

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Чеченский государственный университет»
БИОЛОГО-ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

Кафедра «Общая химия»

Байсангурова А.А., Сириева Я.Н.

ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ

Учебно-практическое пособие
для студентов всех форм обучения

Грозный – 2015

Печатается по решению Учёного Совета ЧГУ
Протокол № 7 от 06.07.2015 г.

УДК 546
С-60

Рецензент:

Хасанов И.И., к.х.н., доцент, заведующий кафедрой
«Общая химия» ЧГУ

Авторы:

Байсангурова А.А., к.х.н., доцент кафедры «Общая химия» ЧГУ;

Сириева Я.Н., ст. преподаватель кафедры «Общая химия» ЧГУ

Байсангурова А.А., Сириева Я.Н. Основы общей химии. Учебно-практическое пособие для студентов всех форм обучения. – Грозный, Изд-во ЧГУ, 2015. – 72 с.

Пособие составлено в помощь студентам и молодым специалистам.

СОДЕРЖАНИЕ

I. Общие положения по выполнению контрольных работ.....	3
II. Оформление контрольных работ.....	3
III. Программа для подготовки к экзаменам по химии.....	5
IV. Основная часть (содержит примеры решения типовых задач с кратким теоретическим введением в содержание разделов курса химии и контрольные задания для студентов.....	7
V. Приложение (6 таблиц для выполнения контрольных работ).....	64
VI. Таблица вариантов контрольных заданий.....	67
VII. Список рекомендуемой литературы.....	70

I. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

В соответствии с Государственным стандартом высшего профессионального образования для специальностей и направлений, изучающих дисциплину «Химия», и рабочими программами по специальностям и направлениям, основными целями обучения студентов – заочников по дисциплине «Химия» являются, прежде всего, приобретение навыков решения задач, относящихся к теоретическому курсу или лабораторно-практическим работам. Выполнение студентами контрольных работ является необходимым условием для освоения материала допуска к зачёту или экзамену.

В контрольных работах содержатся 11 заданий, каждое из которых отвечает указанному в заголовке отдельному разделу курса общей химии. Номер варианта контрольной работы соответствует двум последним цифрам номера зачётной книжки, например, 6100 – вариант 00; 6102 – вариант 02.

Студенты, получившие допуск к собеседованию, должны устранить все указанные рецензентом недоработки, даже при наличии отдельных замечаний и указаний необходимости их устранить. Работы, выполненные неудовлетворительно, возвращаются на доработку. При этом преподаватель в рецензии отмечает те вопросы, которые нуждаются в доработке. До предэкзаменационного собеседования студент должен в конце своей работы письменно провести работу над ошибками с указанием номера задания. Собеседование по выполненным контрольным работам может проводиться как до, так и непосредственно в ходе предусмотренных расписанием консультаций, зачётом и / или экзаменом. После прохождения собеседования преподаватель на титульном листе (или обложке) контрольного задания проставляет отметку **«зачтено после собеседования»** с указанием своей подписи и даты.

II. ОФОРМЛЕНИЕ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

Первым листом контрольной работы является титульный лист, на котором сверху приводится аббревиатура вуза, а ниже указываются номера работ, фамилия и инициалы студента, номер его зачётной 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 методичку, приводится после выполненных заданий, где указываются также подпись исполнителя и дата.

III. 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.

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 по-

тенциалов. 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.

Химия и экология. Охрана воздушного и водного бассейнов. Безотходные производства.

IV. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

ЭКВИВАЛЕНТ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Примеры решения задач

Пример 1. Рассчитайте эквивалентную массу трёхвалентного 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.

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 учётом объёмных 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 – объём газообразного продукта реакции, $V_{\text{э}}$ – его грамм-эквивалентный объём.

Из данных таблицы Менделеева определим, что

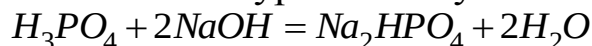
$$m_{\text{э}}(\text{Zn}) = A(\text{Zn})/\nu = 65,4/2 = 32,7 (\text{г/моль})$$

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 её нейтрализации гидроксидом калия с образованием соответствующего моногидрофосфата.

Решение. Из уравнения указанной реакции

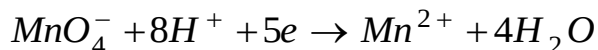


следует, что число эквивалентности $Z(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2$.

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:



Как видно, $Z = 5$, $m_3(\text{MnO}_4^-) = M(\text{MnO}_4^-) / Z = 119 / 5 = 23,8$ (г / моль).

Контрольные задания

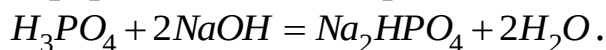
1. Составьте уравнения реакции полного (до CO_2) и неполного (до CO) окисления графита при его сгорании в атмосфере кислорода. Определите эквивалентные массы углерода в указанных реакциях. *Ответ:* 3 и 6 (г/ моль-экв.)

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 $\text{Ca}[\text{Al}(\text{OH})_4]_2$. 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 $180 \text{ см}^3 \text{ O}_2$. Вычислите эквивалентную массу галогена.

Ответ: 79,9 г / моль-экв.

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



8. Избытком гидроксида натрия подействовали на водные растворы: а) хлорида алюминия, б) гидроксохлорида алюминия. Со-

ставьте уравнения реакций и определите эквивалентные массы указанных веществ.

Ответ: 26; 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. (см. ранее 18) 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 % (мас.) 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 % (мас.) 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:

а) $\text{Pb}^{4+} + 2 \bar{e} = \text{Pb}^{2+}$, б) $\text{Pb}^{4+} + 4 \text{OH}^- = \text{Pb}(\text{OH})_4$.

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.).

СТРОЕНИЕ АТОМОВ

Введение

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 1923-27 годах и привели к созданию новой науки – *квантовой механики*. Установлено, что поведение микрочастиц принципиально отличается от поведения микрообъектов, 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***, и ***m_s***). Эти квантовые числа связаны с физическими свойствами электрона, и число ***n*** (главное квантовое число) характеризует энергетический (квантовый) уровень электрона; число ***l*** (орбитальное) – момент количества движения (энергетический подуровень), число ***m_l*** (магнитное) – магнитный момент, ***m_s*** – спин. Спин электрона возникает за счет вращения его вокруг собственной оси. Электроны и атомы должны отличаться хотя бы одним квантовым числом (принцип Паули), поэтому на АО могут находиться не более двух

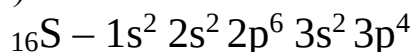
электронов, различающихся своими спинами $m_s = \pm 1/2$. Заполнение орбиталей происходит в порядке возрастания суммы квантовых чисел $n + l$, а при равной сумме – в порядке возрастания числа n . Соответственно по этому правилу последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней следующая:

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

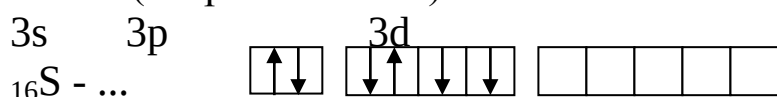
Примеры решения задач

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 – 16 электронов и последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней совпадает с электронной формулой (что характерно для элементов с порядковыми номерами от 1 до 20):



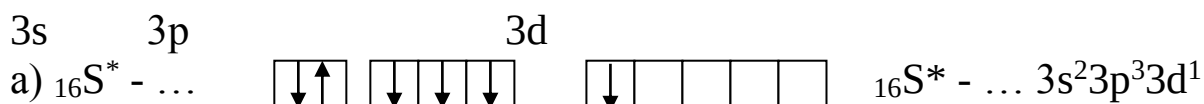
Последним заполняется р-подуровень, поэтому сера принадлежит к р-электронному семейству; содержит 6 валентных электронов – $3s^2 3p^4$. Представим схему размещения валентных электронов в квантовых (энергетических) ячейках:



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

3s 3p 3d

б) $_{16}\text{S}^* - \dots$  $\text{S}^* - \dots 3s^1 3p^3 3d^2$

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:

$_{22}\text{Ti} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$

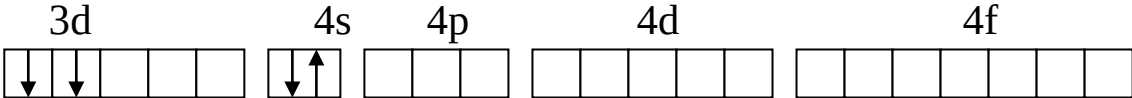
Титан принадлежит к d-электронному семейству.

Электронная формула титана имеет вид:

$_{22}\text{Ti} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^2 4s^2}$

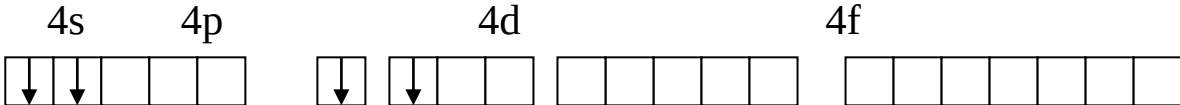
Подчеркнуты валентные электроны.

