 73,5 \%.$$

Здесь n – количество ионов, образующихся при диссоциации молекулы $ZnCl_2$.

Контрольные задания

161. Давление пара воды при 10 °С составляет 1227,8 Па. Сколько граммов метилового спирта CH_3OH следует растворить в 388 г воды, чтобы понизить давление пара до 1200 Па?

Ответ: 16 г

162. Раствор 1,15 г глицерина в 50 мл ацетона кипит при 56,6 °С. Используя табличные данные по температуре кипения чистого ацетона и его плотности, вычислите эбуллиоскопическую константу ацетона.

Ответ: 1,56

163. Вычислите, как различаются температуры замерзания 0,5 молярных растворов глюкозы и Na_2SO_4 , если считать степень диссоциации соли 100%-ной.

Ответ: на 1,86 °С

164. В каких объемных отношениях надо взять воду и этиленгликоль, чтобы приготовленный из них антифриз замерзал примерно при -20 °С?

Ответ: 5 : 3

165. Какое осмотическое давление имеет 17%-ный водный раствор сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ при 20 °С, если плотность данного раствора составляет 1,067 г/мл?

Ответ: $1,29 \cdot 10^6$ Па

166. Экспериментальное значение степени диссоциации CaCl_2 и AlCl_3 в 0,1 м растворах приблизительно одинаково и равно 75 %. Как различаются температуры кипения данных растворов?

Ответ: 100,13 °С; 100,17 °С

167. Раствор анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ в диэтиловом эфире при 25 °С имеет давление пара 67319 Па. Рассчитайте процентную концентрацию данного раствора.

Ответ: 7,2 %

168. Из скольких атомов состоит молекула йода в спиртовом растворе, если раствор 6,35 г йода в 100 г этанола кипит при 78,59 °С?

Ответ: 2

169. Давление пара раствора 58 г K_2SO_4 в 300 г воды при 100 °С равно $0,9560 \cdot 10^5$ Па. Давление пара чистой воды при 100 °С равно $1,0133 \cdot 10^5$ Па. Чему равна степень диссоциации данной соли?

Ответ: 95 %

170. Раствор, содержащий неэлектролит массой 55,4 г в 2,5 л воды, кипит при 100,16 °С. Чему равна молярная масса данного неэлектролита?

Ответ: 72 г/моль

171. Чему равна температура замерзания 0,1М раствора ZnSO_4 , если его степень диссоциации равна 40 %?

Ответ: $-0,26$ °С

172. В каком количестве воды надо растворить 6,84 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$, чтобы давление пара воды, равное при 65 °С 250 ГПа, снизилось до 248 ГПа?

Ответ: 84,8 г

173. Найдите относительную молярную массу неэлектролита, если его 10%-ный раствор замерзает при $-1,15$ °С.

Ответ: 180 г/моль

174. Какое осмотическое давление будет иметь при 29 °С 4%-ный водный раствор $FeCl_3$, если экспериментально найденная степень диссоциации данной соли равна 58 %?

Ответ: $1,72 \cdot 10^6$ Па

175. Температура кипения раствора, полученного растворением 3,21 г NH_4Cl в 600 мл воды, равна 100,09 °С. Найдите величину степени диссоциации данной соли.

Ответ: 73 %

176. Сколько воды надо прибавить к 5 л раствора сахара, чтобы понизить его осмотическое давление в 4 раза?

Ответ: 15 л

177. Вычислите давление насыщенного пара 1М раствора нитрата калия, имеющего степень диссоциации 61,8 % и плотность 1,05 г/мл.

Ответ: 3201 Па

178. Растворением 39,7 г мочевины $(NH_2)_2CO$ в воде было получено 3 л раствора. Какое осмотическое давление имеет данный раствор при 5 °С и до какой температуры его надо нагреть, чтобы повысить осмотическое давление на 25 кПа?

Ответ: $5,1 \cdot 10^5$ Па; 292 К

179. Найдите молекулярную формулу серы, зная, что температура кипения чистого бензола на 0,081 °С ниже температуры кипения 0,8%-ного раствора серы в бензоле.

Ответ: S_8

180. Рассчитайте при 25 °С давление насыщенного пара гексана над раствором 1,6 г бутанола в 100 мл гексана.

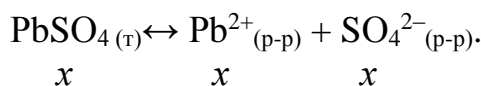
Ответ: 19571 Па

10. ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ ОБМЕНА

Примеры решения задач

Пример 1. $IP(PbSO_4) = 2,2 \cdot 10^{-8}$. Чему равна концентрация ионов Pb^{2+} и SO_4^{2-} в насыщенном растворе сульфата свинца и его растворимость, выраженная молярной и массовой концентрациями?

Решение. В насыщенном растворе сульфата свинца существует гетерогенное равновесие:



$$\text{ПР}(\text{PbSO}_4) = C_{\text{Pb}^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} = x \cdot x = x^2.$$

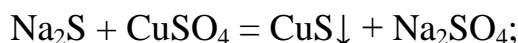
Растворимость бинарного электролита равна молярной концентрации каждого из его ионов: $s=x = C_{\text{Pb}^{2+}} = C_{\text{SO}_4^{2-}} = \sqrt{2,2 \cdot 10^{-8}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Растворимость соли, выраженная массовой концентрацией, равна $s \cdot M = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л $\cdot 303$ г/моль = 0,0455 г/л.

Пример 2. Составьте уравнения реакций, протекающих в водных растворах, в молекулярной, ионной и сокращенной ионной формах: 1) между сульфидом натрия и сульфатом меди (II), 2) между гидроксидом железа (III) и соляной кислотой.

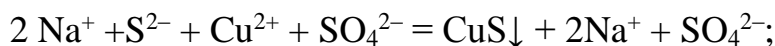
Решение.

1) Решение задачи разобьем на этапы:

- составляем уравнение реакции в молекулярной форме:

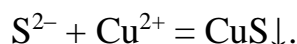


- составляем уравнение реакции в ионной форме, изобразив формулы растворимых сильных электролитов в виде ионов, на которые они диссоциируют практически полностью, а формулы остальных веществ (например, выпадающих в осадок или слабых электролитов) оставим без изменения:

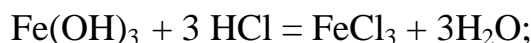


- исключаем из правой и левой частей одинаковые количества одноименных ионов (они подчеркнуты);

- записываем уравнение в сокращенной ионной форме:



2) Составляем уравнение реакции в молекулярной форме:

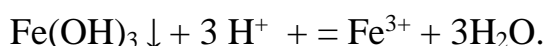


- составляем уравнение реакции в ионной форме, оставляя в виде молекул труднорастворимый гидроксид железа и воду, являющуюся слабым электролитом:



- исключаем из правой и левой частей одинаковые количества одноименных ионов (они подчеркнуты);

- записываем уравнение в сокращенной ионной форме:



Пример 3. Вычислите концентрацию ионов CH_3COO^- в растворе, 1 л которого содержит 0,1 моль CH_3COOH и 0,2 моль HCl , считая диссоциацию HCl полной.

Решение.

1. Напишем уравнение диссоциации уксусной кислоты:



2. Напишем выражение константы диссоциации уксусной кислоты:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

3. Соляная кислота является сильной и диссоциирует полностью, поэтому $[\text{H}^+] = 0,2$:



4. Подставим все значения в выражение константы диссоциации уксусной кислоты:

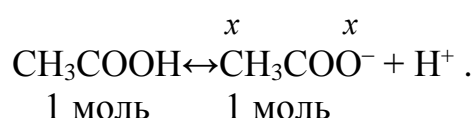
$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot 0,2}{0,1};$$
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 9 \cdot 10^{-6}$$

Пример 4. Вычислите pH 1%-ного раствора уксусной кислоты. Плотность раствора принять равной 1.

Решение. Вычислим молярную концентрацию уксусной кислоты, учитывая, что плотность раствора равна 1, тогда объем раствора равен массе и равен 100 мл:

$$C_M = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V} = \frac{1 \cdot 1000}{60 \cdot 100} = 0,17 \text{ M}$$

Напишем уравнение диссоциации уксусной кислоты:



Напишем выражение константы диссоциации уксусной кислоты:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Подставим все значения в выражение константы диссоциации уксусной кислоты:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,17};$$
$$x = [\text{H}^+] = 1,7 \cdot 10^{-3}$$

Вычислим значение pH:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 1,7 \cdot 10^{-3} = -(\lg 1,7 + \lg 10^{-3}) = 2,8$$

Контрольные задания

181. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) CdCl_2 и K_2S ; б) KHSiO_3 и HCl .

Чему равна концентрация каждого иона в насыщенном растворе Ag_3PO_4 ? Произведение растворимости (ПР) равно $1,3 \cdot 10^{-20}$.

Ответ: $2,63 \cdot 10^{-4}$; $7,9 \cdot 10^{-4}$

182. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями: а) $\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CuCO}_3 \downarrow$; б) $2\text{H}^+ + 2\text{NO}_2^- = \text{NO} \uparrow + \text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

Исходя из значения произведения растворимости PbCO_3 , вычислите массу соли, содержащуюся в 100 мл насыщенного раствора. Произведение растворимости равно $7,5 \cdot 10^{-14}$.

Ответ: 0,0072 мг

183. Какое из веществ (KHCO_3 , CdSO_4 или K_3PO_4) будет взаимодействовать с KOH ? Выразите эти реакции молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

В растворе HIO концентрации 0,1 М степень диссоциации равна 0,05 %. При какой концентрации раствора степень диссоциации увеличится в два раза?

Ответ: 0,025 М

184. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) KHCO_3 и H_2SO_4 ; б) MgSO_4 и Na_3PO_4 .

Рассчитать концентрацию ионов ClO^- в растворе, 1 л которого содержит 0,1 моля хлорноватистой кислоты HClO и 0,02 моля соляной кислоты HCl , если последняя диссоциирует полностью.

Ответ: $1,5 \cdot 10^{-7}$

185. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями: а) $3\text{Ba}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} = \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$; б) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_4\text{OH}$.

Чему равна растворимость MnS в моль/л и г/моль? Произведение растворимости равно $2,5 \cdot 10^{-10}$.

Ответ: $1,58 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $1,37 \cdot 10^{-3}$ г/л

186. Какое из веществ: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, CuSO_4 или K_2CrO_4 будет взаимодействовать с KOH ? Выразите эти реакции молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

В насыщенном растворе фторида стронция концентрация ионов F^- равна $1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Вычислите концентрацию ионов Sr^{2+} в этом растворе. Произведение растворимости равно $2,5 \cdot 10^{-9}$.

Ответ: $2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

187. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) K_3BO_3 и HNO_3 ; б) K_3PO_4 и CaCl_2 .

Сколько граммов NaOH находится в состоянии полной диссоциации в 5 л раствора, рН которого равен 12?

Ответ: 2 г

188. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями: а) $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2\uparrow$; б) $\text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^- = [\text{HgBr}_4]^{2-}$.

Вычислите pH 0,1 М раствора NH_4OH .

Ответ: 11,12

189. Какое из веществ: KHCO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ будет взаимодействовать с HCl ? Выразите эти реакции молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

Вычислите степень диссоциации синильной кислоты HCN , если в 200 мл раствора ее содержится 5,4 г синильной кислоты.

Ответ: $2,24 \cdot 10^{-5}$

190. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) AgNO_3 и BaCl_2 ; б) MnCl_2 и NH_4OH .

Вычислите концентрации всех ионов в 0,1 м. растворе NaCl , K_2SO_4 , Na_3PO_4 , если степень диссоциации равна 90 %.

Ответ: 0,09 М; 0,18 М, 0,09 М; 0,27 М, 0,09 М

191. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями: а) $\text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

Растворимость BaCrO_4 равна 2,35 мг на 1 л. Вычислите ПР этой соли.

Ответ: 10^{-10}

192. Какое из веществ: Na_2CO_3 , BaCl_2 или $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ будет взаимодействовать с H_2SO_4 ? Выразите эти реакции молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

При какой концентрации раствора степень диссоциации фтористоводородной кислоты будет равна 8 %?

Ответ: 0,097 моль/л

193. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) ZnCl_2 и Na_2CO_3 ; б) NaNO_2 и H_2SO_4 .

Вычислите концентрацию ионов CN^- в растворе, 1 л которого содержит 0,2 моль HCN и 0,1 моль HCl , считая диссоциацию HCl полной.

Ответ: 10^{-9}

194. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями: а) $\text{Pb}^{2+} + 2\text{IO}_3^- = \text{PbIO}_3\downarrow$; б) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$.

Насыщенный раствор PbI_2 объемом 2 л содержит в виде ионов 0,058 г свинца. Вычислите ПР этой соли.

Ответ: $1,1 \cdot 10^{-11}$

195. Какое вещество: ZnSO_4 , ZnCl_2 или K_2CrO_4 будет взаимодействовать с $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$? Выразите эти реакции молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

Вычислите концентрацию ионов H^+ в 0,001 М растворе HCl и HCN . Чему равны pH этих растворов?

Ответ: 3; 4,15

196. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) CH_3COOLi и H_2SO_4 ; б) Na_2S и CoSO_4 .

Насыщенный раствор CaF_2 объемом 10 л содержит 0,168 г соли. Вычислите ПР этой соли.

Ответ: $4,1 \cdot 10^{-11}$

197. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями: а) $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$; б) $\text{H}^+ + \text{HCOO}^- = \text{HCOOH}$.

Вычислите концентрации ионов Ni^{2+} и S^{2-} в насыщенном растворе NiS . Произведение растворимости равно $2 \cdot 10^{-26}$.

Ответ: $1,4 \cdot 10^{-13}$

198. Какое вещество: H_2SO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ или Na_2CO_3 будет взаимодействовать с K_2SiO_3 ? Выразите эти реакции молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

Во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода, если к 1 л 0,01 М раствора синильной кислоты добавить 0,01 моль цианида натрия NaCN ?

Ответ: в 4500 раз

199. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) HCOONa и H_2SO_4 ; б) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и K_3PO_4 .

Степень диссоциации слабой одноосновной кислоты в 0,01 н. растворе равна 6 %. Вычислите рН раствора этой кислоты.

Ответ: 3,22

200. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями: а) $\text{Cr}^{3+} + 4\text{OH}^- = [\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$; б) $2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{Ag}_2\text{CO}_3 \downarrow$.

Вычислите рН 1%-ного раствора синильной кислоты HCN . Плотность раствора принять равной 1.

Ответ: 4,87

11. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Примеры решения задач

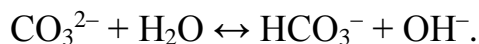
Пример 1. Записать уравнение гидролиза солей: KCl , Na_2CO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

Какое значение рН (>7 , <7 или ≈ 7) имеют растворы этих солей?

Решение.

1. Хлорид калия KCl – соль, образованная сильным основанием KOH и сильной кислотой HCl . Такие соли гидролизу не подвергаются, рН водного раствора = 7.

2. Карбонат натрия Na_2CO_3 – соль, образованная сильным основанием NaOH и слабой кислотой H_2CO_3 . Такие соли подвергаются гидролизу по аниону, в сокращенной ионной форме уравнение гидролиза запишется следующим образом:

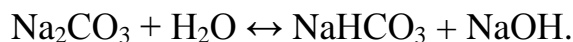


Поскольку при гидролизе в свободном виде образуются ионы гидроксидов, водный раствор данной соли имеет щелочную среду ($\text{pH} > 7$).

Для записи полной ионной формы уравнения следует добавить в правую и левую части уравнения ионы Na^+ , которые присутствуют в реакционной смеси, но участия в гидролизе не принимают:

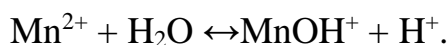


Объединив ионы в молекулы, получим молекулярную форму уравнения гидролиза:



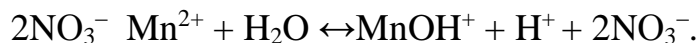
В результате гидролиза образуется кислая соль NaHCO_3 .

3. Нитрат марганца $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ – соль, образованная слабым основанием $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и сильной кислотой HNO_3 . Такие соли подвергаются гидролизу по катиону, в сокращенной ионной форме уравнение гидролиза запишется следующим образом:

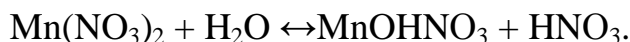


Поскольку при гидролизе в свободном виде образуются ионы водорода, водный раствор данной соли имеет кислую среду ($\text{pH} < 7$).

Для записи полной ионной формы уравнения следует добавить в правую и левую части уравнения ионы NO_3^- , которые присутствуют в реакционной смеси, но участия в гидролизе не принимают:

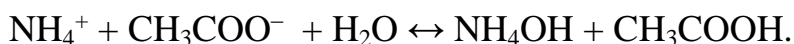


Объединив ионы в молекулы, получим молекулярную форму уравнения гидролиза:



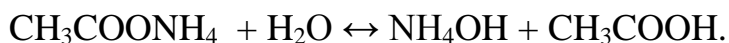
В результате гидролиза образуется основная соль MnOHNO_3 .

4. Ацетат аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ – соль, образованная слабым основанием NH_4OH и слабой уксусной кислотой CH_3COOH . Такие соли подвергаются гидролизу одновременно по катиону и по аниону, в сокращенной ионной форме уравнение гидролиза запишется следующим образом:



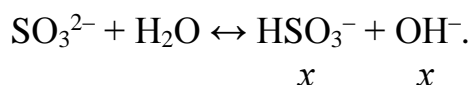
Поскольку при гидролизе в свободном виде не образуются ни ионы водорода, ни ионы гидроксидов водный раствор данной соли имеет близкую к нейтральной среде ($\text{pH} \approx 7$).

Уравнение гидролиза в молекулярной форме имеет вид:



Пример 2. Чему равна степень гидролиза h и значение рН сульфита натрия в растворе концентрации 0,1 моль/л?

Решение. Na_2SO_3 – соль, образованная сильным основанием NaOH и слабой кислотой H_2SO_3 . Гидролиз протекает по аниону, в сокращенной ионной форме уравнение гидролиза запишется следующим образом:



Константа гидролиза $K_{\text{г}}$ рассчитывается с использованием справочных данных по формуле:

$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{2,\text{H}_2\text{SO}_3}} = \frac{10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-8}} = 1,6 \cdot 10^{-7}.$$

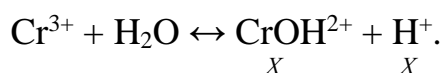
В соответствии с уравнением реакции $K_{\text{г}}$ можно выразить через равновесные концентрации ионов: $K_{\text{г}} = \frac{C_{\text{HSO}_3^-} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{SO}_3^{2-}}} = \frac{x \cdot x}{C_{\text{соли}}}$; отсюда $x = C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\text{г}} \cdot C_{\text{соли}}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1} = 1,3 \cdot 10^{-4}$.

