

А.Н.Богатиков, В.А.Красицкий, К.Н.Лапко,
А.А.Рагойша, И.Е.Шиманович

Сборник задач, вопросов и упражнений по общей неорганической химии.

Учебное пособие

Сборник задач, вопросов и упражнений по общей неорганической химии [Электронный ресурс]: Учебное пособие / А.Н.Богатиков, В.А.Красицкий, К.Н.Лапко, А.А.Рагойша, И.Е.Шиманович. — Электрон. текст. дан. (1,2 Мб). — Мн.: Научно-методический центр “Электронная книга БГУ”, 2003. — Режим доступа: <http://anubis.bsu.by/publications/elresources/Chemistry/bogatikov.pdf> . — Электрон. версия печ. публикации, 2002. — PDF формат, версия 1.4 . — Систем. требования: Adobe Acrobat 5.0 и выше.

МИНСК

«Электронная книга БГУ»

2003

© А.Н.Богатиков, В.А.Красицкий,
К.Н.Лапко, А.А.Рагойша,
И.Е.Шиманович, 2003.

© Научно-методический центр
«Электронная книга БГУ», 2003

www.elbook.bsu.by
elbook@bsu.by

УДК 546(076.1)+541(076.1)
ББК 24.1я73
Б73

А в т о р ы:
**А. Н. Богатиков, В. А. Красицкий, К. Н. Лапко,
А. А. Рагойша, И. Е. Шиманович**

Р е ц е н з е н т ы:
кафедра химии Белорусского государственного
педагогического университета им. М. Танка
(зав. кафедрой доцент *Ф. Ф. Лахвич*);
кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии
Белорусского государственного медицинского университета
С. В. Ткачев

Богатиков А. Н.
Б73 Сборник задач, вопросов и упражнений по общей неорганической химии: Учеб. пособие / А. Н. Богатиков, В. А. Красицкий, К. Н. Лапко и др. – Мн.: БГУ, 2002. – 149 с.
ISBN 985-445-803-2.

Учебное пособие составлено в соответствии с программой курса общей и неорганической химии для студентов факультета фундаментальной и нетрадиционной медицины и биологического факультета. Пособие включает вопросы для самостоятельной работы студентов, упражнения и задачи по двадцать одной теме

**УДК 546(076.1)+541(076.1)
ББК 24.1я73**

ISBN 985-445-803-2

© Коллектив авторов, 2002
© БГУ, 2002

І. ОБЩАЯ ХИМИЯ

Г Л А В А І

АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

К важнейшим понятиям химии относятся химический элемент, атом, молекула, ион, вещество, химическое количество вещества, моль.

Химический элемент – *определенный вид атомов, характеризующийся одинаковым зарядом атомных ядер.* Например, все существующие во Вселенной атомы с зарядом ядра +1 образуют химический элемент водород (H), все атомы с зарядом ядра +92 – элемент уран (U). В настоящее время известно 118 химических элементов

Атом – *электронейтральная химически неделимая частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.* Атомы соединяются друг с другом химической связью, образуя молекулы или кристаллы веществ. Размеры и массы атомов чрезвычайно малы. Например, массы атомов углерода и кислорода равны соответственно $1,995 \cdot 10^{-26}$ кг и $2,658 \cdot 10^{-26}$ кг. В химии наряду с абсолютными значениями масс атомов широко используются и значения относительных атомных масс. Они обозначаются A_r (r – первая буква слова «relative», что значит «относительный»).

Относительная атомная масса A_r – *физическая величина, равная отношению средней массы атомов данного элемента к 1/12 части массы нуклида ^{12}C .*

Если масса атома ^{12}C равна $1,995 \cdot 10^{-26}$ кг, то

$$\frac{m_a(^{12}\text{C})}{12} = \frac{1,995 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{12} = 1,663 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

Эту величину называют атомной единицей массы и обозначают символом «u» (от английского «unit», что значит «единица»). Таким образом

$$1u = 1,663 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

Например, относительная атомная масса кислорода равна

$$A_r(\text{O}) = \frac{m_a(\text{O})}{1u} = \frac{2,658 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,663 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 16.$$

Молекула – мельчайшая, способная к самостоятельному существованию частица, сохраняющая все химические свойства данного вещества. Молекулы могут состоять как из атомов одного элемента, так и из атомов разных элементов. Молекулы являются носителями состава и химических свойств образованных ими веществ. Размеры и массы молекул также чрезвычайно малы. Например, масса одной молекулы воды равна $2,99 \cdot 10^{-26}$ кг. При проведении расчетов в химии также используются относительные молекулярные массы, обозначаемые символом M_r .

Относительная молекулярная масса M_r – физическая величина, равная отношению средней массы молекулы вещества к $1/12$ части массы нуклида ^{12}C .

Например, относительная молекулярная масса воды равна

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_{\text{молекулы}} \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ u}} = \frac{2,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,663 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 18.$$

Значение M_r вещества всегда равно сумме значений A_r образующих его элементов с учетом числа их атомов в молекуле.

Ион – одно-, или многоатомная частица, обладающая электрическим зарядом.

Одноатомные ионы: Ca^{2+} , Cl^- , Na^+ , S^{2-} ;

многоатомные ионы: NH_4^+ , SO_4^{2-} , CH_3COO^- .

Ионы соединяются в соответствии с их зарядами, образуя молекулы или кристаллы.

Вещество – устойчивая система частиц (атомов, ионов или молекул), обладающая определенными физическими и химическими свойствами.

В настоящее время известно около 23 миллионов веществ. Все они делятся на 2 группы – вещества молекулярного и немолекулярного строения.

К веществам молекулярного строения относятся вещества, состоящие из молекул. Как правило, эти вещества обладают низкими температурами плавления (газы, жидкости и легкоплавкие твердые вещества). Химические формулы таких веществ называются *молекулярными*.

К веществам немолекулярного строения относятся вещества, в узлах кристаллических решеток которых находятся атомы или ионы. Эти вещества, как правило, обладают высокими температурами плавления и при комнатной температуре всегда находятся в твердом агрегатном состоянии. К таким веществам совершенно неприменимо по-

нятие «молекула». Вместо него используется понятие «формульная единица вещества». Химические формулы веществ немолекулярного строения являются простейшими, или *эмпирическими*, формулами.

Формульная единица (ФЕ) сложного вещества немолекулярного строения – условная (не способная к самостоятельному существованию) группа атомов или ионов, состав которой соответствует эмпирической формуле данного вещества.

Если вещество немолекулярного строения состоит из атомов нескольких элементов, например SiO_2 , его формульной единицей является условная частица, состоящая из 1-го атома Si и 2-х атомов O. Она является условной потому, что в кристалле оксида кремния (IV) нет отдельных молекул SiO_2 , он состоит из множества атомов кремния и кислорода. Но весь кристалл можно условно разделить на группы атомов, в каждой из которых будет один атом Si и два атома O. Таким образом, формульная единица оксида кремния (IV) – условная, реально не существующая частица « SiO_2 ».

Если вещество немолекулярного строения образует ионную кристаллическую решетку, например NaCl , его формульной единицей будет условная частица, состоящая из одного иона Na^+ и одного иона Cl^- . Она является условной потому, что в кристалле хлорида натрия нет молекул NaCl , т. к. он состоит из ионов. Но весь этот кристалл можно условно разделить на группы ионов, в каждой из которых будет 1 ион Na^+ и 1 ион Cl^- . Следовательно, формульной единицей хлорида натрия является условная частица, состоящая из 2-х ионов.

К сложным веществам немолекулярного строения *нельзя* применять понятие «относительная молекулярная масса». Поскольку структурными единицами таких веществ являются не молекулы, а условные формульные единицы, к ним применим термин «относительная формульная масса». Она обозначается $M_{\text{f,r}}(X)$.

Относительная формульная масса $M_{\text{f,r}}(X)$ – величина, равная отношению массы одной формульной единицы вещества X к $1/12$ части массы нуклида ^{12}C .

Значение $M_{\text{f,r}}$ равно сумме значений A_r элементов с учетом числа их атомов в формульной единице.

Важнейшими количественными характеристиками любого вещества являются его химическое количество, масса и объем.

Химическое количество вещества – физическая величина, пропорциональная числу структурных единиц (атомов, молекул или ФЕ), содержащихся в данной порции вещества. Химическое количество

вещества обозначается символом «**n**». Единицей химического количества вещества является моль.

Моль – такое химическое количество вещества, в котором содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ его структурных единиц, т. е. столько, сколько содержится атомов в углероде ^{12}C массой 0,012 кг.

Число $6,02 \cdot 10^{23}$ называется *постоянной Авогадро* и обозначается символом N_A :

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Масса вещества, взятого в количестве 1 моль, называется молярной массой данного вещества. Она обозначается символом **M** и выражается в кг/моль или г/моль.

Масса вещества численно равна произведению его химического количества и молярной массы:

$$m(X) = n(X) \cdot M(X)$$

Объем газообразного вещества, взятого в количестве 1 моль, называется молярным объемом вещества. Он обозначается символом V_m и выражается в $\text{м}^3/\text{моль}$ или $\text{дм}^3/\text{моль}$.

Объем газа при данном давлении и температуре численно равен произведению его химического количества и молярного объема, измеренного при тех же условиях:

$$V(X) = n(X) \cdot V_m(X)$$

Таким образом, химическое количество вещества, число его структурных единиц, масса и объем (для газов) связаны между собой соотношением:

$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)} = \frac{V(X)}{V_m(X)} = \frac{N(X)}{N_A}.$$

К важнейшим законам химии относятся закон сохранения массы вещества, закон постоянства состава вещества, закон химических эквивалентов и законы газового состояния.