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

$_{22}\text{Ti} - \dots$ 

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):

$_{22}\text{Ti}^* - \dots$ 

$_{22}\text{Ti}^* - \dots 3d^2 4s^1 4p^1 4d^0 4f^0$

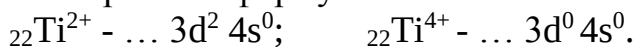
Сокращенная электронная формула атома титана:



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 4α - и 2β -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 4р-подуровне. Значениями какого квантового чис-

ла различаются три электрона указанного подуровня? Почему максимальное число электронов на р-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-Вольтах (эВ) на первой и пятой стационарных орбиталях атома водорода и сравните ($<$, $>$) их величины.

33. Структуры валентных электронных слоёв 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 состоянии?

ях? 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.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

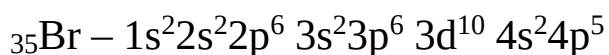
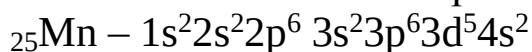
Введение

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 VIIВ подгруппы, а бром – p -элемент VIIА 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 со-

держат 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:

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

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):



основной тип
диссоциации

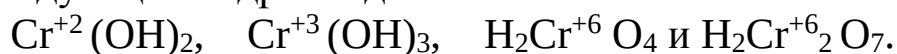
кислотный тип
диссоциации

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

Рассмотрим амфотерные свойства оксидов и гидроксидов хрома.

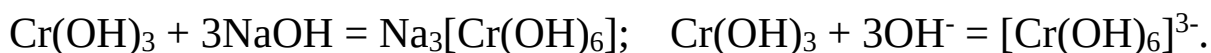
Приводим сокращенную электронную формулу атомов хрома: ${}_{24}\text{Cr} - \dots 3d^5 4s^1$.

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

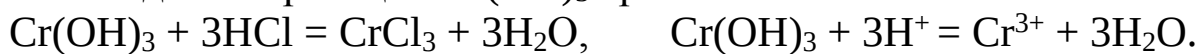


Для CrO и Cr(OH)_2 характерны основные свойства, для Cr_2O_3 и Cr(OH)_3 – амфотерные свойства, для CrO_3 , H_2CrO_4 и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – кислотные свойства.

Докажем амфотерные свойства тригидроксида хрома:



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



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 бóльшую 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 мар-

ганца проявляют наибольшее сходство в свойствах? Приведите примеры сходных соединений.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ. КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВ

Введение

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 строение 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 не-

устойчивость 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 – орбиталями 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:

$$\sigma^{\text{св}} 1s < \sigma^{\text{разр}} 1s < \sigma^{\text{св}} 2s < \sigma^{\text{разр}} 2s < \pi^{\text{св}} 2p_y = \pi^{\text{св}} 2p_z < \sigma^{\text{св}} 2p_x < \pi^{\text{разр}} 2p_y = \pi^{\text{разр}} 2p_z < \sigma^{\text{разр}} 2p_x$$

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

$$\sigma^{\text{св}} 1s < \sigma^{\text{разр}} 1s < \sigma^{\text{св}} 2s < \sigma^{\text{разр}} 2s < \sigma^{\text{св}} 2p_x < \pi^{\text{св}} 2p_y = \pi^{\text{св}} 2p_z < \pi^{\text{разр}} 2p_y = \pi^{\text{разр}} 2p_z < \sigma^{\text{разр}} 2p_x$$

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.

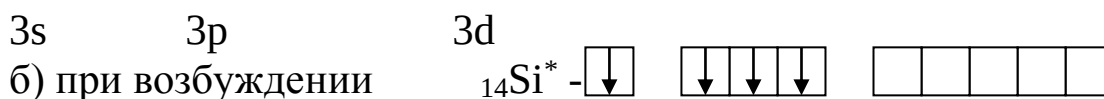
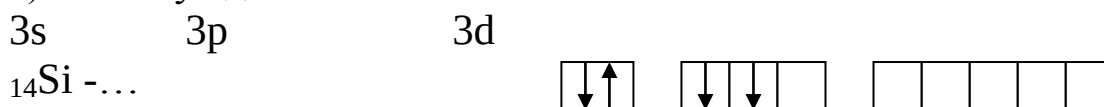
Примеры решения задач

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 в:

а) невозбужденном состоянии



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 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: ${}_8\text{O} - 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$.

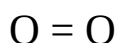
Размещение электронов по молекулярным орбиталям:

$$2\text{O} (1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1) =$$

$$= \text{O}_2 \{ (\sigma^{\text{св}} 1s)^2 (\sigma^{\text{разр}} 1s)^2 (\sigma^{\text{св}} 2s)^2 (\sigma^{\text{разр}} 2s)^2 (\sigma^{\text{св}} 2p_x)^2 (\pi^{\text{св}} 2p_y)^2 (\pi^{\text{св}} 2p_z)^2 (\pi^{\text{разр}} 2p_y)^1 (\pi^{\text{разр}} 2p_z)^1 \}$$

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

В молекуле кислорода две кратные ковалентные химические связи:



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 , $(\text{BeCl}_2)_n$, CO и CO_2 . Изобразите структурные формулы молекул.

76. Что такое дипольный момент? Как он изменяется в ряду сходно построенных молекул: HCl , HBr , HI ? 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 , $[\text{BF}_4]^-$, 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 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. 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)?

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Введение

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, определения:

- условий протекания реакций;
- энергий кристаллических решёток;
- 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 , поглощённая 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:

$$Q_{P,T} = \Delta U + P\Delta V; \quad Q_{P,T} = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1),$$

$$Q_{P,T} = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1), \quad \text{где} \quad U + pV \text{ обозначим через } H$$

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:*

$$\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H^{\text{прод.}} - \sum \Delta H^{\text{исх. в-в.}}$$

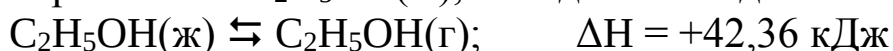
Примеры решения задач

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



Вычислите тепловой эффект реакции, если известно, что молярная теплота парообразования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$ равна +42,36 кДж, а теплоты образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г})$, $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ соответственно равны, кДж/моль: -235,31; -393,51 и -285,84.

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



Из фазового перехода определим теплоту образования жидкого $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$: $+42,36 = -235,31 - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})}$;

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})} = -235,31 - 42,36 = -277,67 \text{ кДж}$$

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

$$\Delta H^\circ_{\text{х.р}} = 2 \Delta H^\circ_{\text{CO}_2(\text{г})} + 3 \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} - \Delta H^\circ_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})}$$

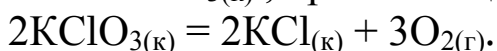
$$\Delta H^\circ_{\text{х.р}} = 2(-393,51) + 3(-285,84) - (-277,67) = -1366,87 \text{ кДж.}$$

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 $\text{KClO}_3(\text{к})$, протекающей по уравнению:



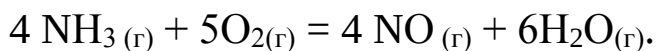
Напишите термохимическое уравнение. Определите, сколько тепла выделится при разложении 100 г бертолетовой соли. Какая из солей KCl или KClO_3 более термически стойкая?

Ответы: - 44,7 кДж, - 36,5 кДж

82. Вычислите тепловой эффект реакции спиртового брожения глюкозы (под действием ферментов), если известны теплоты образования $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к})$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$ соответственно, кДж /моль: - 1273,0; - 277,6: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к}) = 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж}) + 2\text{CO}_2(\text{г})$

Напишите термохимическое уравнение. Сколько выделится тепла при брожении 1 кг глюкозы? Ответы: -69,22 кДж; -384,55 кДж.

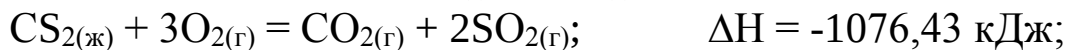
83. Реакция горения аммиака выражается уравнением:



Вычислите тепловой эффект реакции в пересчете на 1 моль $\text{NH}_3(\text{г})$. Напишите термохимическое уравнение горения аммиака.

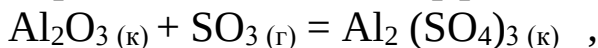
Ответ: -226,2 кДж

84. Рассчитайте энтальпию образования жидкого сероуглерода CS_2 по следующим данным: $\text{S}_{\text{монокл.}} + \text{O}_2(\text{г}) = \text{SO}_2(\text{г}); \quad \Delta H = -296,9 \text{ кДж};$



Ответ: +89,12 кДж · моль⁻¹.