Степень гидролиза h показывает долю прогидролизовавшихся молекул и рассчитывается по формуле: $h = \frac{x}{C_{\text{соли}}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-4}}{0,1} = 1,3 \cdot 10^{-3}$;

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{OH}^-}} = -\lg \frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-4}} = 10,11.$$

Пример 3. Вычислите константу гидролиза и степень гидролиза раствора сульфата хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, рН которого равен 3.

Решение. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ – соль, образованная слабым основанием $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и сильной кислотой H_2SO_4 . Гидролиз протекает по катиону, в сокращенной ионной форме уравнение гидролиза запишется следующим образом:



Константа гидролиза $K_{\text{г}}$ рассчитывается с использованием справочных данных по формуле:

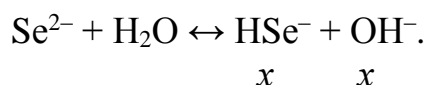
$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{3,\text{Cr}(\text{OH})_3}} = \frac{10^{-14}}{7,9 \cdot 10^{-11}} = 1,3 \cdot 10^{-4}.$$

Вычислим концентрацию ионов водорода, исходя из значения $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$, отсюда $C_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3}$. В соответствии с уравнением реакции $K_{\text{г}}$ можно выразить через равновесные концентрации ионов: $K_{\text{г}} = \frac{C_{\text{CrOH}^{2+}} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{соли}}} = \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{C_{\text{соли}}}$, отсюда

$C_{\text{соли}} = \frac{10^{-6}}{1,3 \cdot 10^{-4}} = 0,77 \cdot 10^{-2}$. Степень гидролиза h показывает долю прогидролизовавшихся молекул и рассчитывается по формуле: $h = \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{соли}}} = \frac{10^{-3}}{0,77 \cdot 10^{-2}} = 0,13$.

Пример 4. Вычислите константу диссоциации селенистоводородной кислоты H_2Se , если pH 0,05 М раствора Na_2Se , равен 11,85.

Решение. Na_2Se – соль, образованная сильным основанием $NaOH$ и слабой кислотой H_2Se . Гидролиз протекает по аниону, в сокращенной ионной форме уравнение гидролиза запишется следующим образом:



Вычислим концентрацию ионов водорода, исходя из значения $pH = -\lg C_{H^+}$, отсюда $C_{H^+} = 10^{-pH} = 10^{-11,85} = 1,41 \cdot 10^{-12}$. Вычислим концентрацию ионов OH^- :

$$C_{OH^-} = \frac{K_{H_2O}}{C_{H^+}} = \frac{10^{-14}}{1,41 \cdot 10^{-12}} = 0,71 \cdot 10^{-2}.$$

В соответствии с уравнением реакции K_z можно выразить через равновесные концентрации ионов: $K_z = \frac{C_{HSe^-} \cdot C_{OH^-}}{C_{Se^{2-}}} = \frac{x \cdot x}{C_{соли}} = \frac{(0,71 \cdot 10^{-2})^2}{0,05} = 10^{-3}$.

Константа гидролиза K_r рассчитывается по формуле: $K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_{2,H_2S}}$, отсюда

$$K_{2,H_2S} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}.$$

Контрольные задания

201. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей Li_3PO_4 , KCl , $CoSO_4$. Какое значение pH ($pH \geq 7$, $pH \leq 7$) имеют растворы этих солей?

Вычислите константу диссоциации селенистой кислоты H_2SeO_3 , если pH 0,01 М раствора Na_2SeO_3 , равен 10,2.

Ответ: $3 \cdot 10^{-9}$

202. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей $CuCl_2$, KCN , Na_2SO_4 . Какое значение pH ($pH \geq 7$, $pH \leq 7$) имеют растворы этих солей?

Вычислите pH 0,05 н. раствора $NaCN$.

Ответ: 11

203. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей $(NH_4)_2CO_3$, $MoSO_4$, $LiNO_3$. Какое значение pH ($pH \geq 7$, $pH \leq 7$) имеют растворы этих солей?

Вычислите константу гидролиза и степень гидролиза раствора сульфата меди $CuSO_4$, pH которого равен 5.

Ответ: 10^{-8} , 10^{-3}

204. При смешивании растворов солей $Cr_2(SO_4)_3$ и Na_2SiO_3 каждая из солей гидролизуеться необратимо до конца. Выразите этот процесс молекулярным и ионно-молекулярными уравнениями гидролиза.

Вычислите константу гидролиза и степень гидролиза раствора нитрата ртути $Hg(NO_3)_2$, pH которого равен 3.

Ответ: $2 \cdot 10^{-4}$, 0,2

- 205.** Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей NaCN , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 . Какое значение pH ($\text{pH} \geq 7$, $\text{pH} \leq 7$) имеют растворы этих солей?
Вычислите степень гидролиза и pH раствора иодида аммония NH_4I , в 1 л которого содержится 14,5 г соли.
Ответ: $7,5 \cdot 10^{-5}$; 5,12
- 206.** Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, NaNO_3 , K_2SO_3 . Какое значение pH ($\text{pH} \geq 7$, $\text{pH} \leq 7$) имеют растворы этих солей?
Вычислите pH 0,01 н. раствора NaNO_2 .
Ответ: 7,6
- 207.** При смешивании растворов солей $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и K_2CO_3 каждая из солей гидролизуется необратимо до конца. Выразите этот процесс молекулярным и ионно-молекулярными уравнениями гидролиза.
Вычислите константу диссоциации мышьяковой кислоты H_3AsO_4 , если pH 0,01 М раствора Na_3AsO_4 , равен 11,7.
Ответ: $4 \cdot 10^{-12}$
- 208.** Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей ZnSO_4 , Na_3PO_4 , CsBr . Какое значение pH ($\text{pH} \geq 7$, $\text{pH} \leq 7$) имеют растворы этих солей?
Вычислите константу гидролиза и степень гидролиза раствора сульфата кадмия CdSO_4 , pH которого равен 4.
Ответ: $0,67 \cdot 10^{-7}$; $6,67 \cdot 10^{-4}$
- 209.** Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, BaCl_2 , Na_2SO_3 . Какое значение pH ($\text{pH} \geq 7$, $\text{pH} \leq 7$) имеют растворы этих солей?
Вычислите степень гидролиза и pH 0,2 М раствора NH_4Cl .
Ответ: $1,7 \cdot 10^{-4}$; 4,48
- 210.** При смешивании растворов солей AlCl_3 и Na_2SO_3 каждая из солей гидролизуется необратимо до конца. Выразите этот процесс молекулярным и ионно-молекулярными уравнениями гидролиза.
Вычислите степень гидролиза и pH 0,05 н. раствора Na_2SiO_3 .
Ответ: 11,6 ; 0,16
- 211.** Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, KF , KI . Какое значение pH ($\text{pH} \geq 7$, $\text{pH} \leq 7$) имеют растворы этих солей?
Вычислите pH 0,01 н. раствора K_2SO_3 .
Ответ: 9,4
- 212.** Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей MnSO_4 , KNO_3 , NaF . Какое значение pH ($\text{pH} \geq 7$, $\text{pH} \leq 7$) имеют растворы этих солей?
Сравните pH 0,05 М и 0,0005 н. растворов NaNO_2 .
Ответ: 6,9; 7,9
- 213.** Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, NaCl , KBrO . Какое значение pH ($\text{pH} \geq 7$, $\text{pH} \leq 7$) имеют растворы этих солей?
Вычислите константу диссоциации гидроксида олова $\text{Sn}(\text{OH})_2$, если pH 0,01 М раствора SnSO_4 , равен 2.
Ответ: 10^{-12}

214. При смешивании растворов солей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и K_2CO_3 каждая из солей гидролизуются необратимо до конца. Выразите этот процесс молекулярным и ионно-молекулярными уравнениями гидролиза.

Вычислите концентрацию раствора Na_2S , pH которого равен 10.

Ответ: $0,25 \cdot 10^{-6}$

215. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей NiCl_2 , Na_3PO_4 , NaCl . Какое значение pH ($\text{pH} \geq 7$, $\text{pH} \leq 7$) имеют растворы этих солей?

Вычислите константу гидролиза и степень гидролиза раствора сульфата олова SnSO_4 , pH которого равен 2.

Ответ: $0,8 \cdot 10^{-2}$; 0,8

216. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, K_2SiO_3 , SrSO_4 . Какое значение pH ($\text{pH} \geq 7$, $\text{pH} \leq 7$) имеют растворы этих солей?

Вычислите концентрацию раствора CH_3COONa , pH которого равен 8.

Ответ: $1,8 \cdot 10^{-3}$

217. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей MgSO_4 , Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Какое значение pH ($\text{pH} \geq 7$, $\text{pH} \leq 7$) имеют растворы этих солей?

Вычислите степень гидролиза и концентрацию раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, pH которого равен 4.

Ответ: 0,03; 0,0033

218. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения совместного гидролиза $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и K_2CO_3 .

Вычислите константу диссоциации гидроксида алюминия, если pH 0,1 М раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ равен 3.

Ответ: 10^{-9}

219. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей NiSO_4 , Na_2S , K_3AsO_4 . Какое значение pH ($\text{pH} \geq 7$, $\text{pH} \leq 7$) имеют растворы этих солей?

Вычислите степень гидролиза pH 0,02 н. раствора сульфата бериллия BeSO_4 .

Ответ: 3,76; 0,1

220. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей CdBr_2 , K_3PO_4 , LiI . Какое значение pH ($\text{pH} \geq 7$, $\text{pH} \leq 7$) имеют растворы этих солей?

Водородный показатель pH раствора KBrO равен 10. Вычислите степень гидролиза этой соли.

Ответ: 0,045

12. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

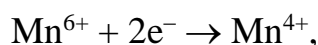
Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) имеют большое значение в теории и практике. С ними связаны процессы: дыхание, обмен веществ, фотосинтез, гниение, горение, электролиз, коррозия металлов и др.

ОВР называются реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

Степень окисления (зарядность, окислительное число) – это условный заряд, который приобрел бы атом элемента, если предположить, что он принял или отдал то или иное число электронов.

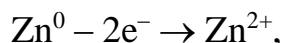
Повышение или понижение степени окисления атомов отражается в электронных уравнениях.

Окислитель принимает электроны. Процесс приема электронов называется восстановлением, например:



Mn^{6+} – окислитель, в процессе реакции восстанавливается до Mn^{4+} .

Восстановитель отдает электроны. Процесс отдачи электронов называется окислением, например:



Zn^0 – восстановитель, в процессе реакции окисляется до Zn^{2+} .

Степень окисления может иметь нулевое, отрицательное, положительное значения.

При определении степени окисления следует знать несколько основных положений:

(–2) – степень окисления атома кислорода в соединениях:

$\text{H}_2^+\text{O}^{-2}$, $\text{Cu}^{+2}\text{O}^{-2}$ (исключение: пероксиды: $\text{H}_2^+\text{O}_2^{-1}$, $\text{Na}_2\text{O}_2^{-1}$, CaO_2^{-1} ; супероксиды (надперекиси): $\text{KO}_2^{-1/2}$, $\text{CsO}_2^{-1/2}$; фторид кислорода $\text{O}^{+2}\text{F}_2^-$).

(–1) – степень окисления фтора в соединениях: H^+F^- , $\text{Ca}^{+2}\text{F}_2^-$.

(0) – нулевую степень окисления имеют атомы в молекулах простых веществ и свободные металлы: H_2^0 , O_2^0 , Cl_2^0 , Zn^0 , Cu^0 и др.

(+1) – степень окисления щелочных металлов (I А подгруппа): Na^+Cl^- , K^+Br^- и др.

(+2) – степень окисления щелочноземельных металлов (II А подгруппа): $\text{Ca}^{+2}\text{Cl}_2^-$, $\text{Ba}^{+2}\text{O}^{-2}$ и др.

Используя эти данные, можно вычислять степени окисления других атомов в соединениях, зная, что алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в молекулу, равна нулю.

Примеры решения задач

Пример. Вычислите степень окисления азота в молекуле азотной кислоты. Определите, окислителем или восстановителем является HNO_3 .

Решение. Обозначим степень окисления азота через x . Расставим степени окисления водорода (+1) и кислорода (–2): $\text{H}^+\text{N}^x\text{O}_3^{-2}$.

Составим уравнение, умножая степени окисления на число атомов в молекуле азотной кислоты:

$$(+1) \cdot 1 + x + (-2) \cdot 3 = 0.$$

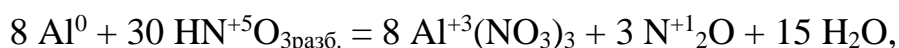
Находим $x = +5$. Ответ: степень окисления азота равна +5.

HNO_3 проявляет только окислительные свойства, так как азот в данном соединении имеет максимально положительную степень окисления +5 (равна номеру группы, в которой находится азот). Увеличить ее N^{+5} не может, отдавать оставшиеся электроны энергетически невыгодно.

Вывод: если элемент в соединении имеет высшую степень окисления, он является только окислителем, в низшей степени – только восстановителем, в промежуточной – и окислителем, и восстановителем.

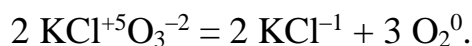
Основные типы окислительно-восстановительных реакций (ОВР)

К *межмолекулярным* относятся реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в разных веществах. Например, в реакции алюминия с азотной кислотой:



Al – восстановитель, HNO_3 – окислитель.

К *внутримолекулярным* относятся реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в одном и том же веществе:



В этой реакции атом хлора (окислитель) и атом кислорода (восстановитель) входят в состав одного и того же вещества KClO_3 .

Среди внутримолекулярных реакций выделяют реакции *диспропорционирования* (самоокисления-самовосстановления). Атом одного и того же элемента является и окислителем и восстановителем:



В этой реакции часть атомов хлора восстанавливается, изменяя степень окисления от 0 до -1, а другая часть окисляется от 0 до +1.

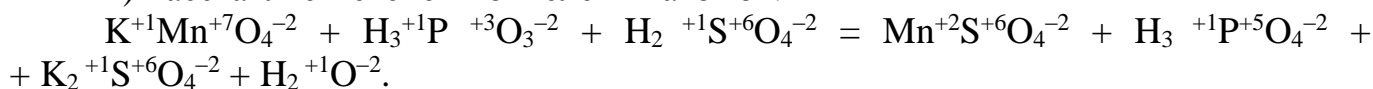
Все химические реакции протекают в соответствии с законом сохранения массы и энергии. В ходе окислительно-восстановительных реакций число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем (закон сохранения зарядности). Полные уравнения окислительно-восстановительных реакций можно составить с помощью методов: а) электронного и б) электронно-ионного балансов.

а) *Метод электронного баланса* основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных и конечных веществах. Сущность этого метода можно уяснить на следующем примере.

Пример. Составить электронные уравнения для реакции, протекающей по схеме:

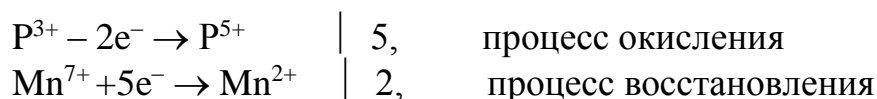


1) Расставляем степени окисления атомов.



2) Выписываем элементы, атомы или ионы которых изменяют степени окисления, такими элементами являются Mn и P.

3) Составляем электронные уравнения, то есть схемы изменения зарядов атомов в левой и правой частях реакции:



4) Общее число электронов, которые присоединяет окислитель, должно быть равно числу электронов, которые отдает восстановитель. Общее наименьшее кратное для отданных и принятых электронов – десять. Делим число 10 на число принятых электронов марганцем и на число отданных электронов фосфором, получим коэффициенты: для марганца 2, а для фосфора 5.

5) Найденные коэффициенты 2 и 5 ставим перед формулами соединений восстановителя и окислителя.

Уравниваем количество ионов калия в правой и левой частях уравнения, подсчитываем число ионов SO_4^{2-} в правой части, ставим коэффициент 3 перед формулой H_2SO_4 . Уравниваем число атомов водорода в правой части уравнения, ставим коэффициент 3 перед формулой H_2O .

Молекулярное уравнение реакции будет иметь вид:



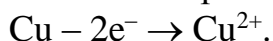
6) Проводим проверку по количеству атомов кислорода. Вступило в реакцию 35 атомов кислорода. В продуктах реакции атомов кислорода 35. Следовательно, реакция записана, коэффициенты расставлены правильно.

б) Метод электронно-ионного баланса применим к окислительно-восстановительным реакциям, протекающим в водных растворах. Он основан на составлении электронно-ионных балансов двух полуреакций: одной – для процесса окисления и другой – для процесса восстановления. Затем проводится суммирование этих полуреакций. В результате получается общее ионно-молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции.

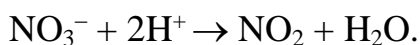
Пример. Используя метод электронно-ионного баланса, расставим коэффициенты в уравнении реакции:



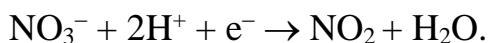
Решение. Уравнение первой полуреакции – окисление восстановителя:



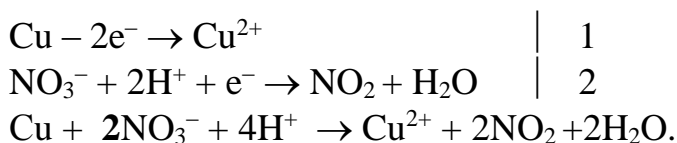
Уравнение второй полуреакции – восстановление окислителя – составили так: ион NO_3^- превращается в NO_2 , то есть один атом кислорода в кислой среде связывается с ионами водорода с образованием воды:



Уравняв число зарядов, получим:

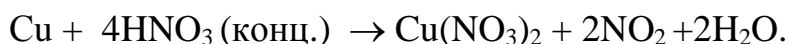


Составляем суммарное ионно-молекулярное уравнение:



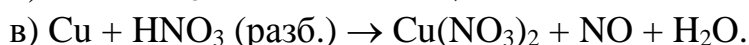
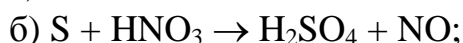
Правильность составленного уравнения проверяется по балансу числа атомов и зарядов в левой и правой частях уравнения.