Закон сохранения массы вещества

Масса веществ, вступивших в химическую реакцию, численно равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.

С точки зрения атомно-молекулярного учения в ходе реакции происходит лишь перераспределение атомов, но не изменяется их общее количество. Поэтому общая масса всех атомов также не изменяется. Этот закон лежит в основе расчетов по уравнениям реакций.

Закон постоянства состава вещества

Любое сложное вещество молекулярного строения независимо от способов его получения имеет постоянный качественный и количественный состав.

С точки зрения атомно-молекулярного учения в процессе образования молекулы обычно участвует небольшое число атомов, которые соединяются всегда в строго определенном количественном соотношении. Поэтому количественный состав образующихся молекул, а следовательно, и состав образующихся веществ молекулярного строения оказывается постоянным. В процессах же образования кристаллов немолекулярного (атомного или ионного) строения участвует очень большое число частиц, которые соединяются не всегда в строго определенном количественном соотношении. Поэтому количественный состав образующихся атомных или ионных кристаллов может быть переменным в зависимости от способов их получения. Количественный состав сложных веществ удобно выражать через массовые доли элементов.

Массовая доля элемента в веществе – число, показывающее, какую часть от общей массы вещества составляет масса атомов данного элемента. Массовая доля обозначается символом «w» и выражается либо в долях единицы, либо в процентах (например 0,35, или 35 %). Массовые доли элементов *A* и *B* в сложном веществе A_xB_y рассчитываются по формулам:

$$w(A) = \frac{x \cdot A_r(A)}{M_r(A_xB_y)}; \quad w(B) = \frac{y \cdot A_r(B)}{M_r(A_xB_y)}.$$

При этом сумма значений массовых долей элементов, входящих в состав вещества, всегда равна 1, или 100 %.

Пример 1. Вычислить значения массовых долей элементов в азотистой кислоте.

Решение:

1) Рассчитаем значение M_r кислоты:

$$M_r(\text{HNO}_2) = A_r(\text{H}) + A_r(\text{N}) + 2A_r(\text{O}) = 1 + 14 + 32 = 47.$$

2) Рассчитаем значения массовых долей элементов:

$$w(\text{H}) = \frac{1 \cdot A_r(\text{H})}{M_r(\text{HNO}_2)} = \frac{1}{47} = 0,021 = 2,1 \%;$$

$$w(\text{N}) = \frac{1 \cdot A_r(\text{N})}{M_r(\text{HNO}_2)} = \frac{14}{47} = 0,298 = 29,8 \%;$$

$$w(\text{O}) = 100 \% - 2,1 \% - 29,8 \% = 68,1 \%.$$

Пример 2. Определить простейшую формулу одного из оксидов азота, в котором массовая доля кислорода равна 63,15 %.

Решение:

1) Пусть масса оксида N_xO_y равна 100 г. Рассчитаем массы атомов азота и кислорода в оксиде:

$$\text{а) } m(O) = m(N_xO_y) \cdot w(O) = 100 \text{ г} \cdot 0,6315 = 63,15 \text{ г};$$

$$\text{б) } m(N) = m(N_xO_y) - m(O) = 100 \text{ г} - 63,15 \text{ г} = 36,85 \text{ г}.$$

2) Найдем химические количества атомов азота и кислорода:

$$\text{а) } n(N) = \frac{m(N)}{M(N)} = \frac{36,85 \text{ г}}{14 \text{ г/моль}} = 2,632 \text{ моль};$$

$$\text{б) } n(O) = \frac{m(O)}{M(O)} = \frac{63,15 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 3,947 \text{ моль}.$$

3) Найдем молярное соотношение азота и кислорода в оксиде:

$$n(N) : n(O) = 2,632 \text{ моль} : 3,947 \text{ моль} = 2 \text{ моль} : 3 \text{ моль}.$$

Следовательно, искомая формула оксида – N_2O_3 .

Пример 3. Неизвестное вещество массой 6 г сожгли в избытке кислорода и получили углекислый газ массой 8,8 г и воду массой 3,6 г. Определить молекулярную формулу сгоревшего вещества, если относительная плотность его паров по воздуху равна 3,103.

Решение:

Поскольку в результате сгорания вещества образовались углекислый газ и вода, делаем вывод, что в его состав входят углерод, водород и, возможно, кислород.

1) Рассчитаем массу углерода в образовавшемся CO_2 :

$$M(CO_2) = 12 \text{ г/моль} + 2 \cdot 16 \text{ г/моль} = 44 \text{ г/моль};$$

$$44 \text{ г } (CO_2) \quad \text{содержат} \quad 12 \text{ г } (C)$$

$$8,8 \text{ г } (CO_2) \quad \text{"-"} \quad x \text{ г } (C); \quad x = 2,4 \text{ г } (C).$$

2) Рассчитаем массу водорода в образовавшейся воде:

$$M(H_2O) = 1 \cdot 2 \text{ г/моль} + 16 \text{ г/моль} = 18 \text{ г/моль};$$

$$18 \text{ г } (H_2O) \quad \text{содержат} \quad 2 \text{ г } (H)$$

$$3,6 \text{ г } (H_2O) \quad \text{"-"} \quad y \text{ г } (H); \quad y = 0,4 \text{ г } (H).$$

3) Найдем сумму масс углерода и водорода, входивших в состав исходного вещества:

$$m(C) + m(H) = 2,8 \text{ г}$$

4) Поскольку сумма масс С и Н (2,8 г) меньше массы сгоревшего вещества (6 г), делаем вывод, что в его состав входил также и кислород, масса которого равна $m(O) = 6 - 2,8 = 3,2 \text{ г}$.

5) Определим простейшее молярное соотношение С, Н и О в исходном веществе, т. е. его простейшую формулу:

$$\begin{aligned} n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) &= \frac{m(\text{C})}{M(\text{C})} : \frac{m(\text{H})}{M(\text{H})} : \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = \\ &= \frac{2,4 \text{ г}}{12 \text{ г/моль}} : \frac{0,4 \text{ г}}{1 \text{ г/моль}} : \frac{3,2 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 1 : 2 : 1. \end{aligned}$$

Таким образом, простейшая (эмпирическая) формула вещества – CH_2O .

Следует отметить, что простейшая формула вещества отображает лишь простейшее (наименьшее) числовое соотношение атомов элементов в нем. Молекулярная же формула вещества отражает реальное число атомов каждого элемента в молекуле и получается умножением индексов в простейшей формуле на определенное число раз.

6) Рассчитаем значение молярной массы исходного вещества по его относительной плотности:

$$M_1(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z) = 29 \cdot D_{(\text{возд.})} = 29 \cdot 3,103 = 90 \text{ г/моль}$$

7) Рассчитаем значение молярной массы исходного вещества по его простейшей формуле:

$$M_2(\text{CH}_2\text{O}) = 12 + 2 + 16 = 30 \text{ г/моль}.$$

8) Поскольку значение M_1 больше значения M_2 в 3 раза, то для нахождения молекулярной формулы вещества все индексы в его простейшей формуле нужно увеличить в 3 раза. Таким образом, искомая формула – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

Закон эквивалентов

Вещества вступают в реакции и образуются в результате реакций в эквивалентных количествах.

Вначале рассмотрим определения понятий: *химический эквивалент, число эквивалентности, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента, молярный объем эквивалента и количество вещества эквивалента.*

Химический эквивалент – реальная или условная частица вещества, которая в кислотно-основной реакции эквивалентна (т. е. химически равноценна) одному иону H^+ , а в окислительно-восстановительной реакции – одному электрону.

Реальная частица – молекула, атом или ион, условная частица – определенная часть (половина, треть и т. д.) молекулы, атома или иона.

В общем случае эквивалент любого вещества X обозначается следующим образом: $\left[\frac{1}{z^*}(X) \right]$, где z^* – число эквивалентности.

Число эквивалентности z^* – число ионов H^+ в кислотно-основной реакции или число электронов в окислительно-восстановительной реакции, которое эквивалентно (химически равноценно) одной частице вещества X .

Фактор эквивалентности $\frac{1}{z^*}$ – число, которое показывает, какая доля (часть) реальной частицы X эквивалентна одному иону H^+ в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

Молярная масса эквивалента вещества X – $M\left[\frac{1}{z^*}(X) \right]$ – масса одного моль эквивалента этого вещества. Единица измерения – г/моль или кг/моль. Молярная масса эквивалента вещества X связана с молярной массой вещества X соотношением:

$$M\left[\frac{1}{z^*}(X) \right] = \frac{M(X)}{z^*}.$$

С другой стороны, молярная масса эквивалента вещества X численно равна отношению массы вещества X к соответствующему химическому количеству эквивалента вещества X :

$$M\left[\frac{1}{z^*}(X) \right] = \frac{m(X)}{n\left[\frac{1}{z^*}(X) \right]}.$$

Химическое количество эквивалента вещества X – $n\left[\frac{1}{z^*}(X) \right]$ – величина, численно равная отношению массы вещества X к молярной массе его эквивалента. Единица измерения – моль.

Молярный объем эквивалента газа X – $V_m\left[\frac{1}{z^*}(X) \right]$ – объем одного моля эквивалента газообразного вещества X . Единица измерения – л/моль или м³/моль.