85. Определите тепловой эффект химической реакции



зная при стандартных условиях теплоты образования $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})$, $\text{SO}_3(\text{г})$ и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{к})$ соответственно, кДж·моль⁻¹: -1676,0; -395,8 и -3441,2. Сколько тепла выделится, если в реакции участвует 0,25 моль $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})$? *Ответы: -1370 кДж; -342,5 кДж*

86. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида железа (II) водородом, исходя из следующих термохимических уравнений: $\text{FeO}(\text{к}) + \text{CO}(\text{г}) = \text{Fe}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г}); \quad \Delta H = -18,20 \text{ кДж};$



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 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{WO}_3(\text{к})$ 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? *Ответы: -842,7 кДж · моль⁻¹; + 318,82 кДж.*

89. Реакция горения аммиака выражается термохимическим уравнением: $4\text{NH}_3(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{N}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}; \quad \Delta H = -1530,0 \text{ кДж}.$

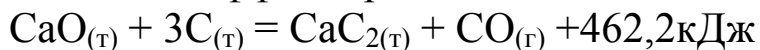
Вычислите теплоту образования аммиака $\text{NH}_3(\text{г})$. Сколько тепла выделяется при сгорании 10 молей $\text{NH}_3(\text{г})$?

Ответы: -46,2 кДж · моль⁻¹; - 3825 кДж.

90. При получении одного грамм-эквивалента гидроксида кальция из

$\text{CaO}_{(\text{к})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ выделяется 32,75 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования оксида кальция. *Ответ:* - 635, 5 кДж.

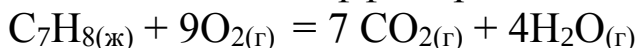
91. Вычислите теплоту образования карбида кальция CaC_2 , исходя из теплового эффекта реакции:



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

Ответы: - 62,8 кДж · моль⁻¹; + 7,22 · 10⁵ кДж.

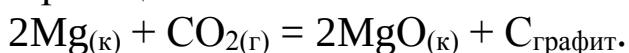
92. Вычислите тепловой эффект реакции горения толуола $\text{C}_7\text{H}_{8(\text{ж})}$:



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

Ответ: -3771,9 кДж; - 8199,8 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?

Ответы: - 810,1 кДж; 25 г; - 1687,5 кДж.

94. Реакция окисления этилового спирта выражается уравнением: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} + 3,0 \text{ O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$.

Определить теплоту образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$, зная $\Delta H_{\text{х.р.}} = -1366,87$ кДж. Напишите термохимическое уравнение. Определите мольную теплоту парообразования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}$, если известна теплота образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}$, равная -235,31 кДж · моль⁻¹.

Ответы: - 277,67 кДж · моль⁻¹; + 42,36 кДж · 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. *Ответы:* -4,64 · 10⁴ кДж; -986,6 кДж · моль⁻¹.

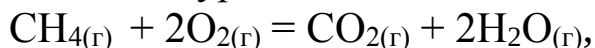
96. Реакция горения бензола выражается термохимическим уравнением: $\text{C}_6\text{H}_{6(\text{ж})} + 7\frac{1}{2} \text{ O}_{2(\text{г})} = 6\text{CO}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} - 3135,6$ кДж.

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

Ответы: 49,1 кДж · моль⁻¹; -1,4 · 10⁵ кДж.

97. Определите тепловой эффект сгорания природного газа, протека-

ющего по уравнению:



Сколько тепла выделится при сгорании 1 м³ газа? Расчет проведите с допущением, что стандартные условия течения реакции совпадают с нормальными условиями.

Ответы: - 802,3 кДж; - 35817 кДж.

98. Определите тепловой эффект сгорания жидкого сероуглерода CS₂(ж) до образования газообразных CO₂ и SO₂. Сколько молей CS₂ вступят в реакцию, если выделится 700 кДж тепла?

Ответы: -1076,43 кДж; 0,6 моль.

99. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления Fe₂O₃ металлическим алюминием. Напишите термохимическое уравнение. Сколько выделяется тепла, если в реакцию вступают 8 молей Fe₂O₃ и сколько молей железа образуется при этом?

Ответы: -853,84 кДж; - 6830,7 кДж; 16 моль.

100. На восстановление 14 г диоксида кремния SiO₂ (к) углеродом, в результате которого образуются кремний и оксид углерода CO(г), требуется 148,7 кДж теплоты. Рассчитайте тепловой эффект реакции и напишите термохимическое уравнение. Вычислите теплоту образования SiO₂.

Ответы: +638,3 кДж; -859,3 кДж · моль⁻¹.

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: $\Delta G = \sum \Delta G_{\text{кон}}^0 - \sum \Delta G_{\text{нач}}^0$

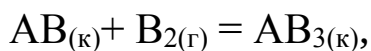
Выпишем из табл.1 значения энергий Гиббса образования для всех участников реакции

	Fe ₂ O ₃ (к)	H ₂ (г)	Fe(т)	H ₂ O(г)
$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	-740,3	0	0	-228,6

Отсюда $\Delta G^\circ = \{ 2 \cdot 0 + 3 \cdot (-228,6) \} - \{ -740,3 + 3 \cdot 0 \}$
 $= 54,5$ 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 1 молекула газа (B_2), а в правой части уравнения газа нет, следовательно, при протекании данной реакции энтропия системы уменьшается, т.е. $\Delta S < 0$.

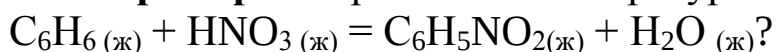
Поскольку ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0 реакции связаны друг с другом уравнением:

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

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:

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

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

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

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

используя значения энтальпий образования и абсолютных энтропий участников реакции из таблицы 1:

	$C_6H_6_{(ж)}$	$HNO_3_{(ж)}$	$C_6H_5NO_{2(ж)}$	$H_2O_{(ж)}$
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

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

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

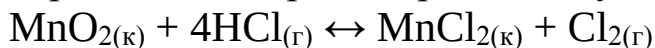
Данная реакция начнется при температуре

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

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

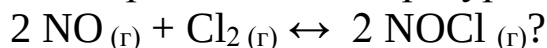
Контрольные задания

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°C ? *Ответ: - 52,07 кДж; - 46,07 кДж.*

102. При какой температуре наступит равновесие системы:

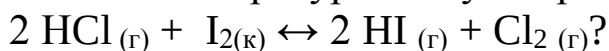


При каких температурах реакция будет протекать в прямом, а при каких – в обратном направлении? *Ответ: 623,5 К.*

103. Не прибегая к вычислениям, определите, какие знаки (>0 , <0 , ≈ 0) имеют ΔG , ΔH и ΔS для протекающей в обратном направлении реакции: $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{I}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 4\text{HI}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$.

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.*

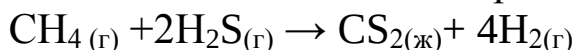
105. С чем будет более интенсивно взаимодействовать газообразный хлористый водород (в расчете на 1 моль): с цинком или с алюминием? Ответ дайте, рассчитав ΔG обеих реакций. Продуктами реакций являются твердая соль и газообразный водород.

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

106. Рассчитав на основании табличных данных ΔG и ΔS , определите тепловой эффект реакции: $\text{AsF}_{3(\text{г})} + \text{F}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{AsF}_{5(\text{г})}$. 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 само-

произвольным? Изменится ли направление процесса при повышении температуры до 150⁰С? Укажите роль энтальпийного и энтропийного факторов. *Ответ: 183,06 и 171,74 кДж.*

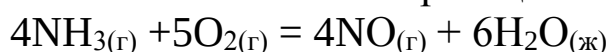
108. Чем можно объяснить, что при стандартных условиях, невозможна экзотермическая реакция: $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$? Рассчитайте ΔG данной реакции. При каких температурах данная реакция становится самопроизвольной? *Ответ: 19,91 кДж.*

109. Не производя вычислений, установить знак ΔS следующих процессов: а) $\text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{CaCO}_3(\text{к})$; б) испарение воды;

в) $\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{к})$; г) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{р}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{р}) + \text{H}^+(\text{р})$.

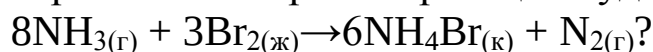
Ответ поясните.

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 800⁰С? *Ответ: - 1584,87 кДж; - 2452,95 кДж.*

112. При какой температуре наступит равновесие системы:



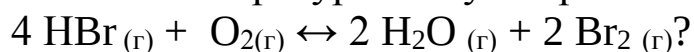
При каких температурах реакция будет протекать в прямом, а при каких – в обратном направлении? *Ответ: 447,6 К.*

113. Не прибегая к вычислениям, определите, какие знаки (>0 , <0 , $\cong 0$) имеют ΔG , ΔH и ΔS для протекающей в прямом направлении реакции: $\text{CO}_2(\text{г}) + 4 \text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{CH}_4(\text{г}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$.

Как повлияет повышение температуры на направленность химической реакции?