Уравнение реакции в молекулярной форме имеет вид:



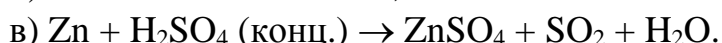
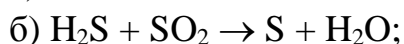
Контрольные задания

221. Определите, к какому виду окислительно-восстановительных процессов относятся следующие реакции:

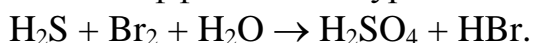


С помощью метода электронного баланса расставьте коэффициенты в этих уравнениях.

222. Составьте электронные уравнения и расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем.

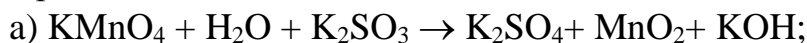


223. Определите степени окисления всех компонентов, входящих в состав следующих соединений: H_2S , S , SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 . Какие из веществ являются только окислителями, только восстановителями, и окислителями и восстановителями? Расставьте коэффициенты в уравнении реакции:

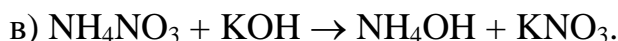
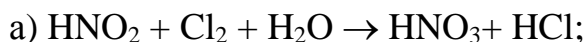


Укажите окислитель и восстановитель.

224. Используя метод электронного баланса, подберите коэффициенты в уравнениях реакций:



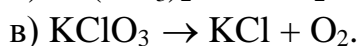
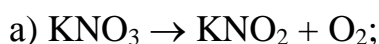
225. Укажите реакции, в которых азот окисляется; восстанавливается; не изменяет степени окисления.



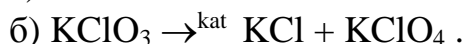
Составьте уравнения электронного баланса, расставьте коэффициенты.

226. Какие из приведенных реакций являются внутримолекулярными?

Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Укажите восстановитель, окислитель.



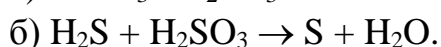
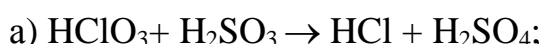
227. Какие ОВР относятся к реакциям диспропорционирования? Расставьте коэффициенты в реакциях:



228. Какие соединения и простые вещества могут проявлять только окислительные свойства? Выберите такие вещества из предложенного перечня: NH_3 , CO_2 , SO_2 , KMnO_4 , F_2 , HNO_3 . Составьте уравнение электронного баланса, расставьте коэффициенты в уравнении реакции:



229. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Укажите окислитель, восстановитель.

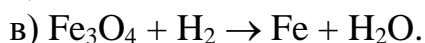
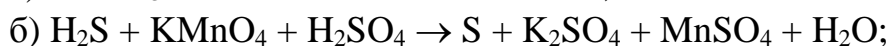
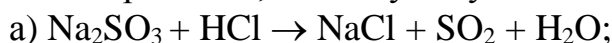


230. Определите, к какому виду ОВР относятся следующие реакции:



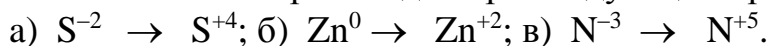
С помощью метода электронного баланса расставьте коэффициенты в этих уравнениях.

231. Определите, к какому типу ОВР относятся процессы, протекающие по схемам:

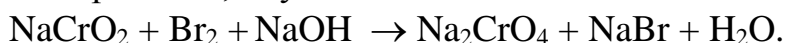


Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Укажите окислитель, восстановитель.

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

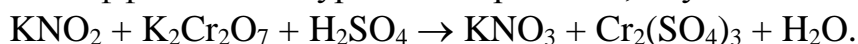


Используя метод электронно-ионного баланса, расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



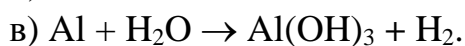
Укажите окислитель, восстановитель.

233. Исходя из степени окисления хрома, укажите, какие из соединений проявляют только окислительные свойства: Cr, Cr₂O₃, CrO₃, K₂Cr₂O₇. Почему? Расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



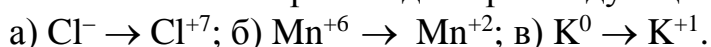
Укажите окислитель и восстановитель.

234. Составьте электронные уравнения для реакций, протекающих по схемам:



К какому виду ОВР относятся эти реакции? Расставьте коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель.

235. 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:

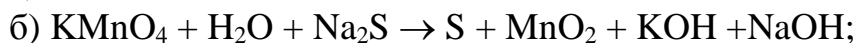
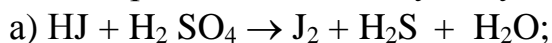


236. Какие соединения и простые вещества могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства: H₂O₂, H₂S, S, Cl₂, KNO₃? Почему?

С помощью метода электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении реакции:

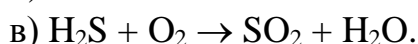
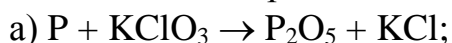


237. Определите, к какому виду ОВР относятся следующие реакции:



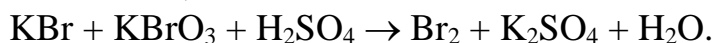
С помощью метода электронного баланса подберите коэффициенты в этих уравнениях.

238. Реакции выражаются схемами:

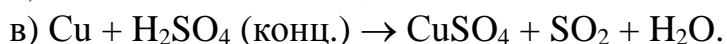
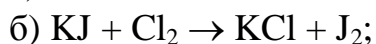
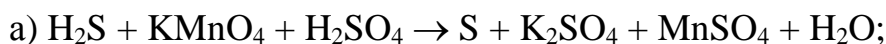


Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты. Укажите окислитель, восстановитель.

239. Определите степени окисления всех элементов, входящих в соединения: F_2 , Cu , HCl , H_2S , KCl , KNO_2 . Какие из перечисленных веществ проявляют только восстановительные свойства? Расставьте коэффициенты в уравнении реакции, укажите окислитель, восстановитель.



240. Определите, к какому типу ОВР относятся процессы, протекающие по схемам:



Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите окислитель, восстановитель.

13. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Если металлическую пластину опустить в воду или электролит, то расположенные на ее поверхности катионы металла гидратируются полярными молекулами воды и переходят в воду или раствор электролита. При этом электроны, в избытке остающиеся в металле, заряжают примыкающий к поверхности слой отрицательно. Ввиду сил электростатического взаимодействия катионы металла, перешедшие в электролит, притягиваются к поверхности металла, образуя так называемый двойной электрический слой, по своему устройству напоминающий заряженный плоский конденсатор.

Образовавшийся двойной электрический слой препятствует дальнейшему растворению металла, и система «металл–раствор» переходит в состояние термодинамического равновесия. В этом состоянии между металлом и раствором возникает устойчивая разность потенциалов (скачок потенциала), называемая электродным потенциалом металла. Абсолютное значение электродного потенциала определить невозможно. Поэтому определяют относительные электродные потенциалы (разность электродного потенциала исследуемого металла и электрода сравнения). В качестве электрода сравнения выбран водородный электрод, потенциал которого при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ атм.}$) и $[H^+] = 1 \text{ моль/л}$ принимается равным нулю.

Стандартным электродным потенциалом металла (E^0) называют его электродный потенциал, возникающий при погружении металла в раствор собственных ионов с концентрацией 1 моль/л, измеренный по сравнению со стандартным водородным электродом.

Располагая металлы в ряд по мере возрастания их стандартных электродных потенциалов, получаем «ряд напряжений металлов». Чем меньше значение E^0 , тем более сильным восстановителем является металл.

В электрохимических преобразователях энергии (гальванических и топливных элементах, аккумуляторах) протекают ОВР.

Окислительно-восстановительная реакция, которая характеризует работу гальванического элемента, протекает в направлении, в котором ЭДС элемента имеет положительное значение.

Примеры решения задач

Пример 1. Определите электродный потенциал никеля в растворе его ионов с концентрацией 0,001 моль/л.

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

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C,$$

E^0 – стандартный электродный потенциал;

n – число электронов, принимающих участие в процессе;

C – концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

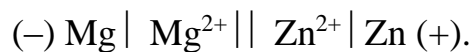
Для никеля $E^0 = 0,25$ В (из таблицы).

Определим электродные потенциалы металла при данной концентрации:

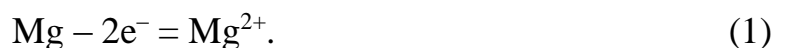
$$E = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -0,339 \text{ В.}$$

Пример 2. Составьте схему гальванического элемента, в котором электродами являются магниевая и цинковая пластинки, погруженные в растворы их ионов с 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 гальванического элемента:



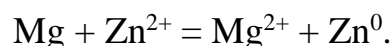
Mg имеет меньший потенциал $-2,37$ В и является анодом, на котором протекает окислительный процесс:



Цинк, потенциал которого $-0,76$ В, – катод, то есть 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 вычитаем потенциал анода. Концентрация ионов в растворе 1 моль/л, то ЭДС элемента равна разности стандартных потенциалов двух его электродов:

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{катода}} - E^0_{\text{анода}} = -0,763 - (-2,37) = 1,607 \text{ В.}$$

Контрольные задания

241. Вычислите стандартную ЭДС гальванического элемента, составленного из магниевых и медных электродов. Напишите уравнение анодного и катодного процессов.

Ответ: 2,72 В

242. Вычислите ЭДС гальванического элемента, составленного из алюминиевой и медной пластин, погруженных в их одномолярные растворы. Напишите уравнения анодного и катодного процессов.

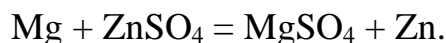
Ответ: 2,03 В

243. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых свинец является катодом, а в другом – анодом. Напишите для каждого из этих элементов уравнение анодного и катодного процессов. Рассчитайте стандартную ЭДС этих элементов.

244. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента, составленного из стандартного водородного электрода и водородного электрода, погруженного в раствор с $\text{pH} = 10$. На каком электроде водород будет окисляться, а на каком – восстанавливаться?

Ответ: 0,59 В

245. По уравнению токообразующей реакции составьте схему гальванического элемента:



Напишите уравнения анодного и катодного процессов. Рассчитайте стандартную ЭДС.

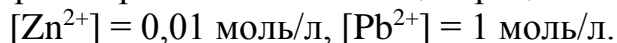
Ответ: 1,607 В

246. Вычислите электродный потенциал медного электрода в растворе его соли с концентрацией 0,01 моль/л. Составьте схему гальванического элемента, в котором медь является анодом. Напишите уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде. Рассчитайте стандартную ЭДС этого элемента.

Ответ: 0,281 В

247. Составьте схему гальванического элемента, уравнения полуреакций анодного и катодного процессов, молекулярное уравнение реакции, проходящей при работе гальванического элемента, анодом которого является никель. Подберите материал для катода. Рассчитайте стандартную ЭДС этого гальванического элемента.

248. Составьте схему гальванического элемента из цинка и свинца, погруженных в растворы их солей с концентрацией ионов:



Ответ: 0,692 В

249. Вычислите ЭДС концентрационного гальванического элемента, электроды которого сделаны из серебра. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, в котором один серебряный электрод погружен в 0,01 М раствор, а другой – в 0,1 М раствор.

Ответ: 0,059 В

250. Как изменится (увеличится, уменьшится) или останется постоянной масса свинцовой пластины, погруженной в раствор, содержащий соли Fe (II), Mg, Cu (II), Ag (I). Напишите молекулярные уравнения реакций.

251. Какой должна быть концентрация ионов $[Zn^{2+}]$ в полуячейке, чтобы пара Zn/Zn²⁺ при T = 298 K имела электронный потенциал – 0,819 В ?

Ответ: 0,01 моль /л

252. Вычислите электродный потенциал водородного электрода в водном растворе кислоты с pH = 3.

Ответ: –0,177 В

253. Серебряный электрод в растворе его соли имеет электродный потенциал 0,623 В. Вычислите концентрацию ионов серебра в растворе.

Ответ: 0,001 моль/л

254. ЭДС гальванического элемента, составленного из Ag и Cd электродов, при концентрации $[Ag^+] = 1$ моль/л составила 1,32 В. Какой должна быть концентрация соли кадмия в растворе?

Ответ: 1,28 моль/л

255. По уравнению токообразующей реакции $Ni + CuSO_4 = NiSO_4 + Cu$ составьте схему гальванического элемента. Напишите уравнения катодного и анодного процессов. Рассчитайте стандартную ЭДС этого элемента.

Ответ: 0,59 В

256. При какой концентрации ионов в растворе потенциал электрода Bi^{3+}/Bi равен 0,156 В?

Ответ: 0,01 моль/л

257. Составьте схему гальванического элемента, составленного из Mg и Co . Напишите уравнения электродных процессов. Вычислите ЭДС этого элемента, если $[Mg^{2+}] = 1$ моль/л, $[Co^{2+}] = 0,1$ моль/л.

Ответ: 0,456 В

258. Какой должна быть концентрация соли железа Fe^{2+} в растворе, чтобы элемент

(–) Fe / HCl / Cu (+) при $[Cu^{2+}] = 1$ моль/л вырабатывал ЭДС = 0,839 В?

Ответ: 0,01 моль/л

259. Стандартный потенциал кобальта больше стандартного потенциала никеля. Изменится ли это соотношение, если изменить концентрации ионов никеля в растворе до 0,0001 моль/л, а кобальта – 0,1 моль/л?

260. Как работает свинцовый (кислотный) аккумулятор? Составьте уравнения полуреакций и зарядки-разрядки аккумулятора.

14. ЭЛЕКТРОЛИЗ СОЛЕЙ

Примеры решения задач

Пример 1. При рафинировании меди ток силой в 50 А выделил за 5 ч чистую медь массой 281 г. Какому выходу по току это соответствует?

Решение. По законам Фарадея можно рассчитать теоретическое значение массы выделившейся меди:

$$m_{\text{теор.}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Cu}} \cdot I \cdot t}{F} = \frac{M_{\text{Cu}} \cdot I \cdot t}{B_{\text{Cu}} \cdot F} = \frac{64 \cdot 50 \cdot 5 \cdot 3600}{2 \cdot 96500} = 296,5 \text{ г.}$$

Выход по току находим по формуле:

$$\eta = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\% = \frac{281}{296,5} \cdot 100\% = 95\% .$$

Пример 2. Через раствор, содержащий ионы Pb^{2+} , в течение 5 мин пропускался ток постоянной силы. За это время масса катода увеличилась на 1,24 г. Какова сила тока, который был использован для электролиза?

Решение. Поскольку нет дополнительных сведений, считаем выход по току 100%-ным. Тогда для расчета силы тока можно воспользоваться законом Фарадея:

$$m_{\text{Pb}} = \frac{M_{\text{Pb}} \cdot I \cdot t}{B_{\text{Pb}} \cdot F}, \quad \text{отсюда} \quad I = \frac{m_{\text{Pb}} \cdot B_{\text{Pb}} \cdot F}{M_{\text{Pb}} \cdot t} = \frac{1,24 \cdot 2 \cdot 96500}{207 \cdot 5 \cdot 60} = 3,85 \text{ А.}$$

Пример 3. Ток последовательно проходит через два электролизера, в которых содержатся водные растворы: а) NiSO_4 ; б) FeCl_2 . Какие количества металлов выделяются на катодах, если известно, что у анода второго электролизера выделилось 1,4 л хлора?

Решение. Воспользуемся законом эквивалентов для расчета массы железа, выделившегося на катоде второго электролизера:

$$\frac{m_{\text{Cl}}}{\mathcal{E}_{\text{Cl}}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{\mathcal{E}_{\text{Fe}}}. \text{ Переведем объем хлора в массу: } m_{\text{Cl}} = V_{\text{Cl}} \cdot \frac{M_{\text{Cl}}}{V_M} = 1,4 \cdot \frac{71}{22,4} = 4,44 \text{ г.}$$

$$m_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Cl}} \cdot M_{\text{Fe}} \cdot B_{\text{Cl}}}{B_{\text{Fe}} \cdot M_{\text{Cl}}} = \frac{4,44 \cdot 56 \cdot 1}{2 \cdot 35,5} = 3,5 \text{ г.}$$

Аналогично вычислим массу никеля, выделившегося на катоде первого электролизера:

$$m_{\text{Ni}} = \frac{4,44 \cdot 59 \cdot 1}{2 \cdot 35,5} = 3,69 \text{ г.}$$

Контрольные задания

261. При электролизе соли трехвалентного металла ток силой в 1,5 А в течение 2 часов выделил на катоде 2,09 г металла. Определите, какой это металл. Напишите уравнения катодного и анодного процессов, а также суммарное уравнение электролиза водного раствора ZnSO_4 с платиновым и цинковым анодами.

Ответ: железо

262. На электролиз водного раствора Na_2SO_4 израсходовано 10500 Кл электричества. Вычислите массу выделяющихся на угольных электродах веществ. Напишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное уравнение электролиза.

Ответ: 0,11 г и 0,87 г

263. При рафинировании меди током 1,5 А за 1,5 часа выделяется 2,5 г меди. Рассчитайте выход по току. Напишите уравнения катодного и анодного процессов, а также суммарное уравнение электролиза водного раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: а) с угольным анодом; б) со свинцовым анодом.

Ответ: 93 %

264. Вычислите время, в течение которого должен быть пропущен ток в 1 А через раствор цинковой соли, чтобы покрыть пластину никелем массой 20 г. Выход по току 85 %. Одинаковы ли продукты электролиза водного раствора BaCl_2 : а) с платиновым анодом; б) с цинковым анодом? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

Ответ: 21 час

265. Электрический ток силой 2 А пропускали в течение 1 ч 30 мин через водный раствор KI. Какие вещества и в каком количестве выделяются за это время на угольных электродах? Напишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное уравнение электролиза.

Ответ: 0,11 г и 14,2 г

266. Какие вещества и в каком количестве выделяются на угольных электродах при электролизе раствора NaCl течение 1ч 45 мин при силе тока 10 А? Напишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное уравнение электролиза.

Ответ: 0,65 г и 23,2 г

267. Как изменится за 1ч 20 мин масса цинкового анода при электролизе раствора Na_3PO_4 при силе тока 2,5 А? Напишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное уравнение электролиза: а) с цинковым анодом; б) с угольным анодом.

Ответ: 4 г

268. Ток силой 2 А в течение 30 мин выделил 3,5 г свинца из раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Вычислите выход по току. Напишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное уравнение электролиза водного раствора и расплава.

Ответ: 91 %

269. Какие вещества и в каких количествах образуются при электролизе расплава 117 г NaCl? Сколько времени будет длиться электролиз, если сила тока равна 2,5 А? Одинаковы ли продукты электролиза водного раствора NaCl: а) с угольным анодом; б) с кадмиевым анодом? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

Ответ: 21 час; 46 г и 71 г

270. Найдите объем водорода, который выделится при пропускании тока силой в 2 А в течение 1,5 ч через водный раствор серной кислоты. Напишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное уравнение электролиза водного раствора и расплава Na_2SO_4 с инертным анодом.