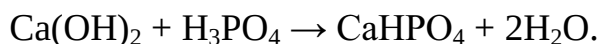
Молярный объем эквивалента газа X связан с молярным объемом газа X соотношением:

$$V_m \left[\frac{1}{z^*}(X) \right] = \frac{V_m(X)}{z^*}.$$

В то же время молярный объем эквивалента газа X численно равен отношению объема газа X к соответствующему химическому количеству вещества:

$$V \left[\frac{1}{z^*}(X) \right] = \frac{V(X)}{n \left[\frac{1}{z^*}(X) \right]}.$$

Пример 1. Определить число эквивалентности, фактор эквивалентности, эквивалент и молярную массу эквивалента фосфорной кислоты в реакции:



Решение:

1) Находим число эквивалентности z^* . В данной реакции от одной молекулы H_3PO_4 отщепляются 2 иона H^+ или, другими словами, одной молекуле кислоты эквивалентны (химически соответствуют) 2 иона H^+ . Поэтому число эквивалентности z^* в данной реакции равно 2.

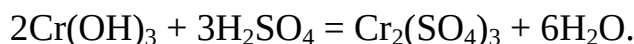
2) Находим фактор эквивалентности и определяем эквивалент кислоты. По определению: $f_{\text{эkv.}} = \frac{1}{z^*} = \frac{1}{2}$.

Это значит, что одному иону H^+ в данной реакции соответствует 1/2 часть (половина) молекулы кислоты, которая и является в данной реакции ее химическим эквивалентом.

3) Находим молярную массу эквивалента кислоты:

$$M \left[\frac{1}{z^*}(\text{H}_3\text{PO}_4) \right] = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль}.$$

Пример 2. Определить эквивалент и рассчитать молярную массу эквивалента гидроксида хрома (III) в реакции:



Решение:

1) Находим число эквивалентности Cr(OH)_3 :

2 частицам Cr(OH)_3 соответствуют 6 ионов H^+ ,
1 частице - " - х ионов,

откуда $x = 3$. Значит, число эквивалентности гидроксида хрома z^* в данной реакции равно 3.

2) Находим фактор эквивалентности $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и определяем его химический эквивалент:

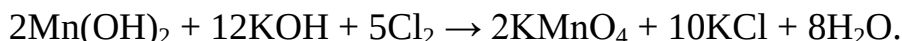
$$\begin{array}{lcl} 3 \text{ ионам } \text{H}^+ & \text{эквивалентна} & 1 \text{ частица } \text{Cr}(\text{OH})_3, \\ 1 \text{ иону } \text{H}^+ & - " - & y \text{ частиц, откуда } y = 1/3. \end{array}$$

Это значит, что в данной реакции эквивалентом гидроксида хрома (III) является условная частица – $1/3$ часть его формульной единицы.

3) Рассчитаем значение молярной массы эквивалента $\text{Cr}(\text{OH})_3$:

$$M\left[\frac{1}{3}(\text{Cr}(\text{OH})_3)\right] = \frac{M(\text{Cr}(\text{OH})_3)}{3} = 34,33 \text{ г/моль}.$$

Пример 3. Определить эквивалент и рассчитать молярную массу эквивалента гидроксида марганца (II) в реакции:



Решение:

1) Находим число эквивалентности для $\text{Mn}(\text{OH})_2$:

Поскольку в формульной единице этого гидроксида содержится атом марганца в степени окисления +2, а в формульной единице KMnO_4 – в степени окисления +7, делаем вывод, что 1 частице $\text{Mn}(\text{OH})_2$ соответствуют 5 электронов. Значит, число эквивалентности гидроксида равно 5.

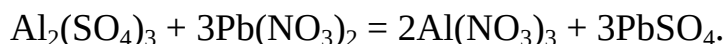
2) Находим фактор эквивалентности гидроксида и определяем его химический эквивалент: $f_{\text{экв.}} = \frac{1}{z^*} = \frac{1}{5}$.

Это значит, что в данной реакции эквивалентом гидроксида марганца (II) является условная частица – $1/5$ часть его формульной единицы.

3) Рассчитаем значение молярной массы эквивалента гидроксида:

$$M\left[\frac{1}{5}(\text{Mn}(\text{OH})_2)\right] = \frac{M(\text{Mn}(\text{OH})_2)}{5} = \frac{89 \text{ г/моль}}{5} = 17,8 \text{ г/моль}.$$

Пример 4. Определить эквивалент и рассчитать значение молярной массы эквивалента сульфата алюминия в реакции:



Решение:

1) Находим число эквивалентности $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

В данной реакции обмена не принимают участия ионы H^+ . В этом случае принимаются во внимание другие ионы с постоянным зарядом,

равным +1 или -1. В нашем примере это ионы NO_3^- . Из уравнения реакции видно, что одной частице $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ эквивалентны 6 ионов NO_3^- , т. е. число эквивалентности z^* для сульфата алюминия равно шести.

2) Находим фактор эквивалентности и определяем эквивалент:

6 ионам NO_3^- соответствует 1 частица $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,
 1 иону - " - x частиц, откуда $x = 1/6$.

Это значит, что в данной реакции обмена химическим эквивалентом сульфата алюминия является условная частица - 1/6 часть его формульной единицы.

3) Рассчитаем значение молярной массы эквивалента:

$$M\left[\frac{1}{6}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)\right] = \frac{M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)}{6} = 57 \text{ г/моль}.$$

Пример 5. Определить эквивалент и рассчитать значение молярного объема эквивалента сероводорода в реакции:



Решение:

1) Находим число эквивалентности H_2S . Поскольку в молекуле сероводорода степень окисления серы равна -2, а в молекуле серной кислоты она равна +6, делаем вывод, что 1 молекуле H_2S соответствуют 8 электронов. Это значит, что число эквивалентности (z^*) сероводорода в данной реакции равно 8.

2) Находим фактор эквивалентности сероводорода и определяем его эквивалент:

8 электронам соответствует 1 молекула H_2S ,
 1 электрону - " - x молекул, откуда $x = 1/8$.

Это значит, что химическим эквивалентом сероводорода в данной реакции является условная частица - восьмая часть его молекулы.

3) Находим значение молярного объема эквивалента сероводорода:

$$V_m\left[\frac{1}{8}(\text{H}_2\text{S})\right] = \frac{V_m}{8} = \frac{22,4 \text{ л/моль}}{8} = 2,8 \text{ л/моль}.$$

Пример 6. Неизвестный металл массой 10,0 г сожгли в кислороде и получили оксид металла массой 18,89 г. Определить металл.

Решение:

Запишем общую схему реакции: $\text{Me}^0 + \text{O}_2^0 \rightarrow \text{Me}_2^{+x}\text{O}_x^{-2}$.

$$n\left[\frac{1}{z^*}(\text{Me})\right] = n\left[\frac{1}{z^*}(\text{O}_2)\right] \Rightarrow \frac{m(\text{Me})}{M\left[\frac{1}{z^*}(\text{Me})\right]} = \frac{m(\text{O}_2)}{M\left[\frac{1}{z^*}(\text{O}_2)\right]}.$$

$m(\text{O}_2)$ – масса кислорода, вступившего в реакцию;

$$M\left[\frac{1}{z_*}(\text{Me})\right] - \text{молярная масса эквивалента металла;}$$
$$M\left[\frac{1}{z^*}(\text{O}_2)\right] - \text{молярная масса эквивалента кислорода.}$$
$$m(\text{O}_2) = m(\text{оксида}) - m(\text{металла}) = 18,89 \text{ г} - 10,0 \text{ г} = 8,89 \text{ г}.$$

Тогда: 4 электронам соответствует 1 молекула O_2 ,

1 электрону - " - x молекул, откуда $x = 1/4$.

$$M\left[\frac{1}{4}(\text{O}_2)\right] = \frac{M(\text{O}_2)}{4} = \frac{32}{4} = 8 \text{ г/моль}.$$
$$M\left[\frac{1}{z^*}(\text{Me})\right] = \frac{m(\text{Me}) \cdot M\left[\frac{1}{z^*}(\text{O}_2)\right]}{m(\text{O}_2)} = \frac{10 \cdot 8}{8,89} = 9 \text{ г/моль.}$$

4) Для металла число эквивалентности z^* равно степени его окисления в соединении. Поскольку $M(\text{Me}) = M \left[\frac{1}{z^*} (\text{Me}) \right] \cdot z^*$, то при

$$\begin{array}{ll} z^* = 1 & M(\text{Me}) = 9 \text{ г/моль}; \\ z^* = 2 & M(\text{Me}) = 18 \text{ г/моль}; \\ z^* = 3 & M(\text{Me}) = 27 \text{ г/моль}. \end{array}$$

Одновалентного металла с молярной массой 9 г/моль и двухвалентного металла с молярной массой 18 г/моль не существует. Трехвалентный металл с молярной массой 27 – алюминий (Al).

Пример 7. При растворении в кислоте металла массой 9,58 г выделился водород объемом 6,72 л (н. у.). Определить металл.

Решение:

Запишем общую схему реакции: $\text{Me}^0 + n\text{H}^+ \rightarrow \text{Me}^{n+} + \frac{n}{2} \text{H}_2^0$.

В соответствии с законом эквивалентов, количество вещества эквивалента металла равно количеству вещества эквивалента водорода. Следовательно,

$$\frac{m(\text{Me})}{M\left[\frac{1}{z^*}(\text{Me})\right]} = \frac{V(\text{H}_2)}{V_m\left[\frac{1}{z^*}(\text{H}_2)\right]}.$$

Здесь: $m(\text{Me})$ – масса металла;

$V(\text{H}_2)$ – объем водорода;

$M\left[\frac{1}{z^*}(\text{Me})\right]$ – молярная масса эквивалента металла;

$V_m\left[\frac{1}{z^*}(\text{H}_2)\right]$ – молярный объем эквивалента водорода.