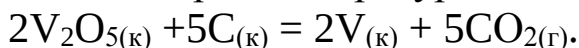
114. Какие из карбонатов: BeCO_3 , MgCO_3 или CaCO_3 можно получить по реакции взаимодействия соответствующих оксидов с CO_2 ? Какая реакция идет более энергично? Ответ дайте, вычислив ΔG реакций. *Ответ: 31,24; - 65,32; - 130,17 кДж.*

115. При какой температуре наступит равновесие системы:



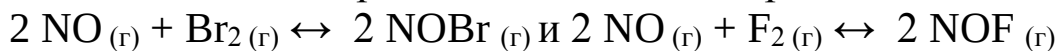
При каких температурах более сильным окислителем будет являться кислород, а при каких – бром? *Ответ: 2155 К.*

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



Как будет влиять повышение температуры до 3000°C на направление реакции? *Ответ: 1384,4 кДж; 11136,45 кДж.*

117. На основании расчета значений ΔG^0 реакций:



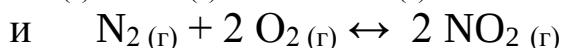
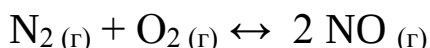
определите, бром или фтор является более сильным окислителем при стандартных условиях и при температуре 850°C.

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°C?

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.*

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Примеры решения задач

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

$2NO_{(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2NO_{2(г)}$, если объем газовой смеси уменьшить в три раза?

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ: $C_{NO}=a$, $C_{O_2}=b$, $C_{NO_2}=c$. Согласно закону действия масс скорости (v) прямой и обратной реакции до изменения объема

$$v_{пр.} = k_{пр.} a^2 b;$$

$$v_{обр.} = k_{обр.} c^2;$$

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза:

$C'_{NO} = 3a$, $C'_{O_2} = 3b$, $C'_{NO_2} = 3c$. При новых концентрациях скорости (v') прямой и обратной реакции:

$$v'_{np.} = k_{np.} (3a)^2 (3b) = 27k_{np.} a^2 b;$$

$$v'_{обр.} = k_{обр.} (3c)^2 = 9k_{обр.} c^2.$$

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

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°C, 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°C, увеличилась по сравнению со скоростью реакции (v_{t_1}), протекающей при температуре 50°C, 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°C?

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 $\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) \rightarrow \text{CS}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г})$ 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:

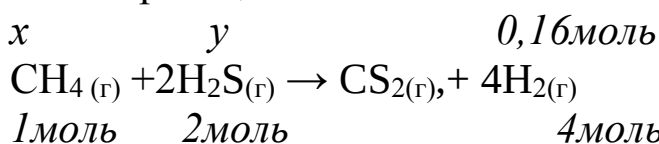
$$v = k \cdot c_{\text{CH}_4} \cdot c_{\text{H}_2\text{S}}^2$$

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

$$x = \frac{1 \cdot 0,16}{4} = 0,04 \text{ моль } \text{CH}_4 \quad \text{и} \quad y = \frac{2 \cdot 0,16}{4} = 0,08 \text{ моль } \text{H}_2\text{S}$$

Поэтому к тому моменту, когда в системе образуется 0,16 моль H_2 , концентрации исходных веществ уменьшатся и составят:

$$c_{\text{CH}_4} = 0,3 - 0,04 = 0,26 \text{ моль/л} \quad \text{и}$$

$$c_{\text{H}_2\text{S}} = 0,5 - 0,08 = 0,42 \text{ моль/л}$$

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

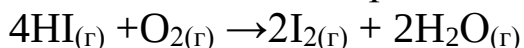
121. При 509°C скорость реакции $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ составила $5,8 \cdot 10^{-4}$

моль/(л·мин). Вычислите концентрацию HI, если концентрации I₂ 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°C?

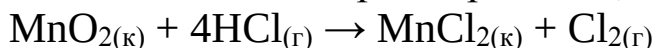
Ответ: 2,5; в 15,625 раз.

123. Начальная концентрация исходных веществ в системе



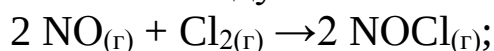
была равна 0,7 и 0,3 моль/л. Как изменится скорость реакции к тому моменту, когда концентрация I₂ станет равна 0,2 моль/л? *Ответ: 44,4 раза*

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°C? *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°C 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°C.*

129. Константа скорости реакции омыления уксусноэтилового эфира: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_{5(\text{р-р})} + \text{KOH}_{(\text{р-р})} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOK}_{(\text{р-р})} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{р-р})}$

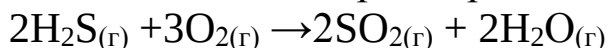
равна 0,1 л/моль·мин. Начальная концентрация уксусноэтилового эфира была равна 0,01 моль/л, а щелочи – 0,05 моль/л. Вычислите начальную скорость реакции и в тот момент, когда концентрация эфира станет равной 0,008 моль/л. *Ответ: $5,0 \cdot 10^{-5}$ и $3,84 \cdot 10^{-5}$ моль/л·мин.*

130. При повышении температуры с 55 до 85°C 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

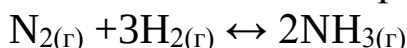


Если: а) уменьшить объем реакционной смеси в 2 раза?

б) увеличить концентрацию сероводорода в 3 раза?

Ответ: 32 раза; 9 раз.

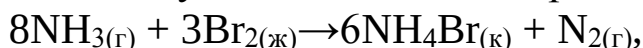
132. Начальные концентрации исходных веществ в системе



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°C скорость гомогенной реакции возросла в 120 раз. Как изменится скорость данной реакции при повышении температуры с 75 до 100°C? *Ответ:* 30,6 раз

134. Как следует изменить объем реакционной смеси системы:

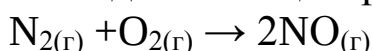


чтобы скорость реакции увеличилась в 25 раз? *Ответ:* 1,5 раз

135. При уменьшении температуры с 80 до 40°C 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.

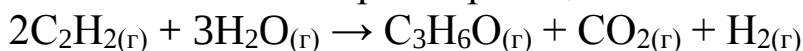
137. Исходные концентрации N_2 и O_2 в системе:



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.

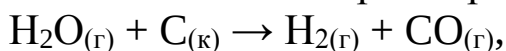
138. Как изменится скорость реакции



при увеличении давления в системе в 4 раза?

Ответ: 1024 раза.

139. Как изменится скорость реакции



если: а) уменьшить объем реакционной смеси в 4 раза?

б) увеличить давление в системе в 5 раз? *Ответ: 4 раза; 5 раз.*

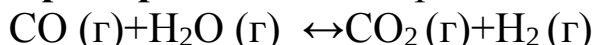
140. Скорость реакции при 25°C равна 0,14 моль/(л·мин), а при 50°C – 0,88 моль/(л·мин). Какова энергия активации данной реакции? Какой будет скорость данной реакции при 40°C?

Ответ: 58,8 кДж/моль; 0,44 моль/л·мин.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Примеры решения задач

Пример 1. Константа равновесия гомогенной системы

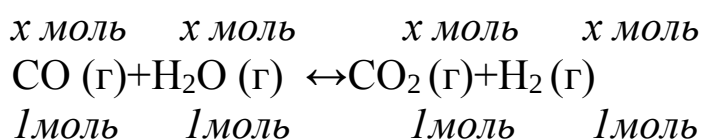


при 850°C равна 1. Вычислите концентрации всех веществ при равновесии, если исходные концентрации: $(C_{\text{CO}})_{\text{исх.}} = 3$ моль/л, $(C_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{исх.}} = 2$ моль/л.

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:

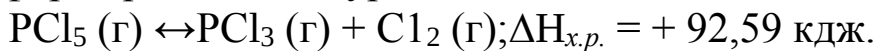
$$1 = \frac{x^2}{(3-x) \cdot (2-x)},$$

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;

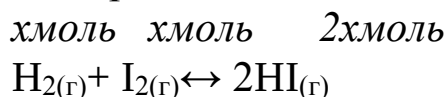
в) смещения равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации PCl_5 так и уменьшением концентрации PCl_3 или Cl_2 .

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



1моль 1моль 2моль

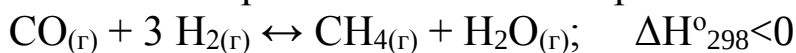
Если убыль HI к моменту достижения нового состояния равновесия принять равной $2x$ моль, то прирост концентраций H_2 и I_2 к этому моменту составит x моль; подставив новые равновесные концентрации в выражение для константы равновесия, получим:

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

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



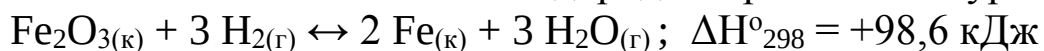
а) при повышении температуры; б) введении катализатора; в) понижении давления? Напишите выражение константы равновесия данной реакции.