Ответ: 1,25 л

271. Сколько времени потребуется на электролиз раствора KCl при силе тока 1,5 А, чтобы выделить хлор объемом 11,2 л (н.у.), если выход по току составляет 85 %? Напишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное уравнение электролиза.

Ответ: 21 час

272. При электролизе одного из соединений олова ток силой в 5А за 10 мин выделил на электродах металл массой 0,9 г. Чему равна валентность олова в этом соединении. Какие продукты могут быть получены при электролизе раствора K_2SO_4 , если анодное и катодное пространства а) разделены пористой перегородкой; б) не разделены и раствор перемешивается?

Ответ: 4

273. Сколько времени потребуется, чтобы нанести слой цинка массой 3,25 г, если сила тока 5,8 А, выход по току 83 %? Напишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное уравнение электролиза раствора NaBr : а) если анод графитовый; б) если анод цинковый.

Ответ: 0,56 час

274. Какой силы ток следует пропустить через раствор в течение 1 час 35 мин 15 сек, чтобы на катоде выделилось 1,2 л водорода? Напишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное уравнение электролиза раствора K_2S : а) если анод угольный, б) если анод кадмиевый.

Ответ: 1,8 А

275. Ток последовательно проходит через два электролизера, в которых содержатся водные растворы: а) CoSO_4 ; б) SnCl_2 . Какие количества металлов выделяются на катодах, если известно, что у анода второго электролизера выделилось 1,5 л хлора? Напишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное уравнение электролиза раствора KF : а) если анод графитовый; б) если анод свинцовый.

Ответ: 8 г; 3,9 г

276. Вычислите силу тока, зная, что при электролизе раствора NaOH в течение 1 ч 20 мин 10 сек на аноде выделилось 3,88 л кислорода. Какое вещество и в каком количестве выделяется на катоде? Напишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное уравнение электролиза.

Ответ: 13,9 А; 7,76 л

277. При пропускании тока в течение 10 минут через раствор серной кислоты выделяется 0,06 л гремучего газа (1 часть кислорода и 2 части водорода), измеренного при н.у. Какова сила тока? Напишите уравнения анодного и катодного процес-

сов, а также суммарное уравнение электролиза раствора NaI: а) если анод графитовый; б) если анод марганцевый.

Ответ: 0,6 А

278. При какой силе тока можно получить на катоде 0,75 г кобальта, подвергая электролизу раствор CoSO_4 в течение 35 мин? Какова масса вещества, выделившегося на аноде? Напишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное уравнение электролиза раствора K_2O и расплава KOH с инертными электродами.

Ответ: 1,2 А; 0,15 г

279. Амперметр, включенный последовательно с электролизером с раствором AgNO_3 , показывает силу тока 0,9 А. Верен ли амперметр, если за 15 мин выдилось 500 мг серебра? Напишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное уравнение электролиза раствора и расплава ZnI_2 с инертным анодом.

Ответ: верен

280. Вычислите массы веществ, образующихся в прикатодном и прианодном пространстве, при электролизе раствора K_3PO_4 в течение 0,25 ч и силе тока 0,5 А. Напишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное уравнение электролиза.

Ответ: 0,25 г и 0,44 г

15. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Примеры решения задач

Пример 1. Какими свойствами будут обладать оксидные пленки на металлах рубидии Rb и марганце Mn, образующих соответствующие оксиды R_2O , MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 ?

Решение. Для определения свойств оксидных пленок воспользуемся формулой Бедворса – Пиллинга:

$$\rho_{\text{Rb}} = 1,53 \text{ г/см}^3; \quad \frac{V_{\text{ок.}}}{V_{\text{Me}}} = \frac{M_{\text{ок.}} \cdot \rho_{\text{Me}}}{A \cdot n \cdot \rho_{\text{ок.}}};$$

$$\rho_{\text{Rb}_2\text{O}} = 3,35 \text{ г/см}^3; \quad \frac{V_{\text{ок.}}}{V_{\text{Me}}} = \frac{(85 \cdot 2 + 16) \cdot 1,53}{85 \cdot 2 \cdot 3,53} = 0,5 < 1.$$

Оксидная пленка на рубидии не обладает защитными свойствами, т.к. не является сплошной.

$$\rho_{\text{Mn}} = 7,4 \text{ г/см}^3; \quad \rho_{\text{MnO}} = 5,4 \text{ г/см}^3;$$

$$\rho_{\text{Mn}_2\text{O}_3} = 4,5 \text{ г/см}^3; \quad \rho_{\text{Mn}_3\text{O}_4} = 4,8 \text{ г/см}^3;$$

$$\frac{V_{\text{ок.}}}{V_{\text{Me}}} = \frac{(55 + 16) \cdot 7,4}{55 \cdot 1 \cdot 5,4} = 1,77 > 1;$$

$$\frac{V_{\text{ок.}}}{V_{\text{Me}}} = \frac{(55 \cdot 2 + 16 \cdot 3) \cdot 7,4}{55 \cdot 2 \cdot 4,5} = 2,36 > 1;$$

$$\frac{V_{ок.}}{V_{Me}} = \frac{(55 \cdot 3 + 16 \cdot 4) \cdot 7,4}{55 \cdot 3 \cdot 4,8} = 1,9 > 1.$$

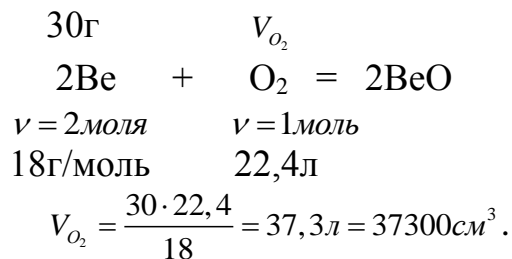
Все оксидные пленки, образующиеся на марганце, являются сплошными и защитными, т.к. $\frac{V_{ок.}}{V_{Me}} > 1$, но меньше 2,5.

Пример 2. При коррозии бериллиевой пластины весом 300 г и поверхностью 164 мм² на воздухе прокорродировало 10 % от массы бериллия в течение трех суток. Вычислите объемный показатель коррозии, считая, что продуктом коррозии является оксид бериллия, а внешние условия нормальными.

Решение. Вычислим убыль массы бериллиевой пластины, т.е. сколько граммов бериллия прокорродировало:

$$\Delta m = m \cdot 0,1 = 300 \cdot 0,1 = 30 \text{ г}.$$

Составим уравнение реакции взаимодействия бериллия с кислородом и найдем из него объем поглощенного кислорода:



Вычислим объемный показатель, учитывая, что $S = 1,64 \text{ см}^2$, а $\tau = 3 \cdot 24 = 72 \text{ час}$:

$$K_{об.} = \frac{V_{O_2}}{S \cdot \tau} = \frac{37300}{1,64 \cdot 72} = 316 \text{ см}^3 / \text{см}^2 \cdot \text{час}.$$

Пример 3. Оценить коррозионную стойкость меди на воздухе при высокой температуре. Медная пластина размером 50x40x2 мм после 12 суток окисления и снятия продукта коррозии весила 35,798 г.

Решение. Вычислим площадь поверхности медной пластины:

$$S = 2(5 \cdot 4) + 2(5 \cdot 0,2) + 2(4 \cdot 0,2) = 43,6 \text{ см}^2.$$

Вычислим массу пластины до начала коррозии m_1 :

$$m_1 = V \cdot \rho = 5 \cdot 4 \cdot 0,2 \cdot 8,96 = 35,84 \text{ г}.$$

Вычислим убыль массы медной пластины:

$$\Delta m = m_1 - m_2 = 35,84 - 35,798 = 0,042 \text{ г}.$$

Вычислим глубину коррозии:

$$h = \frac{\Delta m}{S \cdot \rho} = \frac{0,042}{43,6 \cdot 8,96} = 0,0011 \text{ мм}.$$

Вычислим глубинный показатель:

$$K_{II} = \frac{h \cdot 365}{\tau} = \frac{0,0011 \cdot 365}{12} = 0,03 \text{ мм / год}.$$

По десятибалльной шкале коррозионной стойкости металлов определяем, что в данных условиях меди соответствует 4 балла, и она относится к стойким металлам.

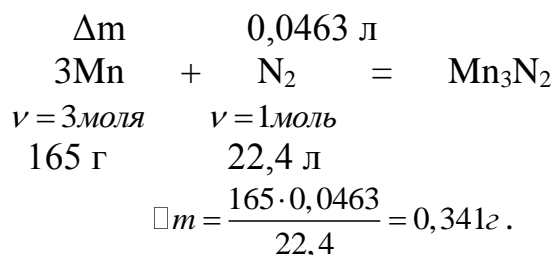
Пример 4. Оценить коррозионную стойкость марганцевого стержня радиусом 1,5 мм и длиной 100 мм при температуре 1200 °С в атмосфере азота в течение 20 суток, если при этом поглотилось 250 см³ азота.

Решение. Вычислим объем поглощенного азота при нормальных условиях:

$$\frac{V}{T} = \frac{V^0}{T^0};$$

$$V^0 = \frac{V \cdot T^0}{T} = \frac{250 \cdot 273}{1473} = 46,3 \text{ см}^3.$$

Вычислим по уравнению реакции массу прореагировавшего марганца:



Вычислим площадь поверхности стержня:

$$S = 2\pi r^2 + 2\pi rh = 2 \cdot 3,14 \cdot 0,15^2 + 2 \cdot 3,14 \cdot 10 = 62,94 \text{ см}^2.$$

Вычислим глубину коррозии:

$$h = \frac{\square m}{S \cdot \rho} = \frac{0,341}{62,94 \cdot 7,4} = 0,0073 \text{ мм}.$$

Вычислим глубинный показатель коррозии:

$$K_{II} = \frac{h \cdot 365}{\tau} = \frac{0,0073 \cdot 365}{20} = 0,13 \text{ мм / год}.$$

По десятибалльной шкале коррозионной стойкости металлов определяем, что марганцу в данных условиях соответствует 6 баллов, и он относится к пониженно-стойким металлам.

Контрольные задания

281. В каком случае цинк корродирует быстрее: в контакте с никелем или в контакте с висмутом? Ответ поясните. Напишите для обоих случаев уравнение электрохимической коррозии в кислой среде. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на кальции, обладать защитными свойствами?

Ответ: 0,63

282. Приведите примеры двух металлов, пригодных для протекторной защиты железа. Для обоих случаев напишите уравнение электрохимической коррозии во влажной среде, насыщенной кислородом. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на алюминии, обладать защитными свойствами?

Ответ: 1,3

283. Деталь сделана из сплава, в состав которого входит магний и хром. Какой из компонентов сплава будет разрушаться при электрохимической коррозии? Ответ подтвердите уравнениями анодного и катодного процесса коррозии: а) в кислой среде; б) в кислой среде, насыщенной кислородом. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на олове, обладать защитными свойствами?

Ответ: 1,3

284. С целью защиты от коррозии цинковое изделие покрыли кобальтом. Какое это покрытие: анодное или катодное? Напишите уравнение атмосферной коррозии данного изделия при нарушении целостности покрытия. Оценить коррозионную стойкость алюминия в олеуме, если убыль массы алюминиевой пластины размером 50x30x1 мм составила после 8 суток испытания 0,0341 г.

Ответ: 0,18 мм/год

285. Если на стальной предмет нанести каплю воды, то коррозии подвергается средняя, а не внешняя часть смоченного металла. Чем это можно объяснить? Какой участок металла, находящийся под влиянием капли, является анодным, а какой катодным? Составьте электронные уравнения соответствующих процессов. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на никеле, обладать защитными свойствами?

Ответ: 1,5

286. В подкисленный серной кислотой раствор бихромата калия поместили две железные пластины, одна из которых частично покрыта цинком, а другая – оловом. Напишите для обоих случаев уравнение анодного и катодного процессов. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на вольфраме, обладать защитными свойствами?

Ответ: 3,36

287. Сплав содержит олово и алюминий. Какой из названных компонентов будет разрушаться при атмосферной коррозии? Приведите уравнение анодного и катодного процессов. Оценить коррозионную стойкость цинка на воздухе при высоких температурах. Образец цинка размером 50x30x1 мм после 180 часов окисления и снятия продуктов коррозии весил 10,7032 г.

Ответ: 0,015 мм/год

288. С целью защиты от коррозии магниевое изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие: анодное или катодное? Напишите уравнения анодного и катодного процессов коррозии в кислой среде при нарушении целостности покрытия. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на магнии, обладать защитными свойствами?

Ответ: 0,79

289. Почему химически чистое железо является более стойким против коррозии, чем техническое железо? Составьте уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа во влажном воздухе и в азотной кислоте. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на свинце, обладать защитными свойствами?

Ответ: 1,12

290. Приведите примеры двух металлов, пригодных для протекторной защиты кадмия. Для обоих случаев напишите уравнение электрохимической коррозии в среде азотной кислоты. Оценить коррозионную стойкость кадмия на воздухе при высоких температурах. Образец кадмия размером 45x26x1 мм после 150 часов окисления и снятия продуктов коррозии весил 10,1032 г.

Ответ: 0,015 мм/год

291. Деталь сделана из сплава, в состав которого входит алюминий и сурьма. Какой из компонентов сплава будет разрушаться при электрохимической коррозии? Ответ подтвердите уравнениями анодного и катодного процесса коррозии: а) в кислой среде; б) в кислой среде хромата калия, подкисленного соляной кислотой. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на барии, обладать защитными свойствами?

Ответ: 0,73

292. Если гвоздь вбить во влажное дерево, то ржавчиной покрывается та его часть, которая находится внутри дерева. Чем это можно объяснить? Анодом или катодом является эта часть гвоздя? Составьте электронные уравнения соответствующих процессов. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на кобальте, обладать защитными свойствами?

Ответ: 1,75

293. Цинковую и кадмиевую пластинки опустили в раствор соляной кислоты. Что при этом происходит? Напишите уравнения реакций. Что изменится, если концы пластин соединить проводником? Напишите соответствующие уравнения. Оценить коррозионную стойкость титана в концентрированной серной кислоте. Титановая пластина размером 80x40x0,5 мм весила после 6 суток испытания 7,2429 г.

Ответ: 0,043 мм/год

294. Магний спаян с медью и находится во влажном воздухе. Напишите уравнения коррозии. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на титане, обладать защитными свойствами?

Ответ: 1,42

295. Серебро не вытесняет водород из соляной кислоты, но если к нему прикоснуться цинковой палочкой, то на серебре начинает бурно выделяться водород. Почему? Напишите электронные уравнения. Будут ли оксидные пленки, образующиеся на железе, обладать защитными свойствами?

Ответ: 1,77; 2,14; 2,09

296. Какое покрытие: цинковое или никелевое надежней защитит железное изделие от коррозии? Почему? Напишите уравнения коррозии в кислой среде для обоих случаев. Будут ли оксидные пленки, образующиеся на уране, обладать защитными свойствами?

Ответ: 1,96; 3,12

297. Чем отличается коррозия сплава, состоящего из меди и олова, в бензине, содержащем растворенный кислород и примеси серы, от коррозии этого же сплава в воде, содержащей растворенный кислород и ионы водорода? Напишите уравнения реакций для обоих случаев. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на серебре, обладать защитными свойствами?

Ответ: 1,58

298. Какой из перечисленных металлов: калий, олово, марганец или магний подойдет в качестве протектора для защиты кобальта? Напишите электронные уравнения процессов коррозии в кислой среде, содержащей растворенный кислород. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на бериллии, обладать защитными свойствами?

Ответ: 1,67

299. Медь покрыта серебром. Напишите уравнения электродных процессов во влажном воздухе при нарушении покрытия. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на цинке, обладать защитными свойствами?

Ответ: 1,59

300. Каковы продукты атмосферной коррозии оцинкованного железа и луженого железа? Напишите уравнения электродных процессов. Будут ли оксидные пленки, образующиеся на меди, обладать защитными свойствами?

Ответ: 1,73; 1,66

16. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Примеры решений задач

Пример 1. Вычислите заряды комплексных ионов, образованных платиной (IV): 1) [0,63]; 2) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$; 3) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$. Назовите эти соединения.

Решение. Степень окисления атома платины (комплексообразователя) равна +4, заряд молекулы аммиака (лиганда) равен нулю, а заряд хлорид-аниона (другого лиганда) равен -1; в итоге в соединении (1) – пентахлорамминплатине (IV) ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^-$) – суммарный заряд составляет $+4 + (-5) = -1$.

Аналогичным образом находим заряды других комплексов:

2) в тетрахлордиамминплатине (IV) ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$) $+4 + (-4) = 0$;

3) в дихлортетраамминплатине (IV) ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$) $+4 + (-2) = +2$.

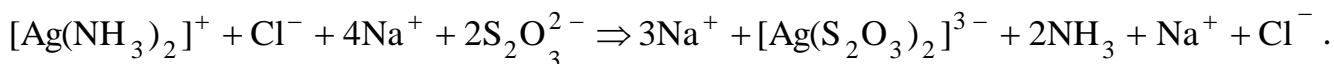
В первом случае внешняя сфера содержит катионы, во втором – соединение является неэлектролитом, а в третьем – внешняя сфера содержит анионы.

Пример 2. В результате приливания раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ к раствору тиосульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ образуется комплексная соль $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. Составьте уравнение реакции и укажите причину ее протекания.

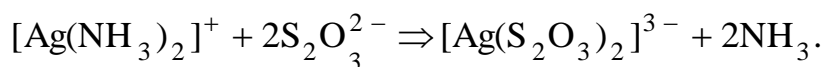
Решение. Учтем, что прочность аммиачных комплексов значительно ниже, чем тиосульфатных: это видно из сравнения соответствующих констант нестойкости (см. табл. 3 Приложения). Реакция всегда протекает в направлении образования более прочного комплексного иона. В рассматриваемом случае уравнение реакции в молекулярной форме имеет следующий вид:



В полной ионно-молекулярной форме это уравнение записывается так:

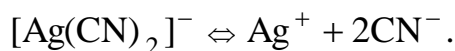


Принимая во внимание, что ионы Cl^- и Na^+ практически не изменяют своей концентрации в растворе, окончательно имеем:



Пример 3. Константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ составляет $1 \cdot 10^{-21}$. Вычислить концентрацию ионов серебра в $0,05 \text{ M}$ растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем, кроме того, $0,01$ моль/л KCN .