1) Рассчитаем значение молярного объема эквивалента водорода. Поскольку молекула водорода образуется по схеме: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2^0$, то рассуждаем так:

2 электронам соответствует 1 молекула H_2 ,

1 электрону соответствует x молекул, откуда $x = \frac{1}{2}$.

Таким образом, эквивалентом водорода в данной реакции является условная частица – половина его молекулы. Поэтому молярный объем эквивалента водорода будет равен:

$$V_m\left[\frac{1}{2}(\text{H}_2)\right] = \frac{V_m}{2} = \frac{22,4}{2} = 11,2 \text{ л/моль}.$$

2) Подставим значения величин в выражение закона эквивалентов, найдем молярную массу эквивалента металла и определим металл.

$$M\left[\frac{1}{z^*}(\text{Me})\right] = \frac{m(\text{Me}) \cdot V_m\left[\frac{1}{z^*}(\text{H}_2)\right]}{V(\text{H}_2)} = \frac{9,58 \cdot 11,2}{6,72} = 15,97 \text{ г/моль}.$$

Поскольку $M\left[\frac{1}{z^*}(\text{Me})\right] = \frac{M(\text{Me})}{z^*}$, то молярная масса металла будет выражаться: $M(\text{Me}) = M\left[\frac{1}{z^*}(\text{Me})\right] \cdot z^*$,

Где $z^* = 1, 2$ или 3 (См. пример 6).

При $z^* = 1$ $M(\text{Me}) = 15,97$ г/моль,

при $z^* = 2$ $M(\text{Me}) = 31,94$ г/моль,

при $z^* = 3$ $M(\text{Me}) = 47,9$ г/моль.

Одно- и двухвалентного металлов с найденными значениями молярных масс не существует, трехвалентный металл с молярной массой $47,9$ г/моль – титан (Ti).

Пример 8. Из хлорида неизвестного металла массой $18,34$ г получен нитрат этого же металла массой $23,64$ г. Определить металл.

Решение:

1) Поскольку химическое количество эквивалента хлорида металла равно химическому количеству эквивалента его нитрата, то:

$$\frac{m(\text{Me}^{+x}\text{Cl}_x^-)}{M\left[\frac{1}{z^*}(\text{MeCl}_x)\right]} = \frac{m(\text{Me}^{+x}(\text{NO}_3)_x)}{M\left[\frac{1}{z^*}(\text{Me}(\text{NO}_3)_x)\right]}.$$

При решении подобных задач необходимо помнить, что молярная масса эквивалента сложного вещества равна сумме молярных масс эквивалентов его составных частей. Допустим, что молярная масса эквивалента неизвестного металла равна x г/моль. Учитывая, что молярная масса эквивалента хлорид-аниона $\text{Cl}^- = 35,5$ г/моль, а молярная масса эквивалента нитрат-аниона NO_3^- равна 62 г/моль и подставив значения величин в выражение закона эквивалентов, получим:

$$\frac{18,34}{x + 35,5} = \frac{23,64}{x + 62}, \text{ отсюда } x = 56,2 \text{ г/моль.}$$

2) Определим металл.

$$\text{Поскольку } M(\text{Me}) = M\left[\frac{1}{z^*}(\text{Me})\right] \cdot z^*,$$

где z^* – степень окисления металла в соединении, то при $z^* = 1 \cdot M(\text{Me}) = 56,2$ г/моль $\cdot 1 = 56,2$ г/моль – металл не существует; при $z^* = 2 \cdot M(\text{Me}) = 56,2$ г/моль $\cdot 2 = 112,4$ г/моль – металл кадмий (Cd).

Закон Авогадро

В равных объемах различных газов при одинаковых внешних условиях (давлении и температуре) содержится одинаковое число молекул.

При решении задач используются 3 следствия из этого закона.

1) При нормальных условиях – давлении 101,325 кПа и температуре 0 °С или 273 К 1 моль любого газа занимает объем, примерно равный 22,4 л. Он называется *молярным объемом газа при нормальных условиях* и обозначается V_m^o . Единицы измерения – л/моль или м³/моль.

Молярный объем газа численно равен отношению объема газа к соответствующему химическому количеству этого вещества:

$$V_m = \frac{V(X)}{n(X)}.$$

2) Относительная плотность газа X по газу Y – $D_Y(X)$ – безразмерная величина, равная отношению молярных масс данных газов:

$$D_Y(X) = \frac{M(X)}{M(Y)}.$$

Она показывает, во сколько раз газ X легче или тяжелее газа Y , если их объемы одинаковы. Например, относительная плотность аммиака по водороду:

$$D_{H_2}(NH_3) = \frac{M(NH_3)}{M(H_2)} = \frac{17 \text{ г/моль}}{2 \text{ г/моль}} = 8,5.$$

Если требуется найти значение относительной плотности газа (X) по воздуху, то молярную массу газа X делят на среднюю молярную массу воздуха $M_{\text{возд.}}(\text{ср.})$, равную 29 г/моль. Например, относительная плотность хлороводорода по воздуху

$$D_{\text{возд.}}(HCl) = \frac{M(HCl)}{M_{\text{возд.}}(\text{ср.})} = \frac{36,5 \text{ г/моль}}{29 \text{ г/моль}} = 1,259.$$

Средней молярной массой газовой смеси ($M_{\text{ср.}}$) называют массу смеси, объем которой при н. у. равен 22,4 л. Она связана с молярными массами газов соотношением:

$$M_{\text{ср.}}(\text{смеси}) = \varphi(X) \cdot M(X) + \varphi(Y) \cdot M(Y).$$

Здесь $\varphi(X)$ и $\varphi(Y)$ – объемные доли газов в смеси, $M(X)$ и $M(Y)$ – молярные массы газов. Объемная доля газа (φ) в смеси – величина, рав-

ная отношению объема газа X к объему смеси. Как и массовая доля, она может выражаться в долях единицы или в процентах.

3) Плотность газа (ρ) – величина, численно равна отношению его молярной массы к молярному объему:

$$\rho(X) = \frac{M(X)}{V_m}.$$

Например, плотность воздуха при н. у. равна:

$$\rho(\text{возд.}) = \frac{M_{\text{возд.}}(\text{ср.})}{V_m} = \frac{29 \text{ г/моль}}{22,4 \text{ л/моль}} = 1,295 \text{ г/л.}$$

Закон Бойля – Мариотта

При постоянной температуре объем данной порции газа обратно пропорционален его давлению.

Это значит, что при увеличении давления газа в определенное число раз его объем уменьшается во столько же раз. Поэтому произведение давления газа на его объем при постоянной температуре является величиной постоянной:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = \text{const.}$$

Пример 9. При давлении 98,5 кПа объем газа равен 10,4 л. Вычислить значение объема данной порции газа при давлении 162,6 кПа.

Решение:

Из уравнения Бойля-Мариотта выразим V_2 и найдем его значение:

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{98,5 \cdot 10,4}{162,6} = 6,3 \text{ л.}$$

Закон Гей-Люссака

При постоянном давлении объем данной порции газа прямо пропорционален его абсолютной температуре.

Это значит, что при увеличении абсолютной температуры газа в определенное число раз его объем увеличивается во столько же раз. Поэтому отношение объема газа к его абсолютной температуре при постоянном давлении является постоянной величиной:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \text{const.}$$

Пример 10. При температуре 18 °С объем газа равен 6,72 л. Вычислить значение объема данного газа при температуре 118 °С.

Решение:

1) Рассчитаем абсолютные значения температуры:

а) $T_1 = t_1 + 273 = 18 + 273 = 291 \text{ К};$

б) $T_2 = t_2 + 273 = 118 + 273 = 391 \text{ К}.$

2) Из уравнения Гей-Люссака выразим V_2 и рассчитаем его значение:

$$V_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1} = \frac{6,72 \cdot 391}{291} = 9,03 \text{ л}.$$

Объединенный газовый закон

Произведение величины давления данной порции газа на величину его объема, отнесенное к значению абсолютной температуры, есть величина постоянная

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_1 V_1}{T_1} = \text{const}.$$

Это уравнение называется *уравнением Клапейрона*. Его часто используют для расчета объема газа при нормальных условиях, если известно его значение при других условиях.

Пример 11. При температуре 45 °С и давлении 68,8 кПа объем газа равен 120,4 л. Вычислить значение объема газа при нормальных условиях.

Решение:

Из уравнения объединенного газового закона выразим V_0 и рассчитаем его значение:

$$V_0 = \frac{T_0 p_1 V_1}{p_0 T_1} = \frac{273 \cdot 68,8 \cdot 120,4}{101,3 \cdot 318} = 70,2 \text{ л}.$$

Если химическое количество газа равно 1 моль, то значение дроби $\frac{pV}{T}$ является постоянной величиной и называется универсальной газовой постоянной (R). В случае, когда давление газа выражается в кПа, а объем – в литрах, то R принимает значение, равное 8,314 Дж/моль · К. С учетом этого для 1 моль газа можно записать:

$$\frac{pV}{T} = R \text{ или } pV = RT.$$

Если же химическое количество газообразного вещества равно n моль, то

$$pV = nRT.$$

Это уравнение называется *уравнением Клапейрона – Менделеева*.

Учитывая, что $n = \frac{m}{M}$, данное уравнение можно записать в виде

$$pV = \frac{m}{M} RT.$$

Оно связывает математически давление газа, его объем, массу и температуру. Данное уравнение позволяет вычислить любую из входящих в него величин, если известны остальные величины.

Пример 12. Вычислить значение молярной массы вещества, если его пары массой 2,6 г при температуре 87 °С и давлении 83,2 кПа занимают объем, равный 1200 мл.