142. Исходные концентрации монооксида углерода и водяного пара в системе: $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$

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 $509^\circ C$ константа скорости прямой реакции $H_{2(г)} + I_{2(г)} \leftrightarrow 2HI_{(г)}$ равна 0,16, а обратной - 0,0047. Напишите выражение для константы равновесия и рассчитайте ее значение. *Ответ:* 34.

145. При $494^\circ C$ константа равновесия реакции $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2NO_{2(г)}$ 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: $SO_{3(г)} + C_{(к)} \leftrightarrow SO_{2(г)} + CO_{(г)}$ а) уменьшение общего объема смеси; б) уменьшение концентрации SO_3 ; в) введение катализатора?

147. Исходные концентрации SO_2 и O_2 в системе: $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow$

2SO_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.

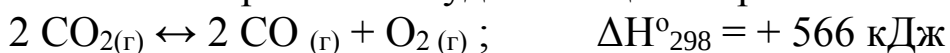
Ответ: 0,112.

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 $2\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_{(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$ 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

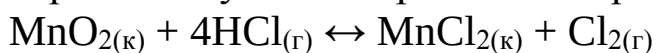


при: а) увеличении давления в системе; б) увеличении концентрации CO ; в) введении катализатора; г) уменьшении температуры? Напишите выражение константы равновесия данной реакции.

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 $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ равны для N_2O_4 0,15 моль/л и для NO_2 0,08 моль/л. Как изменится концентрация NO_2 при понижении концентра-

ции 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 $\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2 \text{CO}_{(\text{г})} + 2 \text{H}_{2(\text{г})}$ $\Delta H^\circ_{298} > 0$;

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°C. 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.

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°C. 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:

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

Пример 2. Навеска вещества массой 12,42 г растворена в воде объемом 500 мл. Давление пара полученного раствора при 25 °C рав-

но 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 25⁰С согласно табл 14

равно 3306 Па;

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

чим:

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

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

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 мо-

лекулы ZnCl_2 .

Контрольные задания

161. Давление пара воды при 10°C 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 $56,6^\circ\text{C}$. 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 $1,86^\circ\text{C}$.

164. В каких объемных отношениях надо взять воду и этиленгликоль, чтобы приготовленный из них антифриз замерзал примерно при -20°C ? *Ответ:* 5 : 3.

165. Какое осмотическое давление имеет 17%-ный водный раствор сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ при 20°C , 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: $100,13^\circ\text{C}$; $100,17^\circ\text{C}$

167. Раствор анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ в диэтиловом эфире при 25°C 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 иода в 100 г этанола кипит при $78,59^\circ\text{C}$? *Ответ:* 2.

169. Давление пара раствора 58 г K_2SO_4 в 300 г воды при 100°C равно $0,9560 \cdot 10^5$ Па. Давление пара чистой воды при 100°C 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 $100,16^\circ\text{C}$. 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:* $-0,26^\circ\text{C}$.

172. В каком количестве воды надо растворить 6,84 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, чтобы давление пара воды, равное при 65°C 250 гПа, снизи-

лось до 248 гПа? *Ответ:* 84,8 г.

173. Найдите относительную молярную массу неэлектролита, если его 10%-ный раствор замерзает при $-1,15^{\circ}\text{C}$. *Ответ:* 180 г/моль.

174. Какое осмотическое давление будет иметь при 29°C 4%-ный водный раствор FeCl_3 , если экспериментально найденная степень диссоциации данной соли равна 58%? *Ответ:* $1,72 \cdot 10^6 \text{ Па}$.

175. Температура кипения раствора, полученного растворением 3,21 г NH_4Cl в 600 мл воды, равна $100,09^{\circ}\text{C}$. 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 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в воде было получено 3 л раствора. Какое осмотическое давление имеет данный раствор при 5°C и до какой температуры его надо нагреть, чтобы повысить осмотическое давление на 25 кПа? *Ответ:* $5,1 \cdot 10^5 \text{ Па}$; 292 К.

179. Найдите молекулярную формулу серы, зная, что температура кипения чистого бензола на $0,081^{\circ}\text{C}$ ниже температуры кипения 0,8%-ного раствора серы в бензоле. *Ответ:* S_8 .

180. Рассчитайте при 25°C давление насыщенного пара гексана над раствором 1,6 г бутанола в 100 мл гексана. *Ответ:* 19571 Па.

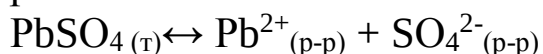
ИОННЫЕ РЕАКЦИИ ОБМЕНА

Примеры решения задач

Пример 1. $\text{PP}(\text{PbSO}_4) = 2,2 \cdot 10^{-8}$. 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:



$x \qquad \qquad x \qquad \qquad x$

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

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

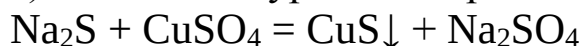
$$s \cdot M = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot 303 \text{ г/моль} = 0,0455 \text{ г/л.}$$

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.

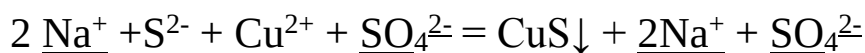
Решение.

Решение задачи разобьем на этапы:

а) составляем уравнение реакции в молекулярной форме:

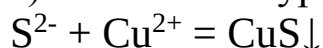


б) составляем уравнение реакции в ионной форме, изобразив формулы растворимых сильных электролитов в виде ионов, на которые они диссоциируют практически полностью, а формулы остальных веществ (например, выпадающих в осадок или слабых электролитов) оставим без изменения:



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

г) записываем уравнение в сокращенной ионной форме:



2. а) составляем уравнение реакции в молекулярной форме:

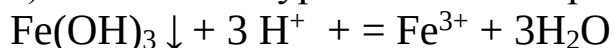


б) составляем уравнение реакции в ионной форме, оставляя в виде молекул труднорастворимый гидроксид железа и воду, являющуюся слабым электролитом:



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

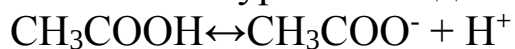
г) записываем уравнение в сокращенной ионной форме:



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.

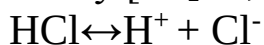
1. Напишем уравнение диссоциации уксусной кислоты:



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 $[H^+] = 0,2$



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

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot 0,2}{0,1}$$

$$[CH_3COO^-] = 9 \cdot 10^{-6}$$

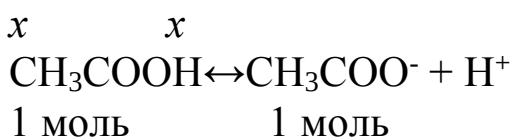
Пример 4. Вычислите pH 1%-ного раствора уксусной кислоты. Плотность раствора принять равной 1.

Решение.

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

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

Напишем уравнение диссоциации уксусной кислоты:



Напишем выражение константы диссоциации уксусной кислоты:

$$K = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

Подставим все значения в выражение константы диссоциации уксусной кислоты:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,17}$$

$$x = [H^+] = 1,7 \cdot 10^{-3}$$

Вычислим значение pH:

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

Контрольные задания

181. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между:

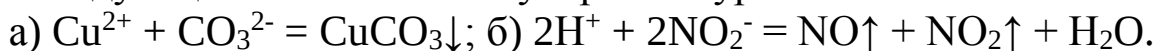
а) $CdCl_2$ и K_2S ; б) $KHSiO_3$ и HCl .

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 выража-

ются следующими ионно-молекулярными уравнениями:



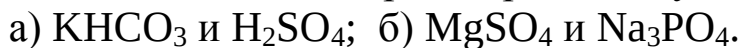
Исходя из значения произведения растворимости PbCO_3 , вычислите массу соли, содержащуюся в 100 мл насыщенного раствора.

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*

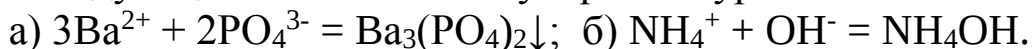
184. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между:



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:



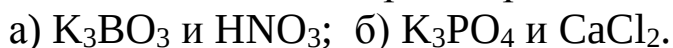
Чему равна растворимость MnS в моль/л и г/моль? Произведение растворимости равно $2,5 \cdot 10^{-10}$. *Ответ: $1,58 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $1,37 \cdot 10^{-3}$ г/л*

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 $2,5 \cdot 10^{-9}$.

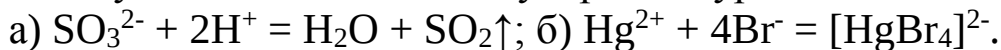
Ответ: $2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

187. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между:



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:



Вычислите рН 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 рН 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*

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Примеры решения задач

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

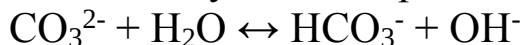
Какое значение рН (>7 , <7 или ≈ 7) имеют растворы этих солей?

Решение.