Решение. Вторичная диссоциация комплексного иона протекает по уравнению:



В присутствии избытка ионов CN^- , создаваемого в результате диссоциации KCN (которую можно считать полной), это равновесие смещено влево настолько, что количеством ионов CN^- , образующихся при вторичной диссоциации, можно пренебречь. Тогда $[\text{CN}]^- = c_{\text{KCN}} = 0,01$ моль/л. По той же причине равновесная концентрация ионов $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ может быть приравнена к общей концентрации комплексной соли ($0,05$ моль/л).

По условию задачи:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1 \cdot 10^{-21}.$$

В итоге определим концентрацию ионов Ag :

$$[\text{Ag}]^+ = \frac{1 \cdot 10^{-21} [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]}{[\text{CN}^-]^2} = \frac{10^{-21} \cdot 0,05}{(0,01)^2} = 5 \cdot 10^{-19} \text{ моль/л.}$$

Пример 4. Растворы простых солей кадмия образуют с щелочами осадок гидроксида кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$, а с сероводородом – осадок сульфида кадмия CdS . Чем объяснить, что при добавлении щелочи к 0,05 М раствору $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, содержащему 0,1 моль/л KCN , осадок не образуется, тогда как при пропускании через этот раствор сероводорода выпадает осадок CdS ? Константу нестойкости иона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ принять равной $7,8 \cdot 10^{-18}$.

Решение. Из условий образования осадков $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и CdS следует:

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 > \text{PP}_{\text{Cd}(\text{OH})_2} = 4,5 \cdot 10^{-15},$$

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] > \text{PP}_{\text{CdS}} = 8 \cdot 10^{-27}.$$

Учтем, что в растворе комплексной соли концентрацию ионов Cd^{2+} можно аппроксимировать уравнением (см. пример 3):

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_{\text{нест}} [[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}]}{[\text{CN}^-]^4} = \frac{7,8 \cdot 10^{-18} \cdot 0,05}{(0,1)^4} = 3,9 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов OH^- , достаточная для осаждения гидроксида кадмия, может быть определена из неравенства:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{\text{PP}_{\text{Cd}(\text{OH})_2}}{[\text{Cd}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{4,5 \cdot 10^{-15}}{3,9 \cdot 10^{-15}}} \approx 1 \text{ моль/л.}$$

Следовательно, в рассматриваемой системе при концентрациях ионов OH^- меньших, чем 1 моль/л, равновесие $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow + 4\text{CN}^-$ смещено в сторону образования комплексного иона.

Условие образования осадка сульфида кадмия из заданного раствора тетрацианокадмата калия отражает неравенство:

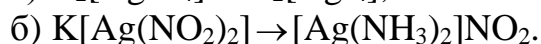
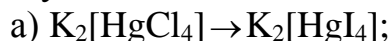
$$[\text{S}^{2-}] = \frac{\text{PP}_{\text{CdS}}}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{8,0 \cdot 10^{-27}}{3,9 \cdot 10^{-15}} \approx 2 \cdot 10^{-12}.$$

Таким образом, даже при малых концентрациях сульфид-иона равновесие $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + \text{S}^{2-} \Leftrightarrow \text{CdS} + 4\text{CN}^-$ практически полностью смещено в сторону образования сульфида кадмия.

Контрольные задания

301. В чем заключается различие между комплексными и двойными солями с точки зрения ионной теории? Составьте уравнения диссоциации на ионы перечисленных ниже комплексных и двойных солей: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$; $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$; KMgCl_3 . Назовите комплексные соли, укажите валентность и координационное число их комплексообразователей. При добавлении к каким из указанных солей раствора щелочи выпадет осадок гидроксида металла?

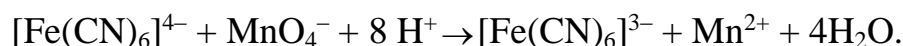
302. Составьте уравнение реакции в молекулярной и ионной формах, которые соответствуют следующим схемам:



Укажите, какие комплексные ионы в указанных схемах, исходные или конечные, характеризуются меньшими по величине константами нестойкости. Почему?

303. На комплексные соединения $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ и $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ подействовали раствором AgNO_3 . На полмоля одного соединения для осаждения хлора пошло полтора моля, а на полмоля второго – 1 моль AgNO_3 . Укажите координационные формулы этих соединений и определите заряды комплексных ионов.

304. Составьте молекулярное уравнение реакции, протекающей по схеме:



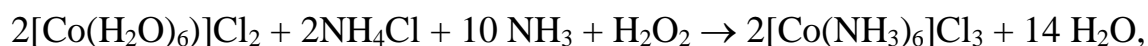
Определите степени окисления комплексообразователей и напишите выражения констант нестойкости комплексных анионов.

305. Вычислите концентрацию катионов серебра в 0,1М растворе соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Назовите это соединение.

Ответ: $2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

306. Из сочетаний частиц Zn^{2+} , NH_3 , CN^- и Na^+ можно составить 5 координационных формул комплексных соединений цинка. Укажите формулы данных соединений, если координационное число цинка равно четырем. Назовите эти соединения и запишите уравнения их диссоциации на ионы.

307. Рассмотрите следующую реакцию:



катализатором которой является древесный уголь. Какую степень окисления имеет атом кобальта в комплексных соединениях $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$? Какую роль играет пероксид водорода? В отсутствие катализатора продукты включают $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ и $\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3$; определите, какие комплексные ионы содержатся в этих соединениях.

308. Составьте уравнения диссоциации на ионы комплексных солей:

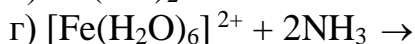
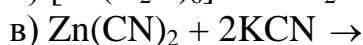
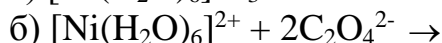


заклучив формулы комплексных ионов в квадратные скобки и имея в виду, что координационное число как хрома, так и кобальта равно шести.

309. Вычислите концентрацию ионов Cu^{2+} в растворе, полученном в результате реакции $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ при добавлении 0,1 моля $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ к 1,0 молю NH_3 с последующим разбавлением этой смеси водой до объема в 1 л.

Ответ: $5,13 \cdot 10^{-14}$ моль/л

310. Укажите возможные продукты следующих реакций, уравненных в левой части приведенных схем:



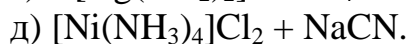
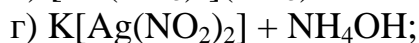
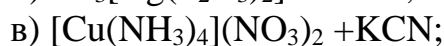
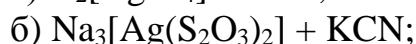
311. Выпадет ли осадок $\text{Co}(\text{OH})_3$, если к 0,1 н. раствору $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ прилить равный объем 2,0 М раствора NaOH ? $K_{\text{нест}} = 6,2 \cdot 10^{-36}$, произведение растворимости $[\text{Co}(\text{OH})_3] = 4 \cdot 10^{-32}$.

312. Укажите координационное число и степень окисления центрального атома металла в каждом из следующих координационных соединений: а) $\text{K}_2[\text{FeCl}_4]$; б) $\text{K}_3[\text{FeCl}_6]$; в) $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$; г) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$; д) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Напишите соответствующие им выражения констант нестойкости комплексных ионов.

313. Укажите названия соединений, определите степень окисления комплексообразователя: а) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; б) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; в) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; г) $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$; д) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$; е) $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$. Составьте уравнения электролитической диссоциации перечисленных веществ и запишите соответствующие им выражения констант нестойкости комплексных ионов.

314. Напишите формулы комплексных соединений по указанным названиям: а) гидроксид тетрааммин меди (II), б) хлорид хлордиаммин цинка (II), в) бромид бис (этилендиамин) никеля (II), г) трис (этилендиамин) кобальта (III). Составьте уравнение реакции между растворами KNO_2 и $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Назовите образуемое комплексное соединение.

315. Пользуясь таблицей констант нестойкости (см. табл. 3 Приложения), определите, в каких случаях произойдет взаимодействие между растворами электролитов. Укажите для этих случаев молекулярные и ионные формы уравнений:



316. Приведите схемы диссоциации и выражения констант нестойкости следующих комплексных ионов: а) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; б) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; в) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; г) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$; д) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Определите степени окисления указанных комплексообразователей.

317. Эмпирическая формула соли $\text{CrCl}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Исходя из того, что координационное число хрома равно шести, определите, какой объем 1 н. раствора AgNO_3 понадобится для осаждения внешнесферно связанного хлора, содержащегося в 300 мл 0,1 М раствора комплексной соли. При вычислениях считать, что вся вода, входящая в состав соли, связана внутрисферно.

Ответ: 60 мл

318. При взаимодействии раствора $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с раствором KCN образуется соль $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$. Составьте уравнение реакции и объясните причину ее протекания.

319. Определите величину и знак заряда перечисленных ниже комплексных ионов:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$; $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$; $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$; $[\text{PtCl}_6]$,

имея в виду, что комплексообразователями являются катионы Cr^{3+} , Pt^{4+} , Ag^+ , Co^{3+} . Приведите названия комплексных соединений.

320. Бромид кобальта образует с аммиаком следующие соединения:

$\text{CoBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$; $\text{CoBr}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{CoBr}_3 \cdot 5\text{NH}_3$; $\text{CoBr}_3 \cdot 4\text{NH}_3$.

Действие раствора AgNO_3 приводит к практически полному осаждению всего брома из первых двух соединений, около 2/3 брома из третьего соединения и около 1/3 брома из четвертого. Определите координационное число атома кобальта. Изобразите строение указанных комплексных соединений и составьте уравнения реакций их с нитратом серебра в молекулярной и ионной формах.

17. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Примеры решения задач

Пример 1. Как изменяется полярность ковалентных связей в двухатомных молекулах различных галогенидов лития и цезия? Как количественно определить степени ионности соответствующих связей, а также их энергии диссоциации и тепловые эффекты отвечающих им реакций, исходя из значений электроотрицательностей элементов и энергий диссоциации гомоатомных связей (см. табл. 6 Приложения)?

Решение. Полярность (p) ковалентной σ -связи – это количественная мера смещения области перекрывания электронных облаков двух атомов по направлению к более электроотрицательному из них вдоль линии, соединяющей ядра. Грубая оценка полярности может быть осуществлена путем деления опытных величин ди-

польных моментов связей на плечо диполя, т.е. расстояние между центрами положительного и отрицательного связанных зарядов. Качественный вывод о величинах p может быть сформулирован на основе учета электроотрицательностей (ЭО, χ) по шкале Лайнуса Полинга: наибольшей абсолютной разностью ЭО $\Delta\chi$ и, следовательно, полярностью характеризуется связь между наиболее типичным металлом, расположенном в левом нижнем углу Периодической системы – цезием ($\chi_{Cs} \approx 0,65 \text{ эВ}^{1/2}$) и наиболее типичным неметаллом, находящимся в правом верхнем углу той же таблицы – фтором ($\chi_F \approx 3,68 \text{ эВ}^{1/2}$). Поэтому все другие парные комбинации химических связей (ХС) атомов щелочных металлов (ЩМ) и галогенов (Г) характеризуются меньшими величинами $\Delta\chi$ и p , хотя они также относятся к разряду ХС условно ионного типа ($p > 0,5$). При этом количественно полярность ХС может быть аппроксимирована относительной разностью ЭО:

$$p \approx \Delta\chi / \chi_G.$$

Степень ионности ХС (i), т.е. относительный эффективный заряд на атоме $i = e^*/e$ ($e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ Кл), возникший вследствие установления ХС, – это объемная характеристика, которая однозначно связана с ковалентностью (c) и полярностью:

$$c + i = 1, \quad c \approx \exp(-3p^2).$$

Энергия диссоциации ХС может быть вычислена по модифицированной формуле Полинга:

$$D_{MG} \approx (D_M D_G)^{1/2} + (2c)^{1/2} (\Delta\chi)^2 \quad (\text{эВ})$$

(D_M и D_G – энергии диссоциации соответствующих ковалентных связей в гомоатомных соединениях).

Ниже указаны результаты вычислений значений i и D_{MG} химических связей в рассматриваемых соединениях между двумя атомами, которые соответствуют изложенным выше представлениям о роли полярности ХС, а также тепловые эффекты (ΔH) (или энергии смешения) отвечающих им реакций между щелочными металлами и галогенами:

$$\begin{aligned} 1/2 M_2 + (1/2) G_2 &= MG, \\ \Delta H &= (1/2)(D_M + D_G) - D_{MG}. \end{aligned}$$

Степени ионности (%) связей в двухатомных галогенидах лития и цезия

Металл	Галоген				
	F	Cl	Br	I	At
Li	80	76	74	71	65
Cs	87	85	84	83	80

Вычисленные энергии диссоциации (эВ) связей в двухатомных галогенидах лития и цезия*

Металл	Галоген				
	F	Cl	Br	I	At
Li	5,97 (5,98)	4,92 (4,91)	4,41 (4,41)	3,70 (3,70)	2,87
Cs	5,57 (5,39)	4,47 (4,54)	4,05 (4,04)	3,43 (3,47)	2,70

* В круглых скобках указаны соответствующие опытные данные.

Тепловые эффекты химических реакций ($-\Delta H$, эВ)* лития и цезия с галогенами**

Металл	Галоген				
	F	Cl	Br	I	At
Li	4,59 (4,58)	3,09 (3,08)	2,84 (2,84)	2,35 (2,35)	1,69
Cs	4,52 (4,34)	2,98 (3,05)	2,82 (2,81)	2,42 (2,46)	1,86

* Для перевода указанной энергии в кДж/моль следует умножить приведенное значение на переводный коэффициент 96,487.

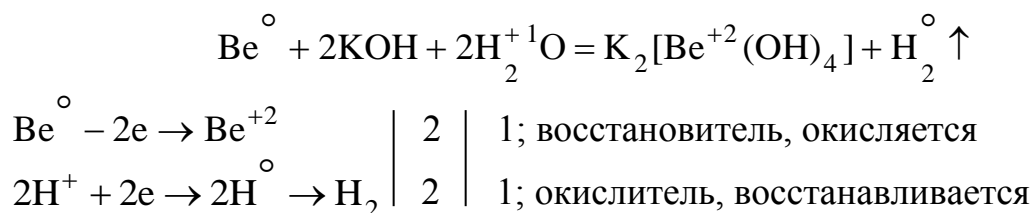
** В скобках указаны соответствующие экспериментальные данные.

Из приведенных выражений и указанных данных следует, что энергии химических связей металлов с неметаллами зависят не только от разности электроотрицательностей, но и от величин ЭО неметаллического атома. Как видно, последние существенным образом влияют и на тепловые эффекты реакций с участием металлов, в которых все же превалирует вклад ковалентной связи и, более очевидным образом, выявляется природа неметалла.

Пример 2. Будут ли происходить изменения в водном растворе гидроксида калия, если опустить в них кусочки двухвалентных *s*-металлов: а) бериллия, б) кальция? Составьте уравнения возможных реакций в молекулярной и электронной формах.

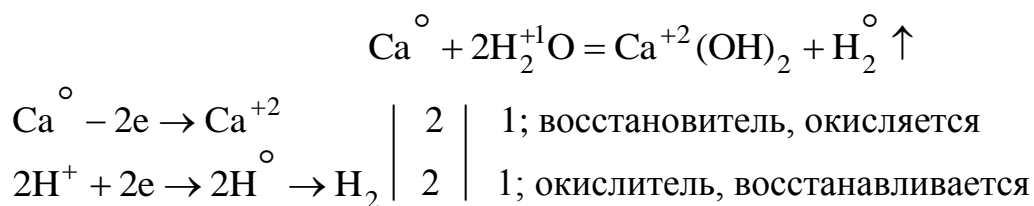
Решение. Оба металла являются элементами ПА подгруппы, однако лишь кальций проявляет типично металлические свойства.

а) Поскольку бериллий – это амфотерный металл, то он растворим в водно-щелочной среде:



В итоге образуется водорастворимое комплексное соединение – тетрагидроксобериллат калия. Координационное число катиона бериллия, являющегося комплексообразователем, равно четырем. Акцепторные свойства Be^{2+} обусловлены наличием четырех вакантных атомных орбиталей на его внешнем уровне: одной $2s$ -АО и трех $2p$ -АО.

б) Кальций не реагирует с гидроксидом калия, являющимся типичным основанием. Однако этот металл взаимодействует с растворителем – водой:



В ходе реакции образуется другая щелочь – гидроксид калия (или гашеная известь).

Пример 3. Сравните между собой электронное строение атомов металлов цезия, бария и лантана, а также их поведение по отношению к кислороду и воде.

Решение. Рассматриваемые элементы соседствуют в шестом периоде таблицы Менделеева; они расположены соответственно в IA, IIA и IIIB подгруппах. В той же последовательности ослабевают металлические свойства. Цезий ($\text{Cs}, \dots 6s^1$) – щелочной *s*-металл с минимальной электроотрицательностью 0,65 эВ^{1/2} (см. табл. 5 Приложения). Поэтому он наиболее «металлический» и очень энергично взаимодействует как с кислородом (до Cs_2O), так и с водой (до CsOH). Барий ($\text{Ba}, \dots 6s^2$) – щелочноземельный *s*-металл с ЭО, равной 0,9 эВ^{1/2}. Он также энергично взаимодействует с O_2 (до BaO) и с H_2O (до Ba(OH)_2), но более слабо, чем Cs. Лантан ($\text{La}, \dots 5d^1 6s^2$) – редкоземельный *d*-металл с ЭО, равной 1,1 эВ^{1/2}. Он также взаимодействует как с O_2 (до La_2O_3), так и с H_2O (до La(OH)_3), но еще слабее, чем Cs и Ba.

Контрольные задания

321. Какая связь существует между восстановительной способностью металлов и их положением в периодической системе? Объясните, почему в водных растворах восстановительную способность можно оценить, используя ряд напряжений металлов, по величине стандартного электродного потенциала. Укажите примеры любых четырех металлов, вытесняющих кобальт из растворов его солей. Назовите причину этого явления и приведите уравнение электронного баланса одной из соответствующих реакций.

322. Какие периодические характеристики химических элементов могут служить в качестве меры проявления их металлических свойств? У каких элементов из сравниваемых ниже пар металлические свойства выражены более заметно: а) Be и Mg, б) Mg и Al? Из указанных трех металлов выберите те, которые растворимы не только в кислотах, но и в сильных основаниях (щелочах). Ответ аргументируйте, а также проиллюстрируйте его уравнениями соответствующих реакций в молекулярной и ионной формах.