Решение:

Из уравнения Клапейрона-Менделеева выразим M и рассчитаем ее значение:

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{2,6 \cdot 8,314 \cdot 360}{83,2 \cdot 1,2} = 78 \text{ г/моль}.$$

Закон парциальных давлений газов

Общее давление смеси газов, не вступающих в химическое взаимодействие, равно сумме парциальных давлений каждого из них:

$$P_{(\text{смеси})} = p_{(1)} + p_{(2)} + \dots + p_{(n)}.$$

Парциальное давление газа (p) – давление, которое производил бы этот газ, если бы он один при тех же условиях занимал весь объем газовой смеси.

Парциальное давление газа в смеси пропорционально его объемной доле:

$$p_{(1)} = P_{(\text{смеси})} \cdot \varphi_{(1)}.$$

Пример 12. Общее давление смеси, состоящей из азота массой 14 г и кислорода массой 8 г, равно 155 кПа. Вычислить значения парциальных давлений газов в смеси.

Решение:

Поскольку в смеси объемные доли газов численно равны их мольным долям, то в данном случае парциальные давления газов будут пропорциональны их мольным долям.

1) Рассчитаем химическое количество каждого из газов:

$$n(\text{N}_2) = \frac{14 \text{ г}}{28 \text{ г/моль}} = 0,5 \text{ моль};$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{8 \text{ г}}{32 \text{ г/моль}} = 0,25 \text{ моль}.$$

2) Рассчитаем значения молярных долей газов в смеси:

$$\chi(\text{N}_2) = \frac{n(\text{N}_2)}{n(\text{смеси})} = \frac{0,5 \text{ моль}}{0,75 \text{ моль}} = 0,666.$$

Следовательно, молярная доля кислорода $\chi(\text{O}_2)$ равна:

$$\chi(\text{O}_2) = 1 - 0,666 = 0,334.$$

3) Рассчитаем значения парциальных давлений газов:

$$p(\text{N}_2) = \chi(\text{N}_2) \cdot P_{(\text{смеси})} = 0,666 \cdot 155 \text{ кПа} = 103,23 \text{ кПа};$$

$$p(\text{O}_2) = \chi(\text{O}_2) \cdot P_{(\text{смеси})} = 0,334 \cdot 155 \text{ кПа} = 51,77 \text{ кПа}.$$

Пример 13. В сосуде объемом 6 л смешали кислород объемом 3,5 л, находившийся под давлением 125 кПа, и азот объемом 5,5 л, находившийся под давлением 105 кПа. Вычислить парциальные давления газов и общее давление полученной смеси.

Решение:

1) По уравнению Бойля-Мариотта рассчитаем новые давления газов после их смешивания (т.е. парциальные давления):

$$p_2(\text{O}_2) = \frac{p_1(\text{O}_2) \cdot V_1(\text{O}_2)}{V_2} = \frac{125 \cdot 3,5}{6} = 72,92 \text{ кПа};$$

$$p_2(\text{N}_2) = \frac{p_1(\text{N}_2) \cdot V_1(\text{N}_2)}{V_2} = \frac{105 \cdot 5,5}{6} = 96,25 \text{ кПа}.$$

2) Найдем общее давление смеси:

$$P_{(\text{смеси})} = p_{(1)} + p_{(2)} = 72,92 \text{ кПа} + 96,25 \text{ кПа} = 169,17 \text{ кПа}.$$

Пример 14. В баллоне объемом 44,5 л при температуре 19 °С содержатся кислород массой 27,2 г, углекислый газ массой 55,0 г и азот неизвестной массы. Вычислить значение массы азота в смеси, если ее давление равно 139,05 кПа.

Решение:

1) Из уравнения Клапейрона – Менделеева выразим давление и рассчитаем его значения для кислорода и углекислого газа:

$$p = \frac{mRT}{VM};$$

$$p(\text{O}_2) = \frac{27,2 \cdot 8,314 \cdot (273+19)}{44,5 \cdot 32} = 46,35 \text{ кПа}.$$

$$p(\text{CO}_2) = \frac{55 \cdot 8,314 \cdot (273+19)}{44,5 \cdot 44} = 68,16 \text{ кПа}.$$

2) Рассчитаем парциальное давление азота в смеси:

$$p(\text{N}_2) = P(\text{смеси}) - p(\text{CO}_2) - p(\text{O}_2) = 139,05 - 68,16 - 46,35 = 24,5 \text{ кПа}.$$

3) Рассчитаем значение массы азота в смеси:

$$m(\text{N}_2) = \frac{pVM}{RT} = \frac{24,5 \cdot 44,5 \cdot 28}{8,31 \cdot (273+19)} = 12,58 \text{ г}.$$

Пример 15. В газометре над водой при температуре 25 °С содержится кислород объемом 5,2 л под давлением 102,455 кПа. Рассчитать значение объема сухого кислорода в газометре при н. у., если давление насыщенного водяного пара при 25 °С равно 3,164 кПа.

Решение:

1) Рассчитаем значение парциального давления чистого кислорода в смеси:

$$p(\text{O}_2) = P(\text{смеси}) - p(\text{H}_2\text{O}) = 102,455 - 3,164 = 99,291 \text{ кПа}.$$

2) Из уравнения объединенного газового закона выразим V_0 и рассчитаем его значение:

$$V_0 = \frac{T_0 p_1 V_1}{p_0 T_1} = \frac{273 \cdot 99,291 \cdot 5,2}{101,3 \cdot (273+25)} = 4,67 \text{ л}.$$

Вопросы для самостоятельной подготовки

1. Сформулируйте определения понятий: химический элемент, атом, молекула, ион, вещество.
2. Сколько химических элементов известно в настоящее время? В чем заключаются различия между химическим элементом и простым веществом? Какие характеристики присущи элементу, а какие – простому веществу?
3. Что характеризуют относительная атомная и относительная молекулярная массы? Что является атомной единицей массы? Какое значение она принимает и как обозначается?
4. Почему число простых веществ (~ 550) гораздо больше числа известных химических элементов? Чем обусловлено явление аллотропии?

5. Чем отличаются вещества молекулярного строения от веществ немолекулярного строения? Какие физические свойства присущи тем и другим веществам? Какие частицы являются их структурными единицами?
6. Чем определяется химическое количество вещества? Сформулируйте определение понятия моль. Каков физический смысл постоянной Авогадро и чему равно ее значение?
7. Что представляет собой молярная масса вещества? Как она связана с массой вещества и его химическим количеством? Какие значения принимает молярная масса и в каких единицах она выражается?
8. Что такое молярный объем газа? Как он связан с объемом газа и его химическим количеством? Почему у разных газов при одинаковых условиях значение молярного объема примерно одинаково?
9. Сформулируйте закон сохранения массы вещества. Как можно интерпретировать этот закон с точки зрения атомно-молекулярного учения?
10. Сформулируйте закон постоянства состава вещества. К каким соединениям он применим и почему? Какие вещества относятся к веществам постоянного, а какие – к веществам переменного состава? Приведите примеры.
11. Чем отличаются эмпирические (простейшие) формулы веществ от молекулярных (истинных) формул?
12. Сформулируйте закон эквивалентов. Дайте определения понятиям эквивалент, число эквивалентности, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента, молярный объем эквивалента.
13. Какие частицы называются реальными, а какие – условными? Приведите примеры.
14. Почему эквивалентами одного и того же вещества могут быть разные частицы? Поясните на конкретных примерах.
15. Почему молярная масса эквивалента одного и того же вещества может иметь разные значения?
16. Сформулируйте закон Авогадро. К веществам в каком агрегатном состоянии он применим и почему?
17. Сформулируйте важнейшие следствия из закона Авогадро. Какие условия считаются нормальными и чему равен молярный объем газа при этих условиях? В каких единицах он выражается?
18. Что характеризует относительная плотность одного газа по другому газу? Как рассчитывается плотность газа и каков ее физический смысл?

19. Что характеризует средняя молярная масса смеси газов? Как она рассчитывается? Чему равна средняя молярная масса воздуха?
20. Сформулируйте законы Бойля – Мариотта и Гей-Люссака, запишите их математические выражения.
21. Сформулируйте объединенный газовый закон и запишите его математическое выражение. В каких расчетах он используется?
22. Запишите уравнение Клапейрона – Менделеева. Каков физический смысл универсальной газовой постоянной? Какие значения она может принимать и от чего зависит ее величина?
23. Какое давление называется парциальным давлением газа? Как оно связано с общим давлением газовой смеси? Сформулируйте закон парциальных давлений газов.

Задачи для решения

1. Газ объемом 9,52 л при нормальных условиях имеет массу 18,7 г. Вычислить значение массы одной молекулы данного газа.
2. Молекула вещества имеет массу, равную $1,628 \cdot 10^{-25}$ кг. Определить значение массы этого вещества, если его химическое количество равно 0,35 моль.
3. Чему равно химическое количество вещества, если его масса равна 19,6 г, а масса одной молекулы этого вещества равна $1,628 \cdot 10^{-25}$ кг?
4. Сколько молекул содержится в бензоле массой 0,78 г; в оксиде серы (IV) массой 0,64 г; в аммиаке объемом 3,36 л при н. у.?
5. Сколько атомов содержится в пропане объемом 4,48 л (н. у.); оксиде фосфора (V) массой 28,4 г; воде массой 3,6 г; озоне объемом 13,44 л (н. у.); медном купоросе, если его химическое количество равно 0,55 моль?
6. Сколько ионов содержится в сульфате аммония массой 26,4 г; в гидрокарбонате кальция массой 16,2 г; в нитрате гидроксобария массой 21,6 г; в ацетате магния, если его химическое количество равно 0,835 моль?
7. Газ, относительная плотность которого по воздуху равна 0,6, содержится в сосуде объемом 20 л при температуре 20 °С и давлении $1,038 \cdot 10^5$ Па. Вычислить значение массы газа.
8. Определить массу паров толуола в помещении объемом 30,0 м³ при температуре 25 °С, если их давление равно 2972 Па.
9. Вычислить массу известняка, при прокаливании которого выделится углекислый газ, занимающий объем, равный 25,0 л при температуре 15 °С и давлении 104000 Па.