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

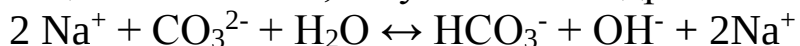
водного раствора =7.

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:

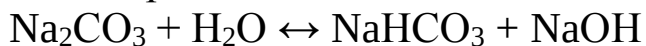


Поскольку при гидролизе в свободном виде образуются ионы гидроксид-иона, водный раствор данной соли имеет щелочную среду ($\text{pH} > 7$).

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:

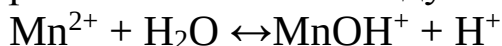


Объединив ионы в молекулы, получим молекулярную форму уравнения гидролиза:



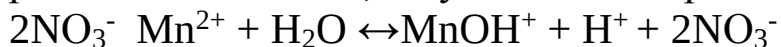
В результате гидролиза образуется кислая соль NaHCO_3 .

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:

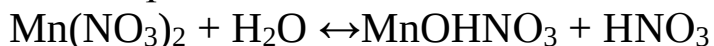


Поскольку при гидролизе в свободном виде образуются ионы водорода, водный раствор данной соли имеет кислую среду ($\text{pH} < 7$).

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:

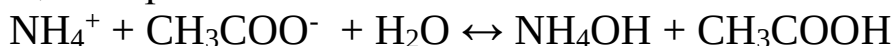


Объединив ионы в молекулы, получим молекулярную форму уравнения гидролиза:



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

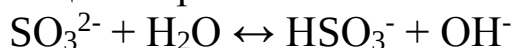
водорода, ни ионы гидроксидов водный раствор данной соли имеет близкую к нейтральной среде ($\text{pH} \approx 7$).

Уравнение гидролиза в молекулярной форме имеет вид:



Пример 2. Чему равна степень гидролиза h и значение pH 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:



$x \quad x$

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:

$$K_{\text{г}} = \frac{C_{\text{HSO}_3^-} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{SO}_3^{2-}}} = \frac{x \cdot x}{C_{\text{соли}}}; \quad \text{отсюда}$$

$$x = C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\text{г}} \cdot C_{\text{соли}}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1} = 1,3 \cdot 10^{-4}$$

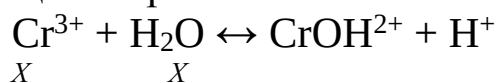
Степень гидролиза h показывает долю прогидролизовавшихся молекул и рассчитывается по формуле:

$$h = \frac{x}{C_{\text{соли}}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-4}}{0,1} = 1,3 \cdot 10^{-3};$$

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

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



$x \quad x$

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

$$K_z = \frac{K_{H_2O}}{K_{3,Cr(OH)_3}} = \frac{10^{-14}}{7,9 \cdot 10^{-11}} = 1,3 \cdot 10^{-4}$$

Вычислим концентрацию ионов водорода, исходя из значения $pH = -\lg C_{H^+}$, отсюда $C_{H^+} = 10^{-pH} = 10^{-3}$. В соответствии с уравнением реакции K_z можно выразить через равновесные концентрации ионов:

$$K_z = \frac{C_{CrOH^{2+}} \cdot C_{H^+}}{C_{соли}} = \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{C_{соли}}, \quad \text{отсюда} \quad C_{соли} = \frac{10^{-6}}{1,3 \cdot 10^{-4}} = 0,77 \cdot 10^{-2}$$

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

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:



$x \quad x$

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_g рассчитывается по формуле: $K_z = \frac{K_{H_2O}}{K_{2,H_2S}}$, 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 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, MoSO_4 , LiNO_3 . Какое значение pH ($\text{pH} \geq 7$, $\text{pH} \leq 7$) 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 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 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 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, 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 гидролизуеться 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 гидролизуеться необратимо до конца. Выразите этот процесс мо-

лекулярным 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,*

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 гидролизуеться 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*

ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Введение

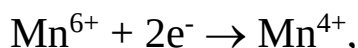
Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) имеют большое значение в теории и практике. С ними связаны процессы: дыхание, обмен веществ, фотосинтез, гниение, горение, электролиз, коррозия металлов и др.

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.

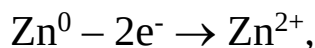
Повышение или понижение степени окисления атомов отражается в электронных уравнениях.

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 O^{+2}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 погруппа): 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:

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

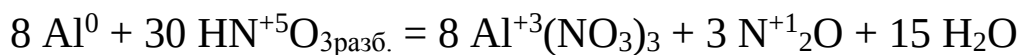
Находим $x = +5$. Ответ: степень окисления азота равна +5.

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.

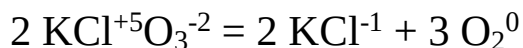
Основные типы окислительно-восстановительных реакций (ОВР)

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



Al – восстановитель, HNO₃ – 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 KClO₃.

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.

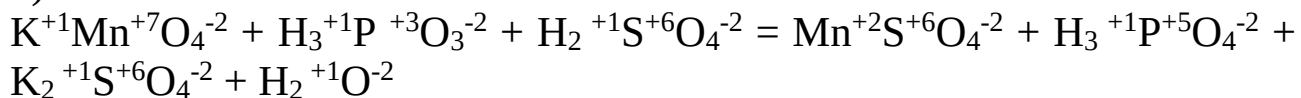
Все химические реакции протекают в соответствии с законом сохранения массы и энергии. В ходе окислительно-восстановительных реакций число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем (закон сохранения зарядности). Полные уравнения окислительно-восстановительных 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:

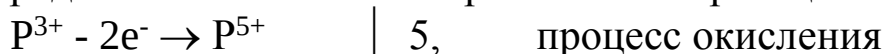


1). Расставляем степени окисления атомов.



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 электро-

нов - 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 .

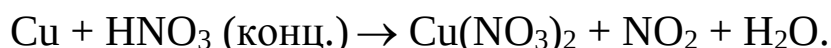
Молекулярное уравнение реакции будет иметь вид:



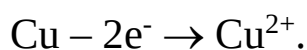
6). Проводим проверку по количеству атомов кислорода. Вступило в реакцию 35 атомов кислорода. В продуктах реакции атомов кислорода 35. Следовательно, реакция записана, коэффициенты расставлены правильно.

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.

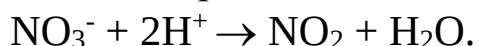
Пример. Используя метод электронно-ионного баланса, расставим коэффициенты в уравнении реакции:



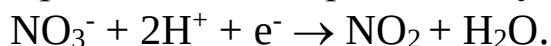
Решение. Уравнение первой полуреакции – окисление восстановителя:



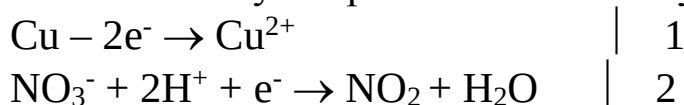
Уравнение второй полуреакции – восстановление окислителя – составили так: ион NO_3^- превращается в NO_2 , то есть один атом кислорода в кислой среде связывается с ионами водорода с образованием воды:

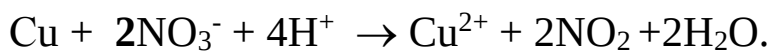


Уравняв число зарядов, получим:



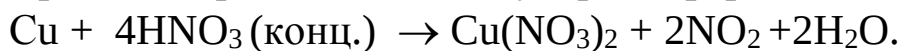
Составляем суммарное ионно-молекулярное уравнение:





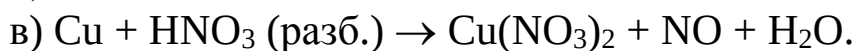
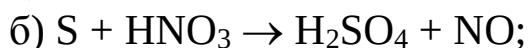
Правильность составленного уравнения проверяется по балансу числа атомов и зарядов в левой и правой частях уравнения.

Уравнение реакции в молекулярной форме имеет вид:



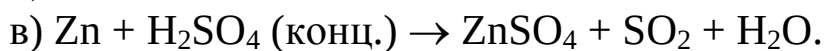
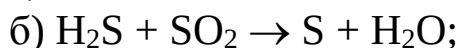
Контрольные задания

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

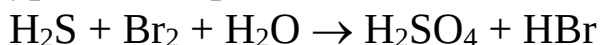


С помощью метода электронного баланса расставьте коэффициенты в этих уравнениях.

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

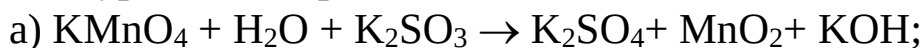


223. Определите степени окисления всех компонентов, входящих в состав следующих соединений: H_2S , S , SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 . Какие из веществ являются только окислителями, только восстановителями, и окислителями и восстановителями? Расставьте коэффициенты в уравнении реакции:

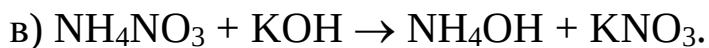
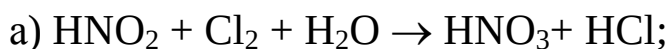


Укажите окислитель и восстановитель.