323. Как зависит сила оснований от «металличности» образующих их элементов? Приведите примеры сильных и слабых оснований, а также оснований средней силы; выделите среди них амфотерные основания и назовите причину проявлений амфотерности. Составьте уравнения реакций между произвольно выбранным амфотерным гидроксидом металла и сильным основанием (щелочью) в молекулярной и ионной формах.

324. В каком из растворов (NaOH или NH_4OH) можно растворить осадок AgCl? Напишите уравнение соответствующей реакции в молекулярной и ионной формах.

325. Объясните различия восстановительной способности атомов в ряду металлов IA подгруппы, исходя из значений энергии ионизации и электроотрицательности. Какой из щелочных металлов наиболее энергично взаимодействует с водой, галогенами, амфотерными металлами? Составьте уравнения реакций этого металла и H_2O в молекулярной и электронной формах.

326. Опишите наблюдаемые особенности поведения металлов при взаимодействии их с разбавленной и концентрированной серной кислотой. Какие металлы и почему окисляются концентрированной H_2SO_4 ? Как различаются продукты окисления в зависимости от активности реагирующего металла? Приведите молекулярные и электронные уравнения реакций магния с разбавленной и концентрированной серной кислотой. Назовите также металлы, которые с ней не реагируют.

327. Сплав серебра с медью (биллон) подвергали последовательному воздействию азотной и соляной кислот. В каком из растворов (едкого натра или нашатырного спирта) можно растворить выпавший осадок? Составьте уравнения осуществимых реакций в молекулярной и ионной формах.

328. Как ведут себя различные металлы в отношении разбавленной и концентрированной азотной кислоты? В каких случаях, как и почему результат этого воздействия зависит от активности металла? Приведите примеры реакций одного из металлов с разбавленной и концентрированной HNO_3 ; составьте соответствующие уравнения электронного баланса. Назовите те металлы, которые не реагируют с этой кислотой.

329. Осуществите следующие превращения: $\text{Hg} \rightarrow \text{HgSO}_4 \rightarrow \text{HgO} \rightarrow \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{HgO}$. Для окислительно-восстановительных реакций приведите уравнения электронного баланса, реакции ионного обмена запишите в молекулярной и ионной формах.

330. Навески сплава двух металлов (алюминия и кальция) подвергали воздействию воды, соляной и азотной кислот, а также водного раствора AlCl_3 . В каком из названных случаев и почему не наблюдалось полного перехода металлической массы в раствор? Составьте уравнения осуществимых реакций в молекулярной форме, дополните их, где необходимо, уравнениями электронного баланса.

331. Осуществите следующие превращения: $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} \rightarrow [\text{Pb}(\text{OH}_4)]^{2-}$; составьте уравнения соответствующих реакций. Учтя электронную формулу иона Pb^{2+} , покажите, какие его вакантные орбитали участвуют в образовании донорно-акцепторных связей в комплексном катионе. Какой геометрической структурой характеризуется этот ион?

332. Рассчитайте величины полярностей, степеней ионности и энергий диссоциации химических связей в двухатомных соединениях лития и цезия с благородными металлами (Cu, Ag, Au), а также вычислите соответствующие энтальпийные эффекты реакции (теплоты образования) их синтеза из двухатомных молекул исходных простых веществ. При вычислениях используйте данные об электроотрицательностях и энергиях диссоциации, приведенные в зад. № 324 и табл. 5 Приложения.

Ответ: вычисленные теплоты образования LiCu, LiAg, LiAu, CsCu, CsAg и CsAu равны соответственно $-0,50$; $-0,665$; $-1,585$; $-0,60$; $-0,82$ и $-1,60$ (эВ)

333. Будет ли вытесняться водород из воды при контакте ее с медью? Составьте уравнения возможных реакций:

- | | |
|--|--|
| а) $\text{Cu} + \text{HCl}$; | в) $\text{Cu} + \text{HCl}$ (конц.); |
| б) $\text{Cu} + \text{HNO}_3$ (конц.); | г) $\text{Cu} + \text{HCl} + \text{O}_2$. |

Составьте для них уравнения электронного баланса. Объясните причину невозможности протекания остальных реакций.

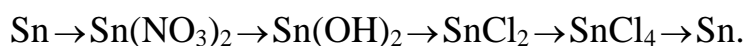
334. Металлический кобальт обычно извлекают из руды, содержащей CoS_2 . Укажите полные уравнения реакций, описывающие следующие технологические процессы: а) обжиг (для получения оксида металла); б) выплавку; в) электролитическое рафинирование.

335. Сравните отношение кадмия и висмута к разбавленным и концентрированным кислотам: а) HCl ; б) H_2SO_4 ; в) HNO_3 . Укажите схемы соответствующих превращений, дополните их уравнениями электронного баланса.

336. Серебро и золото, как известно, хорошо растворяются при определенных условиях в водных растворах цианида калия. Назовите эти условия и объясните причину растворимости указанных металлов. Используя метод электронно-ионного баланса, запишите соответствующие уравнения реакций, расставьте в них стехиометрические коэффициенты.

337. Предложите способ очистки сточных вод, в которых присутствуют токсичные примеси ионов ртути, кадмия, цинка, свинца, олова. Укажите уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионно-электронной формах.

338. Осуществите следующие превращения:



Для окислительно-восстановительных реакций приведите уравнения электронного баланса; реакции ионного обмена запишите в молекулярной и ионной формах.

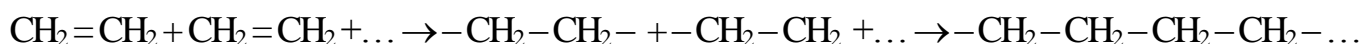
339. Ржавая окраска на поверхности водосливных раковин и других резервуаров обусловлена отложением нерастворимого в воде гидроксида железа (III). Предложите химический способ очистки от ржавчины; составьте соответствующие уравнения реакций.

340. Объясните, как будут реагировать с избытком NaOH растворы следующих солей: а) BeCl_2 ; б) MgCl_2 ; в) ZnCl_2 ; г) NaHCO_3 ; д) CuOHCl . Укажите уравнения протекающих реакций в молекулярной и ионной формах.

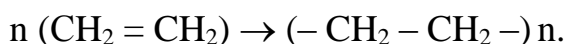
18. ПОЛИМЕРЫ

Полимеры получают реакциями полимеризации и поликонденсации.

Полимеризация – процесс последовательного соединения одинаковых молекул (мономеров) в более крупные. Например, из этилена образуется высокомолекулярное вещество – полиэтилен. Соединение молекул этилена происходит по месту разрыва двойной связи:



или сокращенно:



Продукт реакции полимеризации называется **полимером**, а исходное вещество, вступающее в реакцию полимеризации, называется **мономером**.

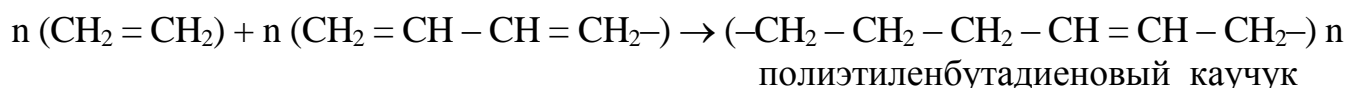
Полимер – вещество с очень большой молярной массой. Число, показывающее количество мономеров, образующих данную макромолекулу, называется степенью полимеризации. Полимеризация происходит без образования побочных продуктов. Полимеризация характерна для соединений с кратными (двойными, тройными) связями.

В реакции полимеризации могут участвовать различные мономеры. Такая полимеризация называется **сополимеризацией**.

Примеры решения задач

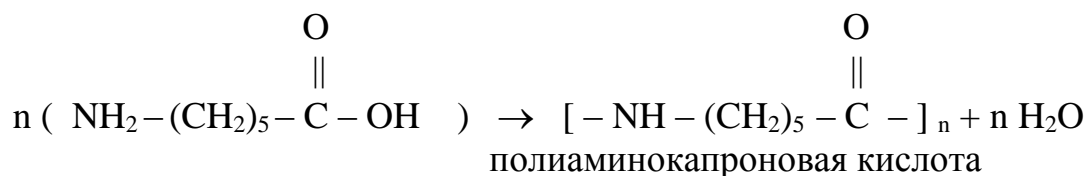
Пример 1. Составим схему сополимеризации этилена и бутадиена:

Решение.



Поликонденсация – процесс образования полимеров из низкомолекулярных соединений, содержащих две или несколько функциональных групп (спиртовой, альдегидной, кетонной, карбоксильной и др.), сопровождающийся выделением низкомолекулярных веществ, таких как вода, аммиак, галогеноводороды и др. Состав элементарного звена полимера отличается от состава исходного мономера.

Пример 2. Составим схему поликонденсации аминокaproновой кислоты.



Контрольные задания

- 341.** Составьте схему получения каучука из изопрена.
- 342.** Назовите вещество, получающееся при полимеризации винилхлорида. Составьте схему полимеризации винилхлорида.
- 343.** Составьте схему полимеризации: а) метилакрилата и б) метилметакрилата.
- 344.** Что такое полимеризация, поликонденсация? Чем отличаются эти реакции друг от друга? Приведите примеры.
- 345.** Какой полимер получается при полимеризации дивинила? Составьте схему полимеризации.
- 346.** Составьте схему полимеризации пропилена.
- 347.** Какое вещество можно получить при полимеризации стирола? Напишите схему реакции.
- 348.** Составьте схему полимеризации винилхлорида.
- 349.** Органическое стекло представляет собой полимер сложного эфира, получаемого из метилового спирта и метакриловой кислоты (простейшей непредельной одноосновной кислоты). Напишите уравнение реакции получения оргстекла.
- 350.** Как изменяются свойства каучука при вулканизации? Приведите пример вулканизации дивинилстирольного каучука.
- 351.** Капролактамы – продукт взаимодействия карбоксильной группы и аминогруппы внутри молекулы аминокaproновой кислоты. Напишите реакцию получения поликапролактама.
- 352.** Составьте схему образования каучука из бутадиена и стирола. Как называется такая реакция?
- 353.** Полимером какого непредельного углеводорода является натуральный каучук? Напишите структурную формулу этого углеводорода и схему его полимеризации.
- 354.** Составьте схему сополимеризации этилена и стирола.

355. Водный 40%-ный раствор формальдегида (НСОН) носит название «формалин». При упаривании или длительном хранении происходит полимеризация формальдегида. Напишите схему процесса полимеризации.

356. Как называется процесс превращения каучука в резину? Чем по строению и свойствам отличаются каучук и резина? Приведите структурную формулу вулканизированного каучука.

357. Составьте схему получения полихлорвинила.

358. Составьте схему поликонденсации фенола C_6H_5OH и формальдегида НСОН.

359. Составьте схему полимеризации стирола $C_6H_5CHCH_2$.

360. Составьте схему полимеризации тетрафторэтилена.

19. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Примеры решения задач

Пример 1. Рассмотрите строение частицы дисперсной фазы, образуемой в ходе реакции ионного обмена в водной среде при медленном приливании: а) раствора KI к раствору $AgNO_3$, б) раствора $AgNO_3$ к раствору KI. Поясните, чем отличаются структурные формулы мицелл золей в указанных двух случаях?

Решение. Медленное приливание одного раствора к другому всегда обуславливает избыточную концентрацию в системе ионов последнего. В обоих случаях первоначально образуется кристаллический агрегат $(AgI)_m$, на основе которого впоследствии формируется гидрозоль йодида серебра. Согласно правилу Фаянса – Панета указанный микрокристалл адсорбирует своей поверхностью лишь те ионы, которые входят в состав агрегата и при этом в растворе находятся в избытке. В случае (а), когда в избытке потенциалопределяющие катионы серебра, образуется частица $(AgI)_m, nAg^+$, называемая ядром мицеллы. В этом случае к положительно заряженному ядру мицеллы кулоновскими силами притягиваются противоионы NO_3^- , которые дополняют адсорбционный слой (непосредственно примыкая к ядру), а также образуют диффузный (размытый) слой, находящийся за пределами положительно заряженной гранулы $[(AgI)_m, nAg^+, (n-x)NO_3^-]^{x+}$ (в диффузном слое концентрация ионов Ag^+ снижается при увеличении расстояния от ядра).

Коллоидная частица (или гранула) совместно с противоионами адсорбционного слоя составляет электронейтральную мицеллу $[(AgI)_m, nAg^+, (n-x)NO_3^-]^{x+} xNO_3^-$. При этом противоионы диффузного слоя (xNO_3^-) под воздействием электростатического поля могут отрываться от мицеллы по так называемой плоскости скольжения; тогда положительно заряженная гранула передвигается к катоду.

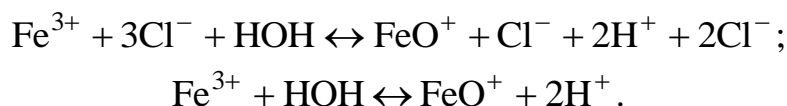
В случае (б), когда золь йодида серебра был получен путем приливания раствора AgNO_3 к избытку раствора KI , ввиду избытка анионов I^- , являющихся потенциалопределяющими, заряд гранулы отрицателен, и во внешнем электрическом поле она будет перемещаться к аноду. В этом случае иной будет и структурная формула мицеллы золя: $[(\text{AgI})_m, n\text{I}^-, (n-x)\text{K}^+]^{x-} x\text{K}^+$.

Следует иметь в виду, что в обоих случаях (а) и (б) в составе как диффузного, так и адсорбционного слоя находятся также молекулы растворителя – H_2O .

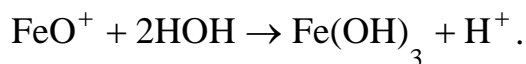
Пример 2. Как получить золь гидроксида железа (III) при гидролизе хлорида железа (III)?

Решение. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – это слабое основание; при гидролизе FeCl_3 по катиону, который усиливается в результате кипячения раствора, образуется избыток растворимого в воде оксохлорида железа (III): $\text{FeCl}_3 + \text{HOH} \leftrightarrow \text{FeOCl} + 2\text{HCl}$.

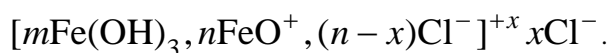
В ионно-молекулярной форме это уравнение имеет вид:



В результате кипячения исходного раствора в определенной мере реализуется также заключительная ступень гидролиза и выделяется незначительное количество гидроксида железа (III):



В итоге образуется золь гидроксида железа (III), стабилизатором в котором является хлорокись железа:



При этом, как видно, коллоидные частицы заряжены положительно.

Контрольные задания

361. Какой объем 0,002 н. раствора BaCl_2 надо добавить к 0,02 л 0,003 н. раствора K_2CrO_4 , чтобы получить положительно заряженные частицы золя BaCrO_4 ? Составьте формулу мицеллы золя.

Ответ: 30 мл

362. Золь $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ получен при добавлении к 0,03 л 0,02 н. раствора Na_3PO_4 0,01 л 0,04 н. раствора MgCl_2 . Укажите формулу мицеллы золя.

363. Какой объем 0,0025 н. раствора KI надо добавить к 0,035 л 0,003 н. раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, чтобы получить золь PbI_2 , противоионы которого двигались бы в электрическом поле к аноду? Напишите формулу мицеллы золя.

Ответ: 42 мл

364. Какой объем 0,001 н. раствора Na_2SO_4 надо добавить к 0,015 л 0,0003 н. раствора BaCl_2 , чтобы получить отрицательно заряженные частицы золя BaSO_4 ? Напишите формулу мицеллы золя.

Ответ: 4,5 мл

365. Золь HgI_2 получен смешиванием равных объемов 0,01 М раствора KI и 0,003 М раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Напишите формулу мицеллы золя.

366. Золь $\text{Al}(\text{OH})_3$ получен при добавлении к 0,025 л 0,02 н. раствора AlCl_3 0,03 л 0,01 н. раствора NaOH . Напишите формулу мицеллы золя.

367. Золь $\text{Zn}(\text{OH})_2$ получен при взаимодействии растворов KOH и ZnCl_2 . Составьте формулу мицеллы золя, если противоионы движутся в электрическом поле к катоду.

368. Золь $\text{Cu}(\text{OH})_2$ получен при взаимодействии растворов KOH и CuCl_2 . Напишите формулу мицеллы золя, если известно, что противоионы движутся в электрическом поле к аноду.

369. Золь Ag_2S получен при добавлении к 0,03 л 0,003 н. раствора Na_2S 0,035 л 0,001 н. раствора AgNO_3 . Напишите формулу мицеллы золя.

370. Золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получен смешиванием равных объемов 0,002 н. раствора KOH и 0,003 н. раствора FeCl_3 . Укажите формулу мицеллы золя.

371. Золь CuS получен смешиванием равных объемов 0,002 н. раствора K_2S и 0,001 н. раствора CuSO_4 . Напишите формулу мицеллы золя.

372. Золь CdS получен смешиванием равных объемов 0,0015 н. раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и 0,0002 н. раствора K_2S . Напишите формулу мицеллы золя.

373. Золь BaCO_3 получен при добавлении к 0,02 л 0,003 н. раствора BaCl_2 0,01 л 0,005 н. раствора Na_2CO_3 . Укажите формулу мицеллы золя.

374. Золь $\text{Cr}(\text{OH})_3$ получен смешиванием равных объемов 0,001 М раствора CrCl_3 и 0,002 н. раствора NaOH . Напишите формулу мицеллы золя.

375. Золь $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ получен смешиванием равных объемов 0,002 н. раствора CaCl_2 и 0,0015 н. раствора Na_3PO_4 . Составьте формулу мицеллы золя.

376. Золь кремниевой кислоты H_2SiO_3 получен при взаимодействии растворов K_2SiO_3 и HCl . Укажите формулу мицеллы золя, если его противоионы движутся в электрическом поле к катоду.

377. Золь MnS получен при добавлении к 0,04 л 0,002 н. раствора Na_2S 0,02 л 0,003 н. раствора MnSO_4 . Напишите формулу мицеллы золя.

378. Золь Ag_3PO_4 получен при взаимодействии растворов K_3PO_4 и AgNO_3 . Напишите формулу мицеллы золя, если его противоионы движутся в электрическом поле к катоду.

379. Золь As_2S_3 получен смешиванием равных объемов 0,0004 н. раствора Na_2S и 0,0001 М раствора AsCl_3 . Укажите формулу мицеллы золя.

380. Какой объем 0,002 н. раствора MgCl_2 надо добавить к 0,02 л 0,0025 н. раствора K_2S , чтобы получить положительно заряженные частицы золя MgS ? Составьте формулу мицеллы золя.

Ответ: 25 мл

20. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Раствор состоит из растворенного вещества и растворителя.

Концентрацией называется содержание растворенного вещества в единице массы или объема раствора.

Существует много способов выражения концентрации растворов: массовая доля, молярность, моляльность, нормальность и др.