10. Из образца технического хлората калия массой 5,0 г был получен кислород, объем которого при температуре 20 °С и давлении 111,9 кПа равен 0,7 л. Вычислить значение массовой доли примеси в исходном образце хлората калия.
11. После взрыва смеси водорода с кислородом общим объемом 0,02 л (н. у.) остался кислород объемом 0,0032 л (н. у.). Вычислить значения объемных долей газов в исходной смеси.
12. Из скольких атомов состоят молекулы ртути, если значение относительной плотности ее паров по воздуху равно 6,92?
13. При некоторой температуре плотность паров серы по азоту равна 9,14. Из скольких атомов состоит молекула серы при указанной температуре?
14. В баллоне вместимостью 12,0 л находится кислород под давлением $1,52 \cdot 10^7$ Па и при температуре 19 °С. Какой объем займет кислород при н. у.? Чему равна масса газа в баллоне?
15. Стальной баллон наполнен азотом под давлением $1,2 \cdot 10^7$ Па при температуре 17 °С. Предельно допустимое давление, которое выдерживает баллон, равно $2,0 \cdot 10^7$ Па. Какова максимальная температура, до которой можно нагреть баллон?
16. В сосуд объемом 3,0 л, из которого был предварительно выкачан воздух, при температуре 27 °С ввели водород объемом 0,25 л и азот объемом 1,2 л, находившиеся при н. у. Вычислить давление внутри сосуда.
17. Газообразный углеводород массой 26,2 г смешан с гелием, объемная доля которого в полученной смеси равна 10 %. При температуре 27 °С и давлении $1,21 \cdot 10^5$ Па данная смесь занимает объем, равный 20 л. Определить формулу углеводорода, содержащегося в смеси.
18. В воздухе парциальные давления газов равны: азота – 79034 Па; кислорода – 21279 Па; аргона – 983 Па; углекислого газа – 30 Па. Вычислить значения объемных долей этих газов в воздухе.
19. Неизвестный газ состава ЭН₃ массой 0,855 г при температуре 26 °С и давлении 98,45 кПа занимает объем, равный 0,277 л. Вычислить значение массовой доли элемента Э в газе.
20. Относительная плотность газообразного вещества по кислороду равна 0,875. Вычислить массу данного вещества, если:
 - а) его объем при температуре 22 °С и давлении 105,5 кПа составляет 18,2 л;
 - б) его химическое количество равно 0,6 моль;
 - в) число его молекул равно $1,55 \cdot 10^{22}$.

21. Вычислить значение объема (н. у.) эквимолярной смеси водорода с кислородом, в которой масса водорода равна 10 г.
22. Вычислить значение массы атома элемента X, если газообразное простое вещество X_2 массой 14,2 г при температуре 35 °С и давлении 102,38 кПа занимает объем, равный 5,0 л.
23. Какой объем при температуре 27 °С и давлении $1 \cdot 10^5$ Па занимает газ массой 1,0 г, если значение его относительной плотности по водороду равно 32?
24. Объемная доля сероводорода в смеси с неизвестным галогеноводородом равна 0,2, а массовая доля водорода (элемента) в смеси равна 1,676 %. Вычислить значение плотности данной смеси при н. у.
25. Смесь метана, угарного газа и этана общим объемом 100 мл (н. у.) сожгли в избытке кислорода, в результате чего образовались углекислый газ объемом 160 мл (н. у.) и вода массой 0,161 г. Вычислить значение относительной плотности исходной смеси по воздуху.
26. Смесь пропана, метана и оксида углерода (II) общим объемом 0,5 л (н. у.) сожгли в избытке кислорода, в результате чего образовался углекислый газ объемом 0,65 л (н. у.). Вычислить значение объемной доли пропана в исходной смеси.
27. Рассчитать значение объема воздуха (н. у.), необходимого для полного сгорания смеси водорода с ацетиленом общим объемом 120 л (н. у.), если относительная плотность данной смеси по водороду равна 2,09.
28. Смесь метана, этилена и ацетилена сожгли в избытке кислорода, в результате чего образовались углекислый газ объемом 8,96 л (н. у.) и вода массой 9,0 г. Вычислить значение массы исходной смеси.
29. Масса колбы емкостью 222 мл, заполненной неизвестным газом при температуре 17 °С и давлении 100,22 кПа, равна 47,876 г. Масса той же колбы, заполненной воздухом при тех же условиях, равна 47,608 г. Вычислить значение молярной массы неизвестного газа.
30. Масса колбы, заполненной неизвестным газом при температуре 19 °С и давлении 102,135 кПа, равна 52,48 г. Масса этой же колбы, заполненной при тех же условиях воздухом, равна 52,91 г. Масса колбы, заполненной водой, равна 346 г. Вычислить значение молярной массы неизвестного газа.
31. В смеси газов их объемные доли равны: углекислого газа – 20 %; угарного газа – 15 %; водорода – 30 %; водяного пара – 35 %. Вычислить значение массы данной смеси, если ее объем при температуре 25 °С и давлении 100,1 кПа равен 1 л.

32. В сосуде объемом 6,0 л смешали водород объемом 2,0 л, находившийся под давлением 125 кПа, с метаном объемом 8,0 л, находившимся под давлением 135 кПа. Вычислить значение давления полученной смеси. Чему равна ее относительная плотность по гелию?
33. В смеси углекислого и угарного газов их парциальные давления равны, соответственно 185,5 кПа и 15,5 кПа. Вычислить значение объема, который будет занимать указанная смесь массой 25,0 г при температуре 100 °С и давлении 105,5 кПа.
34. В закрытом сосуде объемом 0,5 м³ при температуре 20 °С находится смесь, состоящая из углекислого газа массой 0,2 кг, кислорода массой 0,4 кг и метана массой 0,15 кг. Вычислить значения парциальных давлений газов в смеси.
35. В газометре над водой при температуре 20 °С и давлении 98500 Па находится кислород объемом 8,0 л. Какой объем водорода (н. у.) прореагирует с кислородом из газометра, если давление насыщенного водяного пара при 20 °С равно 2335 Па?
36. В сосуде объемом 8,0 л была приготовлена смесь из азота объемом 5 л, находившегося под давлением 150 кПа, и кислорода объемом 10 л. Под каким давлением находился кислород до приготовления смеси, если ее общее давление равно 125 кПа?
37. Неизвестный металл растворили в избытке соляной кислоты, в результате чего образовалась соль массой 2,72 г и выделился газ, объем которого при температуре 19 °С и давлении 104 кПа составил 4,667 л. Определить металл и вычислить значение его массы.
38. Металл массой 4,8 г вытеснил из раствора серной кислоты водород объемом 4,104 л, собранный над водой при температуре 27 °С и давлении 104,3 кПа. Вычислить значение массы образовавшейся при этом соли, если давление насыщенного водяного пара при указанной температуре равно 2,3 кПа.
39. Металл массой 0,604 г вытеснил из раствора кислоты водород объемом 581 мл, собранный над водой при температуре 18 °С и давлении 105,6 кПа. Определить исходный металл, если давление насыщенного водяного пара при указанной температуре равно 2,1 кПа.
40. Рассчитать значение молярной массы эквивалента металла и определить металл, если его массовая доля в оксиде равна 60 %.
41. Неизвестный металл массой 11,20 г образует хлорид массой 24,75 г. Вычислить массу данного металла, необходимого для получения водорода объемом 25,00 л при температуре 22 °С и давлении 98,8 кПа.

42. На восстановление оксида некоторого металла массой 3,6 г затрачен водород, объем которого при температуре 25 °С и давлении 98,55 кПа равен 1982 мл. Вычислить значение молярной массы эквивалента металла и определить металл.
43. Оксид неизвестного металла массой 0,80 г превратили в сульфат этого же металла массой 2,68 г. Рассчитать массу хлорида металла, который можно получить из исходного оксида массой 10 г.
44. Определить эквивалент, рассчитать значения молярной массы и молярного объема эквивалента (н. у.) сероводорода в каждой из реакций:
- а) $2\text{H}_2\text{S} + (\text{CuOH})_2\text{SO}_4 = 2\text{CuS} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
б) $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$;
в) $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$;
г) $\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{SO}_2$
45. Определить эквивалент и рассчитать значение молярной массы эквивалента сульфата алюминия в каждой из реакций:
- а) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{KOH} = 2\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + 3\text{K}_2\text{SO}_4$;
б) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Al}(\text{OH})_3 = 3\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$;
в) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{KOH} = 2\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$.
46. Рассчитать значение химического количества эквивалента фосфорной кислоты в каждой из реакций, если ее масса в каждом случае равна 19,6 г:
- а) $4\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$;
б) $2\text{H}_3\text{PO}_4 + (\text{CaOH})_3\text{PO}_4 = 3\text{CaHPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.
47. Для осаждения всего хлора, содержавшегося в хлориде металла массой 0,666 г, израсходован нитрат серебра массой 1,088 г. Вычислить значение молярной массы эквивалента металла и определить данный металл.
48. Неизвестный металл массой 4,086 г вытесняет из раствора кислоты водород объемом 1,400 л (н. у.). Этот же металл такой же массы полностью реагирует с солью свинца массой 20,707 г. Определить неизвестный металл и вычислить значение молярной массы эквивалента соли свинца.
49. При пропускании сероводорода через раствор, содержащий хлорид неизвестного металла массой 13,45 г, образовался осадок сульфида этого же металла массой 9,55 г. Определить неизвестный металл и вычислить значение объема (н. у.) прореагировавшего сероводорода.
50. Рассчитать значение массы алюминия, необходимого для полного вытеснения ртути из раствора, в котором химическое количество эквивалента нитрата ртути (I) равно 0,25 моль.