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



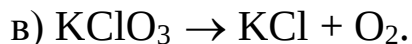
225. Укажите реакции, в которых азот окисляется, восстанавливается, не изменяет степени окисления.



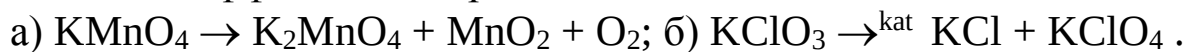
Составьте уравнения электронного баланса, расставьте коэффициенты.

226. Какие из приведенных реакций являются внутримолекулярны-

ми? 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: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.

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

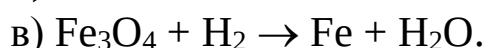
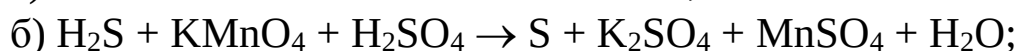
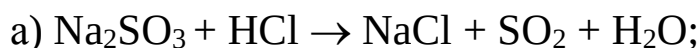


230. Определите, к какому виду ОВР относятся следующие реакции:



С помощью метода электронного баланса расставьте коэффициенты в этих уравнениях.

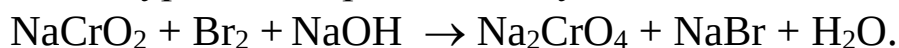
231. Определите, к какому типу ОВР относятся процессы, протекающие по схемам:



Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Укажите окислитель, восстановитель.

232. Составьте электронные уравнения, укажите, какой процесс – окисление или восстановление – происходит при следующих превращениях: а) $\text{S}^{-2} \rightarrow \text{S}^{+4}$; б) $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{+2}$; в) $\text{N}^{-3} \rightarrow \text{N}^{+5}$.

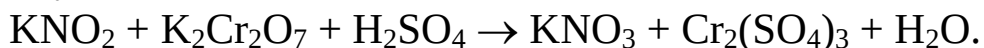
Используя метод электронно-ионного баланса, расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



Укажите окислитель, восстановитель.

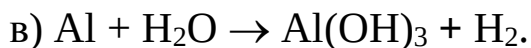
233. Исходя из степени окисления хрома, укажите, какие из соединений проявляют только окислительные свойства: Cr , Cr_2O_3 , CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Почему? Расставьте коэффициенты в уравнении реакции,

идущей по схеме:



Укажите окислитель и восстановитель.

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



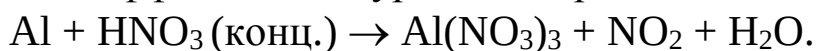
К какому виду ОВР относятся эти реакции? Расставьте коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель.

235. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс – окисление или восстановление – происходит при следующих превращениях: а) $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^{+7}$; б) $\text{Mn}^{+6} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$; в) $\text{K}^0 \rightarrow \text{K}^{+1}$.

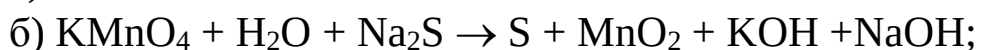
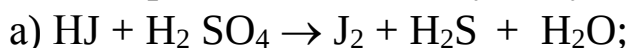
На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



236. Какие соединения и простые вещества могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства: H_2O_2 , H_2S , S , Cl_2 , KNO_3 ? Почему? С помощью метода электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении реакции:

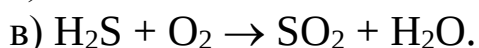


237. Определите, к какому виду ОВР относятся следующие реакции:



С помощью метода электронного баланса подберите коэффициенты в этих уравнениях.

238. Реакции выражаются схемами:

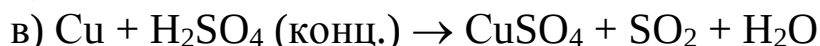
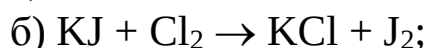
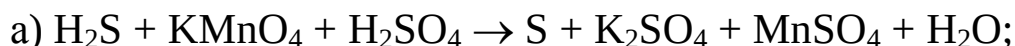


Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты. Укажите окислитель, восстановитель.

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. $\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$

240. Определите, к какому типу ОВР относятся процессы, протекаю-

щие по схемам:



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

V. ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 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
$\text{Ag}_{(\text{к})}$	0,0	42,7	0,0
$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})}$	-1676,0	51,0	-1582,0
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{к})}$	-3441,8	239,2	-3101
$\text{AgNO}_{3(\text{к})}$	-124,5	140,9	-33,6
$\text{C}_{\text{графит}}$	0,0	5,74	0,0
$\text{COCl}_{2(\text{г})}$	-220,3	283,9	-266,9
$\text{CS}_{2(\text{ж})}$	89,12		151,9
$\text{C}_3\text{H}_{8(\text{г})}$	-104,0	269,9	-23,49
$\text{CH}_{4(\text{г})}$	-74,86	186,19	-50,79
$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})}$	226,8	200,8	209,2
$\text{C}_6\text{H}_{6(\text{ж})}$	49,0	124,5	172,8
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{к})}(\text{глюкоза})$	-1273,0	-	-919,5
$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$	52,3	219,4	68,1
$\text{CO}_{(\text{г})}$	-110,5	197,54	-137,1
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	-393,5	213,7	-394,4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$	-277,6	160,7	-174,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}$	-235,3	282,1	-167,9
$\text{C}_7\text{H}_{8(\text{ж})}$	50,0	122,0	320,6
$\text{CaCO}_{3(\text{к})}$	-1207,1	92,9	-1128,8
$\text{CaS}_{2(\text{к})}$	-62,8	70,2	-67,8
$\text{CaO}_{(\text{к})}$	-635,5	39,7	-604,2
$\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{к})}$	-986,6	83,4	-898,5
$\text{CaSO}_{4(\text{к})}$	-1431,2	106,6	-1323,9
$\text{Cl}_{2(\text{г})}$	0,0	222,9	0,0
$\text{Fe}_{(\text{к})}$	0,0	27,5	0,0
$\text{FeO}_{(\text{к})}$	-264,8	60,8	-244,3
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})}$	-822,2	87,4	-740,3
$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{к})}$	-1117,3	146,2	-1014,2
H_2	0,0	130,52	0,0
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-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

Таблица 2

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Название	Химическая формула	Константа диссоциации		
		K ₁	K ₂	K ₃
Азотистая кислота	HNO ₂	5,1·10 ⁻⁴		
Борная	H ₃ BO ₄	5,6·10 ⁻¹⁰		
Кремниевая	H ₂ SiO ₃	1,3·10 ⁻¹¹		
Муравьиная	HCOOH	1,8·10 ⁻⁴		
Мышьяковая	H ₃ AsO ₄	6,0·10 ⁻³	1·10 ⁻⁷	3,0·10 ⁻¹²
Плавиковая	HF	6,8·10 ⁻⁴		
Сероводородная	H ₂ S	1·10 ⁻⁷	1·10 ⁻¹⁴	
Синильная	HCN	6,2·10 ⁻¹⁰		
Угольная	H ₂ CO ₃	4,5·10 ⁻⁷	4,8·10 ⁻¹¹	
Уксусная	CH ₃ COOH	1,8·10 ⁻⁵		
Фосфорная	H ₃ PO ₄	7,6·10 ⁻³	6,2·10 ⁻⁸	4,2·10 ⁻¹³
Хромовая	H ₂ CrO ₄	1,1·10 ⁻¹	3,2·10 ⁻⁷	
Гидроксид аммония	NH ₄ OH	1,8·10 ⁻⁵		

Таблица 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.