Массовая доля вещества в растворе (w) – это отношение массы растворенного вещества к массе раствора.

$$w = m_{\text{вещества}} / m_{\text{раствора}}.$$

Массовая доля вещества, выраженная в %, называется процентной концентрацией.

Молярность – число молей растворенного вещества в 1 л раствора. На практике ее выражают в моль/л.

$$C = n / V,$$

где n – количество вещества, моль;

V – общий объем раствора, л.

Моляльность – число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Измеряется в молях на кг.

$$C_m = n / m,$$

где n – количество растворенного вещества, моль;

m – масса растворителя, кг.

Нормальность – число грамм-эквивалентов данного вещества в одном литре раствора. Нормальность выражают в грамм-эquiv./л.

$$C_n = n_{\text{грамм-эquiv.}} / V_{\text{р-ра}},$$

где $n_{\text{грамм-эquiv.}}$ – число грамм-эquiv., г/ моль;

$V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л.

Примеры решения задач

Пример 1. В 150 г воды растворили 50 г KCl. Найти %-ную концентрацию соли.

Решение. Масса раствора складывается из массы растворенного вещества (KCl) и растворителя (воды).

$$m_{\text{раствора}} = m_{\text{KCl}} + m_{\text{воды}} = 50 + 150 = 200 \text{ г.}$$

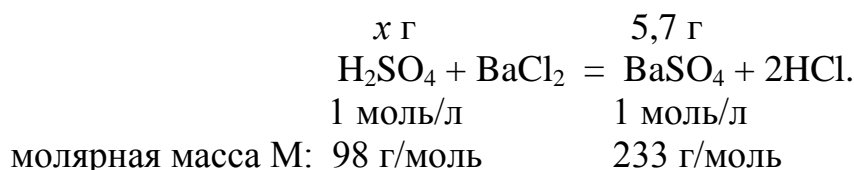
Находим массовую долю KCl в растворе

$$W = m_{\text{KCl}} / m_{\text{р-ра}}$$

$$W = 50 / 200 = 0,25 \text{ или } 25\% \text{-ный раствор.}$$

Пример 2. При взаимодействии 16 г раствора H_2SO_4 с избытком раствора BaCl_2 выделяется осадок массой 5,7 г. Определить массовую долю H_2SO_4 , вступившую в реакцию.

Решение. Запишем уравнение реакции. Надпишем над формулами веществ, что дано и что неизвестно (с единицами измерения). Переведем количества веществ в те величины, которые указаны в условии задачи.



По условию задачи BaCl_2 взят в избытке. Поэтому расчет ведем по H_2SO_4 (по недостатку вещества).

Найдем массу H_2SO_4 , необходимую для получения 5,7 г BaSO_4 .

Составим пропорцию:

из 98 г H_2SO_4 получаем 233 г BaSO_4 по уравнению реакции

из x г H_2SO_4 – 5,7 г BaSO_4

$$\text{Тогда } x = \frac{98 \cdot 5,7}{233} = 2,4 \text{ г.}$$

Найдем массовую долю H_2SO_4 в растворе

$$W = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} = \frac{2,4}{16} = 0,15 \text{ или } 15\% \text{-ный раствор.}$$

Пример 3. На нейтрализацию 50 мл раствора кислоты израсходовано 25 мл 0,5 н. раствора щелочи. Чему равна нормальная концентрация раствора кислоты?

Решение. Согласно закону эквивалентов вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных отношениях.

В реакции нейтрализации в точке эквивалентности действует равенство:

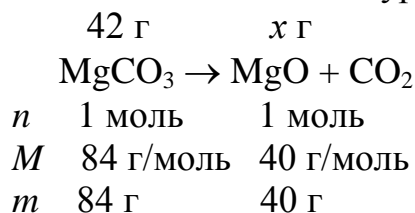
$$(C_n \cdot V)_{\text{кислоты}} = (C_n \cdot V)_{\text{щелочи}}$$

$$\text{Отсюда } C_{\text{н. кислоты}} = (C_n \cdot V)_{\text{щелочи}} / V_{\text{кислоты}} = 25 \cdot 0,5 / 50 = 0,25 \text{ н.}$$

Пример 4. При разложении 42 г карбоната магния MgCO_3 образовалось 19 г оксида магния MgO . Чему равен выход MgO ?

Решение. Если химические реакции по каким-либо причинам проходят не до конца и часть вещества не вступает в химическое взаимодействие, например, при обратимых реакциях или при наличии примесей, то количество продуктов реакции будет меньше теоретического, то есть рассчитанного по химическому уравнению. Количество продукта реакции, выраженное в % к теоретически ожидаемому, называется выходом продукта.

1) Составляем химическое уравнение:



2) Теоретическое количество MgO , выделяющееся при разложении 42 г MgCO_3 , вычисляем на основе химического уравнения из пропорции

$$\begin{array}{rcc} 84 \text{ г MgCO}_3 & - & 40 \text{ г MgO} \\ 42 \text{ г MgCO}_3 & - & x \text{ г MgO} \end{array}$$

$$\text{Отсюда: } x = \frac{42 \cdot 40}{84} = 20 \text{ г.}$$

3) Принимая 20 г MgO за 100 % , определяем выход MgO .

$$\text{Выход продукта} = \frac{m(\text{теор}) \cdot 100\%}{m(\text{практ})} = \frac{19 \cdot 100}{20} = 95 \%$$

Ответ: выход MgO составляет 95 %.

Контрольные задания

381. При добавлении хлорида бария к соляной кислоте выделяется осадок массой 5,7 г. Чему равна массовая доля и %-ная концентрация HCl в этом растворе?

Ответ: 0,15 и 15 %

382. Смесь алюминия и меди массой 6 г залили соляной кислотой. Найдите массу прореагировавшего Al , если объем выделившегося газа составил 2,8 л. Рассчитайте %-ное содержание Al в исходной смеси.

Ответ: 37,5 %

383. Какая масса кальция образуется при добавлении к 196 кг CaCl_2 алюминия, если выход продукта составляет 88 %?

Ответ: 62,15 кг

384. Какая масса NaOH получается в результате реакции 23 г Na с избытком воды? Какая масса воды вступила в реакцию?

Ответы: 40 г и 18 г

- 385.** Сколько граммов фосфата натрия получится при полной нейтрализации H_3PO_4 гидроксидом натрия NaOH , если известно, что массовая доля H_3PO_4 равна 20 %?
Ответ: 16,4 г
- 386.** Какой объем водорода выделится при взаимодействии 196 г 40%-ного раствора H_2SO_4 с цинком? Какое количество сульфата цинка при этом образуется?
Ответы: 17,92 л, 0,8 моль
- 387.** Какой объем SO_2 образуется при сжигании серы в кислороде, если выход SO_2 составляет 80 % от теоретически возможного?
Ответ: 896 л
- 388.** При прокаливании медной проволоки массой 1 г ее масса увеличивается (за счет массы кислорода из воздуха, который соединяется с медью). Найдите массу проволоки после прокаливания(образуется CuO).
Ответ: 1,25 г
- 389.** Найдите объем водорода, выделившегося в ходе реакции:
$$\text{Mg} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2.$$
Известно, что масса Mg , взятого для реакции, была 60 г, содержание примесей в нем 20 %.
Ответ: 44,8 л
- 390.** Какое количество соли образуется при полном взаимодействии 40 г 10%-ного раствора NaOH с H_2SO_4 ?
Ответ: 0,05 моль
- 391.** Какой объем водорода получится в ходе реакции растворения 0,12 г кальция в воде, если выход газа составляет 80 % от теоретически возможного?
Ответ: 0,0538 л
- 392.** Изделие из сплава меди и алюминия массой 0,27 г опустили в раствор соляной кислоты. Содержание меди в сплаве составляет 20 %. Найдите объем водорода, выделяющегося в ходе реакции, если выход газа составляет 85 %.
Ответ: 0,2285 л
- 393.** Незвестный щелочной металл весом 23,4 г поместили в воду. В ходе реакции образовалось 6,72 л водорода. Определите, какой это металл.
- 394.** Найдите массу H_2SO_4 , необходимую для полной нейтрализации 40 г NaOH .
Ответ: 49 г
- 395.** Для нейтрализации 30 мл 0,1 н. раствора щелочи потребовалось 12 мл раствора кислоты. Определите нормальность кислоты.
Ответ: 0,25 н

396. При нагревании с избытком водорода 14 г металла, проявляющего в соединениях степень окисления +2, образуется 14,7 г гидроксида металла. Назовите неизвестный металл.

397. При сгорании 72 г углерода получено 123,2 г углекислого газа. Найдите долю выхода CO_2 .

Ответ: 91,7 %

398. Медь растворяется в избытке концентрированной серной кислоты. При этом выделяется 6,72 л газа, выход которого составляет 75 %. Определите массу меди, вступившей в реакцию.

Ответ: 8,96 г

399. Для нейтрализации 40 мл H_2SO_4 потребовалось 16 мл 0,5н. раствора щелочи. Определите нормальность, молярность раствора кислоты.

Ответы: 0,2 н.; 0,1м

400. Для нейтрализации 20 мл 0,1 н. раствора кислоты потребовалось 8 мл раствора NaOH . Сколько граммов NaOH содержит 1л этого раствора?

Ответ: 10 г

ПРОГРАММА ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ ПО ХИМИИ

Основные химические понятия: моль, атомная масса, молярная масса. Основные химические законы, закон Авогадро, уравнение состояния идеального газа Менделеева–Клапейрона. Эквивалент, закон эквивалентов. Основные классы неорганических соединений. Расчет эквивалентных масс простых веществ и сложных соединений.

Химическая термодинамика. Основной закон термодинамики. Основные понятия. Внутренняя энергия и энтальпия. Термохимические законы: закон Гесса, следствие из него. Стандартная теплота образования. Понятие об энтропии. Изменение энтропии в химических процессах и фазовых переходах. Энергия Гиббса. Направленность химических процессов. Расчет изменения энтропии и энергии Гиббса в химических реакциях.

Химическая кинетика. Скорость гомогенных химических реакций и ее зависимость от концентрации реагирующих веществ (закон действия масс), от температуры (правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса), энергия активации. Колебательные реакции. Скорость гетерогенных химических реакций. Химическое равновесие. Константа равновесия и ее связь с энергией Гиббса. Правило смещения химического равновесия Ле Шателье.

Периодический закон Д.И. Менделеева. Строение атома. Состав атома. Электронные оболочки атомов. Квантовые числа. Порядок заполнения электронных оболочек: принцип Паули, правило Гунда, правила Клечковского. Электронные семейства элементов. Периодическая система элементов Менделеева. Энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, степень окисления элементов. Изменение радиусов, металлических, кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств элементов.

Химическая связь. Основные характеристики связи: энергия, длина, угол связи. Метод валентных связей. Основные характеристики ковалентной связи: направленность, кратность, полярность, насыщенность. Дипольный момент молекул. Возбужденное состояние атома и гибридизация атомных орбиталей. Донорно-акцепторная связь. Понятие о методе молекулярных орбиталей. Ионная связь, ее отличие от ковалентной связи. Химические основы нанотехнологии.

Растворы. Способы выражения концентраций растворов. Термодинамика растворения. Основные законы растворов неэлектролитов. Основные законы для растворов электролитов. Изотонический коэффициент. Электролитическая диссоциация, основные положения теории диссоциации. Степень диссоциации, константа диссоциации. Закон разведения Оствальда. Реакции в растворах электролитов. Правила записи уравнений реакций ионного обмена. Слабые электролиты. Электролитическая диссоциация воды, ионное произведение воды, водородный показатель. Труднорастворимые соединения, произведение растворимости. Комплексные соединения, константа нестойкости комплексных соединений. Гидролиз солей. Виды гидролиза. Константа гидролиза. Условия смещения равновесия гидролиза.

Химия воды. Состав природных вод. Жесткость воды, единицы ее измерения. Временная и постоянная жесткость. Водоподготовка: удаление механических примесей, коллоидных частиц, методы снижения жесткости воды.

Окислительно-восстановительные реакции. Правила определения степени окисления. Классификация окислителей и восстановителей. Методы электронного и электронно-ионного баланса. Классификация окислительно-восстановительных реакций. Направленность окислительно-восстановительных реакций.

Электрохимия. Электрохимические процессы, их особенность. Электродный потенциал. Измерение стандартных электродных потенциалов. Уравнение Нернста. Химические источники тока: гальванические элементы, концентрационные гальванические элементы, аккумуляторы, топливные элементы. Электролиз. Электролиз расплавов, его применение. Электролиз растворов. Катодное восстановление и анодное окисление, связь со значениями электродных потенциалов. Электролиз растворов с инертным и активным анодом. Законы Фарадея. Выход по току. Применение электролиза в гальванотехнике, получении и очистке металлов.

Металлы, их классификация по физическим свойствам. Химические свойства металлов. Коррозия металлов: газовая и электрохимическая. Способы защиты металлов от коррозии.

Дисперсные системы. Классификации дисперсных систем. Методы получения дисперсных систем. Устойчивость дисперсных систем. Силы, действующие между коллоидными частицами. Влияние стабилизаторов на устойчивость коллоидных систем. Строение коллоидной частицы. Электрокинетические свойства коллоидных растворов. Факторы, влияющие на геле- и студнеобразование.

Полимерные материалы. Методы синтеза полимеров: полимеризация и поликонденсация. Линейные, разветвленные и пространственные полимеры. Вулканизация. Состояния линейных полимеров. Физико-механические свойства полимеров в высокоэластичном состоянии. Применение полимеров на железнодорожном транспорте.

Основы аналитической химии. Количественный и качественный анализ. Гравиметрический и титриметрический методы. Физико-химические методы анализа: электрохимические, хроматографические и оптические методы анализа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основной

1. Коровин Н.В. Учебник для технич. направл. и спец. вузов. – 6-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2005. – 557 с.
2. Глинка Н. Л. Общая химия. – 30-е изд. – М.: Интеграл-Пресс, 2006. – 728 с.
3. Зубрев Н.И. Инженерная химия на железнодорожном транспорте. – М.: УМК МПС РФ, 2002. – 292 с.
4. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии : учебное пособие для вузов / под ред. В.А. Рабиновича и Х.М. Рубиной. – М.: Интеграл-Пресс, 2007. – 240 с.
5. Гольбрайх З.Е. Сборник задач и упражнений по общей химии : учебное пособие для вузов / под ред. В.А. Рабиновича. – М.: Интеграл-Пресс, 2007. – 240 с.

Дополнительный

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов. – М.: Высш. шк.; ИЦ «Академия», 2001. – 743 с.
2. Горбунов А.И., Гуров А.А., Филиппов Г.Г., Шаповал В.Н. Теоретические основы общей химии : учебник для студентов технических университетов и вузов. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. – 720 с.
3. Степин Б. Д. Демонстрационные опыты по общей и неорганической химии. – М.: Владос, 2004. – 335 с.
4. Колпакова Н. А. Сборник задач по электрохимии. – М.: Высш. шк., 2003. – 142 с.

Номер варианта	Номера контрольного задания	Номера задач, относящихся к данному заданию
01	I	1,21,41,61,81, 101,121,141, 161, 181
	II	201, 221, 241, 261, 281, 301, 321, 341,361, 381
02	I	2, 22, 42, 62, 82, 102, 122, 142, 162, 182
	II	202, 222, 242, 262, 282, 302, 322, 342, 362, 382
03	I	3, 23, 43, 63, 83, 103, 123, 143, 163, 183
	II	203, 223, 243, 263, 283, 303, 323, 343, 363, 383
04	I	4, 24, 44, 64, 84, 104, 124, 144, 164, 184
	II	204, 224, 244, 264, 284, 304, 324, 344, 364, 384
05	I	5, 25, 45, 65, 85, 105, 125, 145, 165 185
	II	205, 225, 245, 265, 285, 305, 325, 345,365,385
06	I	6, 26, 46, 66, 86, 106, 126, 146, 166, 186
	II	206, 226, 246, 266, 286, 306, 326, 346, 366, 386
07	I	7, 27, 47, 67, 87, 107, 127, 147, 167, 187
	II	207, 227, 247, 267, 287, 307, 327, 347, 367, 387
08	I	8, 28, 48, 68, 88, 108, 128, 148, 168, 188
	II	208, 228, 248, 268, 288, 308, 328, 348, 368, 388
09	I	9, 29, 49, 69, 89, 109, 129, 149, 169, 189
	II	209, 229, 249, 269, 289, 309, 329, 349, 369, 389
10	I	10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150, 170, 190
	II	210, 230, 250, 270, 290, 310, 330, 350, 370, 390
11	I	11, 31, 51, 71, 91, 101, 131, 151, 171, 191
	II	211, 231, 251, 271, 291, 311, 331, 351, 371, 391
12	I	12, 32, 52, 72, 92, 112, 132, 152, 172, 192
	II	212, 232, 252, 272, 292, 312, 332, 352, 372, 392
13	I	13, 33, 53, 73, 93, 113, 133, 153, 173, 193
	II	213, 233, 253, 273, 293, 313, 333, 353, 373, 393
14	I	14, 34, 54, 74, 94, 114, 134, 154, 174, 194
	II	214, 234, 254, 274, 294, 314, 334, 354, 374, 394
15	I	15, 35, 55, 75, 95, 115, 135, 155, 175, 195
	II	215, 235, 255, 275, 295, 315, 335, 355, 375, 395
16	I	16, 36, 56, 76, 96, 116, 136, 156, 176, 196
	II	216, 236, 256, 276, 296, 316, 336, 356, 376, 396
17	I	17, 37, 57, 77, 97, 117, 137, 157, 177, 197
	II	217, 237, 257, 277, 297, 317, 337, 357, 377, 397
18	I	18, 38, 58, 78, 98, 118, 138, 158, 178, 198
	II	218, 238, 258, 278, 298, 318, 338, 358, 378, 398
19	I	19, 39, 59, 79, 99, 119, 139, 159, 179, 199
	II	219, 239, 259, 279, 299, 319, 339, 359, 379, 399
20	I	20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200
	II	220, 240, 260, 280, 300, 320, 340, 360, 380, 400
21	I	1, 22, 43, 64, 85, 106, 127, 148, 169, 190
	II	211, 222, 243, 264, 285, 306, 327, 348, 361, 391
22	I	2, 23, 44, 65, 86, 107, 128, 149, 170, 191
	II	212, 223, 244, 265, 286, 307, 328, 349, 362, 392
23	I	3, 24, 45, 66, 87, 108, 129, 150, 171, 192
	II	213, 224, 245, 266, 287, 308, 329, 350, 363, 393
24	I	4, 25, 46, 67, 88, 109, 130, 151, 172, 193
	II	214, 225, 246, 267, 288, 309, 330, 351, 364, 394
25	I	5, 26, 47, 68, 89, 110, 131, 152, 173, 194
	II	215, 226, 247, 268, 289, 310, 331, 352, 365, 395