51. При сгорании металла массой 10,0 г образовался оксид этого металла массой 18,88 г. Определить степень окисления металла в полученном оксиде.
52. Известный металл массой 12,0 г соединяется с кислородом массой 4,8 г. Тот же металл массой 5 г соединяется с одним из галогенов массой 20 г. Определить химические формулы образующихся при этом оксида и галогенида.
53. В результате взаимодействия оксида металла с серной кислотой образовались средняя соль массой 3,92 г и вода массой 0,54 г. Определить массу нитрата металла, который можно получить из исходного оксида массой 5,00 г.
54. Металл, молярная масса эквивалента которого равна 27,9 г/моль, вытеснил из раствора серной кислоты водород объемом 700 мл (н. у.). Вычислить массу металла, вступившего в реакцию, и массу образовавшейся соли.
55. Молярная масса эквивалента некоторого элемента равна 24,99 г/моль. Вычислите:
- а) значение массовой доли кислорода в оксиде этого элемента;
 - б) значение объема водорода (н. у.), необходимого для восстановления указанного оксида массой 4,95 г.
56. Массовые доли галогена в галогениде металла и кислорода в оксиде того же металла равны соответственно 64,5 % и 15,4 %. Определить химическую формулу галогенида металла.
57. Известный металл А массой 13 г вытеснил из раствора соли металл Б массой 23,74 г, который, в свою очередь, вытеснил из раствора кислоты водород объемом 5,03 л при температуре 28 °С и давлении 99,5 кПа. Определить металлы А и Б.
58. Определить простейшую формулу вещества, в состав которого входят натрий (29,11 %), сера (40,51 %) и кислород.
59. Определить простейшую формулу вещества, при полном разложении которого образовались аммиак массой 3,4 г, вода массой 3,6 г и углекислый газ объемом 4,48 л (н.у.).
60. Известное органическое вещество массой 12 г сожгли в кислороде и получили углекислый газ объемом 13,44 л (н. у.) и воду массой 14,4 г. Определить молекулярную формулу исходного вещества, если относительная плотность его паров по водороду равна 30.
61. При полном сгорании неизвестного вещества массой 7,3 г в кислороде были получены углекислый газ массой 17,6 г, вода массой 9,9 г и азот объемом 1,12 л (н. у.). Определить молекулярную формулу вещества, если относительная плотность его паров по воздуху равна 2,517.

62. Одно из водородных соединений азота сожгли в кислороде и получили воду, масса которой в 1,286 раза больше массы образовавшегося при этом азота. Определить простейшую формулу исходного вещества.
63. При термическом разложении одного из оксидов марганца были получены оксид марганца Mn_3O_4 массой 22,9 г и кислород объемом 2,24 л (н. у.). Определить простейшую формулу исходного оксида.
64. Плотность газообразного бороводорода численно равна плотности азота (измерены при одинаковых условиях). Определить его химическую формулу, если массовая доля бора в нем равна 78,2 %.
65. В органическом веществе массовые доли элементов составляют: углерода – 37,21 %; водорода – 7,75 %; хлора – 55,04 %. Пары данного вещества массой 1,29 г при температуре 28 °С и давлении 100,05 кПа занимают объем, равный 0,5 л. Определить химическую формулу вещества.
66. Определить простейшую формулу вещества, в котором массовые доли элементов равны: калий – 26,53 %; хром – 35,37 %; кислород – 38,10 %.
67. В неизвестном веществе массовая доля бора равна 40,3 %, водорода – 7,5 % и азота – 52,2 %. Пары этого вещества массой 6,78 г при температуре 60 °С и давлении 101,3 кПа занимает объем, равный 2,3 л. Определите молекулярную формулу соединения.
68. Неизвестное соединение водорода с азотом массой 0,24 г сожгли в избытке кислорода, в результате чего образовались вода массой 0,27 г и азот объемом 168 мл (н. у.). Определить молекулярную формулу исходного вещества, если плотность его паров при н. у. равна 1,424 г/л.
69. Неизвестное органическое вещество массой 0,145 г сожгли в избытке кислорода, в результате чего образовались углекислый газ массой 0,330 г и вода массой 0,135 г. Определить молекулярную формулу исходного вещества, если относительная плотность его по водороду равна 29.
70. Неизвестное бромсодержащее вещество массой 0,752 г сожгли в избытке кислорода, в результате чего образовались углекислый газ массой 0,352 г и вода массой 0,144 г. Бром, содержащийся в исходном веществе массой 1,255 г, был полностью переведен в бромид серебра, масса которого оказалась равной 2,510 г. Определить молекулярную формулу вещества, если относительная плотность его паров по кислороду равна 5,875.

71. При термическом разложении оксида марганца (IV) массой 0,435 г выделился кислород и образовался другой оксид марганца массой 0,382 г. Какова формула полученного оксида?
72. Неизвестное серосодержащее вещество массой 0,222 г сожгли в избытке кислорода, в результате чего образовались углекислый газ массой 0,396 г и вода массой 0,162 г. Вся сера, содержащаяся в исходном веществе массой 0,074 г, была переведена полностью в сульфат бария, масса которого оказалась равной 0,1165 г. Определить молекулярную формулу исходного вещества, если относительная плотность его паров по воздуху равна 5,1.
73. Какой объем озонированного кислорода, в котором объемная доля озона равна 10 %, необходим для полного сжигания пропана объемом 42 л (н. у.)?
74. Сплав меди с серебром массой 8,56 г растворили в избытке раствора азотной кислоты. Из полученного раствора была выделена смесь нитрата серебра с тригидратом нитрата меди (II) общей массой 27,6 г. Вычислить значения массовых долей металлов в исходной смеси.
75. Массовые доли кадмия и цинка в их сплаве равны соответственно 10 и 90 %. Какая масса этого сплава должна быть растворена в соляной кислоте с целью получения водорода объемом 100 л при температуре 19 °С и давлении 98,455 кПа?

Г Л А В А II

ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Все вещества делятся на простые и сложные. *Простыми* называются вещества, состоящие из атомов одного элемента, а *сложными* – состоящие из атомов двух или более элементов.

Названия простых веществ, как правило, совпадают с названиями соответствующих химических элементов, например литий, бор, сера. Исключение составляют: углерод, названия простых веществ которого – алмаз, графит, карбин, фуллерен, а также аллотропная модификация кислорода – озон.

Сложные неорганические вещества по составу подразделяются на двухэлементные (бинарные) и многоэлементные соединения.

Согласно принципу систематической номенклатуры, химическая формула сложного вещества разделяется на условно электроположительную и условно электроотрицательную составляющие. Первая составляющая ставится в формуле слева, а вторая – справа.

Название сложного вещества читается справа налево, т. е. вначале называется его электроотрицательная составляющая в именительном падеже, а затем электроположительная в родительном падеже.

Бинарные соединения

Названия бинарных соединений образуются из латинского корня названия более электроотрицательного элемента с суффиксом *-ид-* и русского названия менее электроотрицательного элемента в родительном падеже. Если менее электроотрицательный элемент может находиться в различных степенях окисления, то степень окисления указывается в скобках римскими цифрами.

Галогениды: NaCl – хлорид натрия, HI – иодид водорода, OF_2 – фторид кислорода (II), FeBr_2 – бромид железа (II).

Оксиды: Al_2O_3 – оксид алюминия, P_4O_{10} – оксид фосфора (V), CO – оксид углерода (II), Fe_2O_3 – оксид железа (III). Оксиды, содержащие группу атомов O_2^{2-} ($-\text{O}-\text{O}-$) называются *пероксидами*: H_2O_2 – пероксид водорода, BaO_2 – пероксид бария.

Халькогениды: (*сульфиды, селениды, теллуриды*): CuS – сульфид меди (II), Cu_2Se – селенид меди (I), Na_2Te – теллурид натрия.

Аналогично называются и другие бинарные соединения, например: *фосфиды*, типа Ca_3P_2 ; *карбиды* – CaC_2 ; *гидриды* – MgH_2 и другие.

Исключением из указанных правил являются водородные соединения неметаллов, проявляющие свойства кислот. Их названия образуются по правилам, принятым для кислот (см. ниже).

Традиционно к бинарным соединениям относят вещества, имеющие в своем составе, кроме атомов какого либо элемента, ионные производные водородных соединений азота: NH_4^+ – аммоний, NH_4Cl – хлорид аммония; NH_2^- – амид, KNH_2 – амид калия; NH^{2-} – имид, Na_2NH – имид натрия.

К псевдобинарным соединениям относят еще ряд веществ, содержащих устойчивые группировки атомов разных элементов, например цианид-ионы – CN^- , висмутит – BiO^+ , стибил – SbO^+ .

По функциональным признакам большинство указанных бинарных соединений являются солями или солеподобными соединениями, кроме оксидных и водородных соединений.

Оксиды подразделяются на *несолеобразующие (безразличные)* и *солеобразующие*. Несолеобразующие оксиды не взаимодействуют ни с кислотами, ни с основаниями (CO , NO , N_2O). Солеобразующие оксиды делятся на *основные, кислотные и амфотерные*.