Таблица 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

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
Br ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	M	P	P	M	-	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
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
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
OH ⁻	P	P	P	H	-	H	M	M	P	H	-	H	H	H	H	H	H	H	H

Таблица 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
<i>Li</i>	0,98	1,14	<i>F</i>	3,68	1,65
<i>Na</i>	0,85	0,75	<i>Cl</i>	3,13	2,52
<i>K</i>	0,81	0,53	<i>Br</i>	2,99	2,00
<i>Rb</i>	0,77	0,51	<i>I</i>	2,74	1,57
<i>Cs</i>	0,65	0,46	<i>At</i>	2,4	1,23

VI. ТАБЛИЦА ВАРИАНТОВ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

Номер варианта	Номера задач, относящихся к данному заданию
01	1,21,41,61,81, 101,121,141, 161, 181,240
02	2, 22, 42, 62, 82, 102, 122,142, 162,182,239
03	3, 23, 43, 63, 83, 103, 123, 143, 163, 183,238
04	4, 24, 44, 64, 84, 104, 124, 144, 164, 184,237

05		5, 25, 45, 65, 85, 105, 125, 145, 165,185,236
06		6, 26, 46, 66, 86, 106, 126, 146,166,186,235
07		7, 27, 47, 67, 87, 107, 127, 147, 167,187,234
08		8, 28, 48, 68, 88, 108, 128, 148, 168,188,233
09		9, 29, 49, 69, 89, 109, 129, 149, 169,189,232
10		10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150, 170, 190,231
11		11, 31, 51, 71, 91, 101, 131, 151, 171, 191,230
12		12, 32, 52, 72, 92, 112, 132, 152, 172, 192,229
13		13, 33, 53, 73, 93, 113, 133, 153, 173, 193,228
14		14, 34, 54, 74, 94, 114, 134, 154, 174, 194,227
15		15, 35, 55, 75, 95, 115, 135, 155, 175, 195,226
16		16, 36, 56, 76, 96, 116, 136, 156, 176, 196,225
17		17, 37, 57, 77, 97, 117, 137, 157, 177, 197,224
18		18, 38, 58, 78, 98, 118, 138, 158, 178, 198,223
19		19, 39, 59, 79, 99, 119, 139, 159, 179, 199,222
20		20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200,221
21		1, 22, 43, 64, 85, 106, 127, 148, 169, 190,220
22		2, 23, 44, 65, 86, 107, 128, 149, 170, 191,219
23		3, 24, 45, 66, 87, 108, 129, 150, 171, 192,218
24		4, 25, 46, 67, 88, 109, 130, 151, 172, 193,217
25		5, 26, 47, 68, 89, 110, 131, 152, 173, 194,216
26		6, 27, 48, 69, 90, 111, 132, 153, 174, 195,215
27		7, 28, 49, 70, 91, 112, 133, 154, 175, 196,214
28		8, 29, 50, 71, 92, 113, 134, 155, 176, 197,213
29		9, 30, 51, 72, 93, 114, 135, 156, 177, 198,212
30		10, 31, 52, 73, 94, 115, 136, 157, 178, 199,211
31		11, 32, 53, 74, 95, 116, 137, 158, 179, 200,210
32		12, 33, 54, 75, 96, 117, 138, 159, 180, 181,209
33		13, 34, 55, 76, 97, 118, 139, 160, 161, 182,208
34		14, 35, 56, 77, 98, 119, 140, 141, 162, 183,207
35		15, 36, 57, 78, 99, 120, 121, 142, 163, 184,206
36		16, 37, 58, 79, 100, 101, 122, 143, 164, 185,205
37		17, 38, 59, 80, 81, 102, 123, 144, 165, 186,204
38		18, 39, 60, 65, 86, 107, 128, 145, 166, 187,203
39		19, 40, 44, 66, 87, 108, 129, 146, 167, 188,202
40		20, 23, 45, 67, 88, 109, 130, 147, 168, 189,201
41		2, 24, 46, 68, 89, 110, 131, 148, 170, 190,200
42		3, 25, 47, 69, 90, 111, 132, 149, 171, 191,240
43		4, 26, 48, 70, 91, 112, 133, 150, 172, 192,239
44		5, 27, 49, 71, 92, 113, 134. 151, 173, 193,238
45		6, 28, 50, 72, 93, 1 14, 135, 152, 174, 194,237
46		7, 29, 51, 73, 94, 115, 136, 153, 175, 195,236

47		8, 30, 52, 74, 95, 116, 137, 154, 176, 196,235
48		9, 31, 53, 75, 96, 117, 138, 155, 177, 197,234
49		10, 32, 54, 76, 97, 118, 139, 156, 178, 198,233
50		11, 33, 56, 77, 98, 119, 140, 157, 179, 199,232
51		12, 34, 56, 78, 99, 120, 122, 158, 180, 200,231
52		13, 35, 57, 79, 100, 103, 121, 159, 169, 182,230
53		14, 36, 58, 80, 85, 104, 123, 160, 161, 183,229
54		15, 37, 59, 61, 84, 105, 124, 141, 162, 184,228
55		16, 38, 60, 62, 83, 106, 125, 143, 163, 185,227
56		17, 33, 41, 63, 82, 101, 126, 142, 164, 186,226
57		18, 40, 42, 61, 81, 102, 127, 144, 165, 187,225
58		19, 21, 43, 62, 87, 103, 128, 145, 166, 188,224
59		20, 22, 41, 63, 88, 104, 129, 146, 167, 189,223
60		1, 24, 42, 64, 89, 105, 130, 147, 168, 190,222
61		3, 25, 43, 65, 90, 106, 131, 148, 169, 191,221
62		4, 26, 44, 66, 91, 107, 132, 149, 170, 192,220
63		5, 27, 45, 67, 92, 108, 133, 150, 171, 193,219
64		6, 28, 46, 68, 93, 109, 134, 151, 172, 194,218
65		7, 29, 47, 69, 94, 110, 135, 152, 173, 195,217
66		8, 30, 48, 70, 95, 111,136, 153,174, 196,218
67		9, 31, 49, 71, 96, 112, 137, 154, 175, 197,217
68		10, 32, 50, 72, 97, 113, 138, 155, 176, 198,216
69		11, 33, 51, 73, 98, 114, 139, 156, 177, 199,215
70		12, 34, 52, 74, 99, 1 15, 140, 157, 178, 200,214
71		13, 35, 53, 75, 100, 116, 121, 158, 178, 181,213
72		14, 36, 54, 76, 86, 1 17, 122, 159, 180, 182,212
73		15, 37, 55, 77, 85, 118, 123, 160, 162, 183,211
74		16, 38, 56, 78, 84, 1 19, 124, 142, 161, 184,210
75		17, 39, 57, 79, 83, 120, 125, 141, 163, 185,209
76		18, 40, 58, 80, 82, 101, 126, 143, 164, 186,208
77		19, 23, 59, 61, 81, 102, 127, 144, 165, 187,207
78		20, 21, 60, 62, 100, 103, 128, 145, 166, 188,206
79		4, 22, 51, 63, 99, 104, 129, 146, 167, 189,204
80		5, 23, 52, 64, 98, 105, 130, 147, 168, 190,205
81		6, 24, 53, 65, 97, 106, 131, 148, 169, 191,204
82		7, 25, 54, 66, 96, 107, 132, 149, 170, 192,203
83		8, 26, 55, 67, 95, 108, 133, 150, 171, 193,202
84		9, 27, 56, 68, 94, 109, 134, 151, 172, 194,201
85		10, 28, 57, 69, 93, 110, 135, 152, 173, 195,200
86		11, 29, 58, 70, 92, 111, 136, 153, 174, 196,226
87		12, 30, 59, 71, 91, 112, 137, 154, 175, 197,227
88		13 ,31, 60, 72 ,90, 113, 138, 155, 176, 198,228

89		14, 32, 41, 73, 89, 114, 139, 156, 177, 199,229
90		15, 33, 42, 74, 88, 115, 140, 157, 178, 200,230
91		16, 34, 43, 75, 87, 116, 131, 158, 179, 181,231
92		17, 35, 44, 76, 86, 117, 132, 159, 180, 182,232
93		18, 36, 45, 77, 85, 118, 133, 160, 161, 183,233
95		19, 37, 46, 78, 84, 119, 134, 141, 162, 184,234
95		20, 38, 47, 79, 83, 120, 135, 142, 163, 185,235
96		1, 39, 48, 80, 82, 110, 136, 143, 164, 186,236
97		2, 40, 49, 61, 81, 111, 137, 144, 165, 187,237
98		3, 24, 50, 62, 100, 112, 138, 145, 166, 188,238
99		4, 25, 51, 63, 99, 113, 139, 146, 167, 189,239
00		5, 26, 52, 64, 98, 114, 140, 147, 168, 190,240

VII. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия, М.: Высшая школа, 2006.
2. Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия, М.: Дрофа, 2006.
3. Спицын В.И., Мартыненко. Неорганическая химия. М.: Изд-во МГУ. 1, 2 тт.
4. Практикум по неорганической химии. Под ред. В.И. Спицына. М. Изд-во МГУ.
5. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа.
6. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.:Химия. 1-3 тт.
7. Коровин Н.В. Учебник для технич. направл. и спец. вузов – 6-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2005. – 557 с.
8. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов – изд. 30-е, испр./Под ред. А.И. Ермакова – М.: Интеграл – Пресс, 2004. – 728 с.
9. 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, 2001. – 240 с.
10. Смирнова Г.И., Евстропьева Г.И. Основы классификации и номенклатуры неорганических веществ: Метод. указания / Составители: Смирнова Е.Н., Евстропьева Г.И Нараев В.Н., - СПб: СПбГТИ(ТУ). 2004.-40с.

Подписано в печать 21.09.2015 г. Формат 60х90/16
У.п.л. 3.01. Бумага офисная. Печать-ризография.
Тираж 100 экз.

Издательство Чеченского государственного университета
Адрес: 364037 ЧР, г. Грозный,
ул. Киевская, 33.