26	I	6, 27, 48, 69, 90, 111, 132, 153, 174, 195
	II	216, 227, 248, 269, 290, 311, 332, 353, 366, 396
27	I	7, 28, 49, 70, 91, 112, 133, 154, 175, 196
	II	217, 228, 249, 270, 291, 312, 333, 354, 367, 397
28	I	8, 29, 50, 71, 92, 113, 134, 155, 176, 197
	II	218, 229, 250, 271, 292, 313, 334, 355, 368, 398
29	I	9, 30, 51, 72, 93, 114, 135, 156, 177, 198
	II	219, 230, 251, 272, 293, 314, 335, 356, 369, 399
30	I	10, 31, 52, 73, 94, 115, 136, 157, 178, 199
	II	220, 231, 252, 273, 294, 315, 336, 357, 370, 400
31	I	11, 32, 53, 74, 95, 116, 137, 158, 179, 200
	II	201, 232, 253, 274, 295, 316, 337, 358, 361, 381
32	I	12, 33, 54, 75, 96, 117, 138, 159, 180, 181
	II	202, 233, 254, 275, 296, 317, 338, 359, 362, 382
33	I	13, 34, 55, 76, 97, 118, 139, 160, 161, 182
	II	203, 234, 255, 276, 297, 318, 339, 360, 363, 383
34	I	14, 35, 56, 77, 98, 119, 140, 141, 162, 183
	II	204, 235, 256, 277, 298, 319, 340, 347, 364, 384
35	I	15, 36, 57, 78, 99, 120, 121, 142, 163, 184
	II	205, 236, 257, 278, 299, 320, 322, 346, 365, 385
36	I	16, 37, 58, 79, 100, 101, 122, 143, 164, 185
	II	206, 237, 258, 279, 300, 301, 323, 345, 366, 386
37	I	17, 38, 59, 80, 81, 102, 123, 144, 165, 186
	II	207, 238, 259, 280, 281, 302, 324, 344, 367, 387
38	I	18, 39, 60, 65, 86, 107, 128, 145, 166, 187
	II	208, 239, 260, 261, 282, 303, 325, 343, 368, 388
39	I	19, 40, 44, 66, 87, 108, 129, 146, 167, 188
	II	209, 240, 241, 262, 283, 304, 326, 342, 369, 389
40	I	20, 23, 45, 67, 88, 109, 130, 147, 168, 189
	II	210, 221, 242, 263, 284, 305, 327, 341, 370, 390
41	I	2, 24, 46, 68, 89, 110, 131, 148, 170, 190
	II	201, 223, 241, 265, 281, 306, 328, 341, 371, 391
42	I	3, 25, 47, 69, 90, 111, 132, 149, 171, 191
	II	202, 224, 242, 266, 282, 307, 329, 342, 372, 392
43	I	4, 26, 48, 70, 91, 112, 133, 150, 172, 192
	II	203, 225, 243, 267, 283, 308, 330, 343, 373, 393
44	I	5, 27, 49, 71, 92, 113, 134, 151, 173, 193
	II	204, 226, 244, 268, 284, 309, 331, 344, 374, 394
45	I	6, 28, 50, 72, 93, 114, 135, 152, 174, 194
	II	205, 227, 245, 269, 285, 310, 332, 345, 375, 395
46	I	7, 29, 51, 73, 94, 115, 136, 153, 175, 195
	II	206, 228, 246, 270, 286, 311, 333, 346, 376, 396
47	I	8, 30, 52, 74, 95, 116, 137, 154, 176, 196
	II	207, 229, 247, 271, 287, 312, 334, 347, 377, 397
48	I	9, 31, 53, 75, 96, 117, 138, 155, 177, 197
	II	208, 230, 248, 272, 288, 313, 335, 348, 378, 398
49	I	10, 32, 54, 76, 97, 118, 139, 156, 178, 198
	II	209, 231, 249, 273, 289, 314, 336, 349, 379, 399
50	I	11, 33, 56, 77, 98, 119, 140, 157, 179, 199
	II	210, 232, 250, 274, 290, 315, 337, 350, 380, 400
51	I	12, 34, 56, 78, 99, 120, 122, 158, 180, 200
	II	211, 233, 251, 275, 291, 316, 321, 351, 361, 390

52	I	13, 35, 57, 79, 100, 103, 121, 159, 169, 182
	II	212, 234, 252, 276, 292, 317, 325, 352, 362, 389
53	I	14, 36, 58, 80, 85, 104, 123, 160, 161, 183
	II	213, 235, 253, 277, 293, 318, 324, 353, 363, 388
54	I	15, 37, 59, 61, 84, 105, 124, 141, 162, 184
	II	214, 236, 254, 278, 294, 319, 323, 354, 364, 387
55	I	16, 38, 60, 62, 83, 106, 125, 143, 163, 185
	II	215, 237, 255, 279, 295, 320, 322, 355, 365, 386
56	I	17, 33, 41, 63, 82, 101, 126, 142, 164, 186
	II	216, 238, 256, 280, 296, 301, 321, 356, 366, 385
57	I	18, 40, 42, 61, 81, 102, 127, 144, 165, 187
	II	217, 239, 257, 271, 297, 302, 326, 357, 367, 384
58	I	19, 21, 43, 62, 87, 103, 128, 145, 166, 188
	II	218, 240, 258, 272, 298, 303, 327, 358, 368, 383
59	I	20, 22, 41, 63, 88, 104, 129, 146, 167, 189
	II	219, 223, 259, 273, 299, 304, 328, 359, 369, 382
60	I	1, 24, 42, 64, 89, 105, 130, 147, 168, 190
	II	220, 222, 260, 274, 300, 305, 329, 360, 370, 381
61	I	3, 25, 43, 65, 90, 106, 131, 148, 169, 191
	II	201, 221, 250, 275, 281, 301, 330, 341, 361, 392
62	I	4, 26, 44, 66, 91, 107, 132, 149, 170, 192
	II	202, 222, 251, 276, 282, 302, 331, 342, 362, 393
63	I	5, 27, 45, 67, 92, 108, 133, 150, 171, 193
	II	203, 224, 252, 277, 283, 303, 332, 343, 363, 394
64	I	6, 28, 46, 68, 93, 109, 134, 151, 172, 194
	II	204, 223, 253, 278, 284, 304, 333, 344, 364, 395
65	I	7, 29, 47, 69, 94, 110, 135, 152, 173, 195
	II	205, 225, 254, 279, 285, 305, 334, 345, 365, 396
66	I	8, 30, 48, 70, 95, 111, 136, 153, 174, 196
	II	206, 226, 255, 280, 286, 306, 335, 346, 366, 397
67	I	9, 31, 49, 71, 96, 112, 137, 154, 175, 197
	II	207, 227, 256, 261, 287, 307, 336, 347, 367, 398
68	I	10, 32, 50, 72, 97, 113, 138, 155, 176, 198
	II	208, 228, 257, 262, 288, 308, 337, 348, 368, 399
69	I	11, 33, 51, 73, 98, 114, 139, 156, 177, 199
	II	209, 229, 258, 263, 289, 309, 338, 349, 369, 400
70	I	12, 34, 52, 74, 99, 115, 140, 157, 178, 200
	II	210, 230, 259, 264, 290, 310, 339, 350, 370, 381
71	I	13, 35, 53, 75, 100, 116, 121, 158, 178, 181
	II	211, 231, 260, 265, 291, 311, 340, 351, 371, 381
72	I	14, 36, 54, 76, 86, 117, 122, 159, 180, 182
	II	212, 232, 241, 266, 292, 312, 321, 352, 372, 382
73	I	15, 37, 55, 77, 85, 118, 123, 160, 162, 183
	II	213, 233, 242, 267, 293, 313, 322, 353, 373, 383
74	I	16, 38, 56, 78, 84, 119, 124, 142, 161, 184
	II	214, 234, 243, 268, 294, 314, 323, 354, 374, 384
75	I	17, 39, 57, 79, 83, 120, 125, 141, 163, 185
	II	215, 235, 244, 269, 295, 315, 324, 355, 375, 385
76	I	18, 40, 58, 80, 82, 101, 126, 143, 164, 186
	II	216, 236, 245, 270, 296, 316, 325, 356, 376, 386
77	I	19, 23, 59, 61, 81, 102, 127, 144, 165, 187
	II	217, 237, 246, 271, 297, 317, 326, 357, 377, 387

78	I	20, 21, 60, 62, 100, 103, 128, 145, 166, 188
	II	218, 238, 247, 272, 298, 318, 327, 358, 378, 388
79	I	4, 22, 51, 63, 99, 104, 129, 146, 167, 189
	II	219, 239, 248, 273, 300, 319, 328, 359, 379, 389
80	I	5, 23, 52, 64, 98, 105, 130, 147, 168, 190
	II	220, 240, 249, 274, 281, 320, 329, 360, 380, 390
81	I	6, 24, 53, 65, 97, 106, 131, 148, 169, 191
	II	211, 231, 250, 275, 282, 301, 330, 351, 361, 392
82	I	7, 25, 54, 66, 96, 107, 132, 149, 170, 192
	II	212, 232, 251, 276, 283, 302, 334, 352, 362, 393
83	I	8, 26, 55, 67, 95, 108, 133, 150, 171, 193
	II	213, 233, 252, 277, 284, 303, 335, 353, 363, 394
84	I	9, 27, 56, 68, 94, 109, 134, 151, 172, 194
	II	214, 234, 253, 278, 285, 304, 336, 354, 364, 395
85	I	10, 28, 57, 69, 93, 110, 135, 152, 173, 195
	II	215, 235, 254, 279, 286, 305, 337, 355, 365, 396
86	I	11, 29, 58, 70, 92, 111, 136, 153, 174, 196
	II	216, 236, 255, 280, 287, 306, 338, 356, 366, 397
87	I	12, 30, 59, 71, 91, 112, 137, 154, 175, 197
	II	217, 237, 256, 264, 288, 307, 339, 357, 367, 398
88	I	13, 31, 60, 72, 90, 113, 138, 155, 176, 198
	II	218, 238, 257, 265, 289, 308, 340, 358, 368, 399
89	I	14, 32, 41, 73, 89, 114, 139, 156, 177, 199
	II	219, 239, 258, 266, 290, 309, 331, 359, 369, 400
90	I	15, 33, 42, 74, 88, 115, 140, 157, 178, 200
	II	220, 240, 259, 267, 291, 310, 332, 360, 379, 381
91	I	16, 34, 43, 75, 87, 116, 131, 158, 179, 181
	II	201, 221, 260, 268, 292, 311, 333, 341, 378, 382
92	I	17, 35, 44, 76, 86, 117, 132, 159, 180, 182
	II	202, 222, 241, 269, 293, 312, 321, 342, 377, 383
93	I	18, 36, 45, 77, 85, 118, 133, 160, 161, 183
	II	203, 223, 242, 270, 294, 313, 322, 343, 376, 384
95	I	19, 37, 46, 78, 84, 119, 134, 141, 162, 184
	II	204, 224, 243, 261, 295, 314, 323, 344, 375, 385
95	I	20, 38, 47, 79, 83, 120, 135, 142, 163, 185
	II	205, 225, 244, 262, 296, 315, 324, 345, 374, 386
96	I	1, 39, 48, 80, 82, 110, 136, 143, 164, 186
	II	206, 226, 245, 263, 297, 316, 325, 346, 373, 387
97	I	2, 40, 49, 61, 81, 111, 137, 144, 165, 187
	II	207, 227, 246, 271, 298, 317, 326, 347, 372, 388
98	I	3, 24, 50, 62, 100, 112, 138, 145, 166, 188
	II	208, 228, 247, 272, 299, 318, 327, 348, 371, 389
99	I	4, 25, 51, 63, 99, 113, 139, 146, 167, 189
	II	209, 229, 248, 273, 300, 319, 328, 349, 370, 390
00	I	5, 26, 52, 64, 98, 114, 140, 147, 168, 190
	II	210, 230, 249, 274, 281, 320, 329, 350, 369, 391

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Термодинамические константы веществ

Вещество	ΔH^0_{298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/(моль·К)	ΔG^0_{298} , кДж/моль
1	2	3	4
Ag _(к)	0,0	42,7	0,0
Al ₂ O _{3(к)}	-1676,0	51,0	-1582,0
Al ₂ (SO ₄) _{3(к)}	-3441,8	239,2	-3101
AgNO _{3(к)}	-124,5	140,9	-33,6
C _{графит}	0,0	5,74	0,0
COCl _{2(г)}	-220,3	283,9	-266,9
CS _{2(ж)}	89,12	–	151,9
C ₃ H _{8(г)}	-104,0	269,9	-23,49
CH _{4(г)}	-74,86	186,19	-50,79
C ₂ H _{2(г)}	226,8	200,8	209,2
C ₆ H _{6(ж)}	49,0	124,5	172,8
C ₆ H ₁₂ O _{6(к)} (глюкоза)	-1273,0	–	-919,5
C ₂ H _{4(г)}	52,3	219,4	68,1
CO _(г)	-110,5	197,54	-137,1
CO _{2(г)}	-393,5	213,7	-394,4
C ₂ H ₅ OH _(ж)	-277,6	160,7	-174,8
C ₂ H ₅ OH _(г)	-235,3	282,1	-167,9
C ₇ H _{8(ж)}	50,0	122,0	320,6
CaCO _{3(к)}	-1207,1	92,9	-1128,8
CaS _{2(к)}	-62,8	70,2	-67,8
CaO _(к)	-635,5	39,7	-604,2
Ca(OH) _{2(к)}	-986,6	83,4	-898,5
CaSO _{4(к)}	-1431,2	106,6	-1323,9
Cl _{2(г)}	0,0	222,9	0,0
Fe _(к)	0,0	27,5	0,0
FeO _(к)	-264,8	60,8	-244,3
Fe ₂ O _{3(к)}	-822,2	87,4	-740,3
Fe ₃ O _{4(к)}	-1117,3	146,2	-1014,2
H ₂	0,0	130,52	0,0
H ₂ O _(г)	-241,8	188,7	-228,6
H ₂ O _(ж)	-285,8	70,1	-237,3
H ₂ SO _{4(ж)}	-814,0	157,0	-690,7
KClO _{3(к)}	-391,2	143,0	-289,9
KCl _(к)	-435,9	82,6	-408,0
Mg(OH) ₂	-924,7	63,17	-833,7
MgSO _{4(к)}	-1301,4	91,6	-1158,7
MgO _(к)	-601,8	26,9	-569,6
NH _{3(г)}	-46,2	192,6	-16,7
NO _(г)	90,25	210,6	86,6
NO _{2(г)}	33,5	240,2	51,5
O ₂	0,0	205,0	0,0
S _(к) (ромб.)	0	31,9	0
SO _{2(г)}	-296,9	248,1	-300,2
SO _{3(г)}	-395,8	256,7	-371,2
Ti _(к)	0	30,6	0
TiO _{2(к)}	-943,9	50,3	-888,6
WO ₃	-842,7	75,9	-763,9
SiO _{2(к)} (α-кварц)	-859,3	41,8	-805,0

2. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Название	Химическая формула	Константа диссоциации		
		K_1	K_2	K_3
Азотистая кислота	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$		
Борная	H_3BO_4	$5,6 \cdot 10^{-10}$		
Кремниевая	H_2SiO_3	$1,3 \cdot 10^{-11}$		
Муравьиная	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$		
Мышьяковая	H_3AsO_4	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-12}$
Плавиковая	HF	$6,8 \cdot 10^{-4}$		
Сероводородная	H_2S	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-14}$	
Синильная	HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$		
Угольная	H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	
Уксусная	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
Фосфорная	H_3PO_4	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-13}$
Хромовая	H_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	
Гидроксид аммония	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$		

3. Константы нестойкости ряда комплексных ионов

Химическая формула	Константа нестойкости
$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,3 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1,1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$9,6 \cdot 10^{-29}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$9,1 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$

Примечание. Перечисленные ионы в водной среде более устойчивы, чем соответствующие им аквакомплексы.

4. Стандартные электродные потенциалы E^0 некоторых металлов (ряд напряжений)

Электрод	$E^0, \text{В}$	Электрод	$E^0, \text{В}$
Li^+/Li	-3,045	Ni^{2+}/Ni	-0,25
K^+/K	-2,924	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	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	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
Mn^{2+}/Mn	-1,18	Cu^+/Cu	+0,52
Cr^{2+}/Cr	-0,913	$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$	+0,79
Zn^{2+}/Zn	-0,763	Ag^+/Ag	+0,80
Cr^{3+}/Cr	-0,74	Hg^{2+}/Hg	+0,85
Fe^{2+}/Fe	-0,44	Pt^{2+}/Pt	+1,19
Cd^{2+}/Cd	-0,403	Au^{3+}/Au	+1,50
Co^{2+}/Co	-0,277	Au^+/Au	+1,70

5. Таблица растворимости

Анионы	Катионы																			
	Li ⁺	Na ⁺ K ⁺	NH ₄ ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
Cl ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	M	-	P	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	M	P	P	M	-	P	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	-	H	P	P	P	P	P	H	P	P	H	-	P	H	-	-	P
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	-	-	P	P
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	-	-	P	-	-	P
S ²⁻	P	P	P	H	H	-	P	P	P	H	H	-	-	H	H	-	H	H	H	H
SO ₃ ²⁻	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	-	H	-	-	H
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	P	M	H	H	P	-	P	P	H	-	P	P	P	P	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	-	H	H	H	H	H	H	-	-	-	H	H	-	H	-	-	H
SiO ₃ ²⁻	P	P	-	-	-	H	H	H	H	H	-	H	-	H	-	-	H	H	H	H
CrO ₄ ²⁻	P	P	P	H	H	P	M	M	H	H	H	-	-	H	H	P	H	-	-	-
PO ₄ ³⁻	H	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
OH ⁻	P	P	P	H	-	H	M	M	P	H	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H

6. Значения электроотрицательностей (χ , эВ^{1/2}) и энергий диссоциаций (D , эВ) гомоатомных ковалентных связей атомов щелочных металлов и галогенов

Щелочной металл	χ	D	Галоген	χ	D
Li	0,98	1,14	F	3,68	1,65
Na	0,85	0,75	Cl	3,13	2,52
K	0,81	0,53	Br	2,99	2,00
Rb	0,77	0,51	I	2,74	1,57
Cs	0,65	0,46	At	2,4	1,23