Многоэлементные соединения

К этому типу неорганических веществ относится большинство соединений, которые имеют в своем составе электроотрицательные и электроположительные составляющие, содержащие более одного элемента.

Основания. Основаниями называются сложные вещества, состоящие из атомов металла и одной или нескольких гидроксогрупп.

Они являются твердыми кристаллическими веществами. Основное химическое свойство оснований – способность взаимодействовать с кислотами и кислотными оксидами с образованием солей. Основания щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs) и щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) растворимы в воде и называются *щелочами*. Систематические названия этого типа соединений состоят из слова гидроксид и названия элемента в родительном падеже с указанием его степени окисления, если это необходимо:

LiOH – гидроксид лития; Ba(OH)₂ – гидроксид бария;
Fe(OH)₃ – гидроксид железа (III); Re(OH)₄ – гидроксид рения (IV).

Кислоты. Это сложные вещества, состоящие из кислотных остатков и одного или нескольких атомов водорода, способных замещаться на атомы металлов.

Кислоты весьма разнообразны как по агрегатному состоянию (газообразные, жидкие, твердые), так и по физико-химическим свойствам. Большинство кислот хорошо растворимо в воде. Их важнейшее химическое свойство – способность образовывать соли при взаимодействии с основаниями и основными оксидами.

Число атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться на металл, называется *основностью кислоты*. HNO₃ – одноосновная, H₂SO₄ – двухосновная, H₃PO₄ – трехосновная, H₄P₂O₇ – четырехосновная, CH₃COOH – одноосновная кислоты.

Неорганические кислоты делятся на содержащие кислород (*оксокислоты*) типа H_nЭО_m и бескислородные типа H_nX_m, где Э – кислотобразующий элемент; X – атомы галогенов, халькогенов и некоторых других элементов; n и m – количество соответствующих атомов.

Продукты замещения в молекулах оксокислот атомов кислорода на группу –O–O– называются *пероксокислотами* (H₂SO₅), а продукты замещения кислорода на атомы серы – *тиокислотами* (H₃PS₄).

Традиционное название оксокислоты состоит из двух слов – прилагательного от корня названия кислотобразующего элемента и группового слова «кислота», например серная кислота, борная кисло-

та. Если элемент образует несколько кислот, то различие между ними регулируется с помощью суффиксов, присоединяемых к корню русского названия элемента: **-н-**, **-в-** или **-ев-** при высшей или единственной степени окисления и **-ов-**, **-ист-**, **-новат-**, **-новатист-** при промежуточных и низших степенях окисления.

Соли представляют собой продукты замещения атомов водорода в кислоте на металл или группы OH^- в основании на кислотный остаток.

В зависимости от степени замещения иона водорода в кислотах или OH^- группы в основаниях образующиеся соли классифицируются на *кислые соли* (гидросоли) типа NaHSO_3 , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, *средние* (полное замещение H и OH) типа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2CO_3 , и *основные* (гидроксо-соли) типа $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}$, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

Различают также *двойные соли*, образованные двумя металлами и одним кислотным остатком ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$), *смешанные*, образованные одним металлом и двумя кислотными остатками (CaClOCl или CaOCl_2 , $\text{Sr}(\text{HS})\text{Cl}$) и комплексные соли ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$).

Большинство неорганических солей представляют собой соединения с ионной кристаллической структурой и относительно высокими температурами плавления и кипения. Многие соли хорошо растворимы в воде.

Традиционные названия солей состояются из названий анионов в именительном падеже и названий катионов в родительном падеже. Название аниона включает корень русского или латинского названия кислотообразующего элемента с добавлением суффикса, соответствующего той или иной степени окисления элемента.

Если кислотообразующий элемент имеет только одну степень окисления, то добавляется суффикс **-ат-**:

Na_2CO_3 – карбонат натрия; K_2SiO_3 – силикат калия.

Если кислотообразующий элемент имеет две степени окисления, то при высшей степени окисления добавляется суффикс **-ат-**, а при низшей **-ит-**:

CaSO_4 – сульфат кальция; MgSO_3 – сульфит магния.

При наличии анионов, соответствующих четырем степеням окисления кислотообразующего элемента, их названия образуются таким образом: для обозначения высшей степени окисления используются приставка **пер-** и суффикс **-ат-**:

$\text{KBr}^{+7}\text{O}_4$ – пербромат калия;

затем (в порядке уменьшения степеней окисления) без приставки суффикс **-ат**:

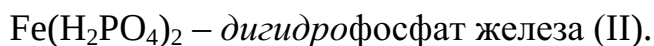


суффикс **-ит**: $\text{KBr}^{+3}\text{O}_2 - \text{бромит калия};$

для наименьшей положительной степени окисления – приставка – **ги-**
по- и суффикс **-ит**:



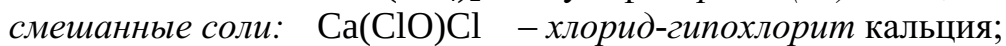
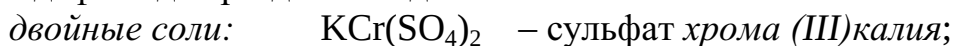
При построении традиционных названий *кислых солей* к названию аниона средней соли добавляется приставка **гидро-** и числовая приставка, если количество атомов водорода в анионе больше единицы:



Гидроксосоли традиционно называют добавлением к названию катиона приставки **гидроксо-**:



Названия *двойных и смешанных солей* строятся обычным образом. Единственная особенность при письменной записи – это постановка дефиса для разделения двойной части катиона или аниона:



Традиционные названия средних солей наиболее употребительных оксокислот приведены ниже:

Традиционное название кислоты	Формула	Традиционное название средней соли
Борная	H_3BO_3	Бораты
Угольная	H_2CO_3	Карбонаты
Метакремниевая	H_2SiO_3	Метасиликаты
Ортокремниевая	H_4SiO_4	Ортосиликаты
Мышьяковая	H_3AsO_4	Арсенаты
Мышьяковистая	H_3AsO_3	Арсениты
Фосфорная	H_3PO_4	Фосфаты
Дифосфорная	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Дифосфаты
Фосфористая	H_3PO_3	Фосфиты

Традиционное название кислоты	Формула	Традиционное название средней соли
Фосфорноватистая	H_3PO_2	Гипофосфиты
Азотная	HNO_3	Нитраты
Азотистая	HNO_2	Нитриты
Хромовая	H_2CrO_4	Хроматы
Дихромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихроматы
Серная	H_2SO_4	Сульфаты
Сернистая	H_2SO_3	Сульфиты
Марганцовая	HMnO_4	Перманганаты
Марганцовистая	H_2MnO_4	Манганаты
Хлорноватистая	HClO	Гипохлориты
Хлористая	HClO_2	Хлориты
Хлорноватая	HClO_3	Хлораты
Хлорная	HClO_4	Перхлораты

Задачи для решения

76. Написать формулы оксидов, соответствующих указанным гидроксидам: H_4SiO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, H_3AsO_3 , H_6TeO_6 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
77. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:
 а) $\text{Ba} \rightarrow \text{BaO} \rightarrow \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{BaSO}_4$;
 б) $\text{Mg} \rightarrow \text{MgSO}_4 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{MgCl}_2$.
78. Какие из указанных газов вступают в химическое взаимодействие с раствором щелочи: HCl , H_2S , NO_2 , N_2 , Cl_2 , CH_4 , SO_2 , NH_3 ? Написать уравнения соответствующих реакций.
79. Какие соли можно получить, имея в своем распоряжении CuSO_4 , AgNO_3 , K_3PO_4 , BaCl_2 ? Написать уравнения реакций и назвать полученные соли.
80. С каким из перечисленных ниже веществ будет реагировать соляная кислота: B_2O_3 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, CaO , AgNO_3 , SiO_2 , H_3PO_4 ? Составить уравнения соответствующих реакций.
81. Какие из указанных веществ реагируют с гидроксидом натрия: HNO_3 , CaO , CO_2 , CuSO_4 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, P_4O_{10} ? Составить уравнения реакций.
82. Напишите уравнения реакций, свидетельствующих об основных свойствах FeO , Cs_2O , HgO , Bi_2O_3 .

83. Напишите уравнения реакций, доказывающие кислотный характер SeO_2 , SO_3 , Mn_2O_7 , P_4O_6 , CrO_3 .
84. Назовите соли: SbCl_2NO_3 , $(\text{Fe}(\text{OH})_2)_2\text{CrO}_4$, $(\text{AlOH})\text{SO}_4$, $\text{Cd}(\text{HS})_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.
85. Написать уравнения реакций образования $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в результате взаимодействия:
- а) основного и кислотного оксидов;
 - б) основания и кислотного оксида;
 - в) основного оксида и кислоты;
 - г) основания и кислоты.
86. Назвать соли: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NaH_2SbO_4 , $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2$, CrOHSO_4 , NaHS .
87. Приведите примеры оксидов, которые при взаимодействии с водой образуют две кислоты. Как взаимодействуют с раствором гидроксида кальция N_2O_3 ; N_2O_5 ; NO_2 ?
88. Осуществите превращения через промежуточный продукт: $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO}$; $\text{MnBr}_2 \rightarrow \text{MnO}$. Как можно для одного и того же элемента из одного оксида получить другой, например: CuO из Cu_2O ; FeO из Fe_2O_3 ; P_4O_{10} из P_4O_6 ; MnO из Mn_2O_7 ; NO_2 из NO ?
89. На каком различии в свойствах может быть основано разделение следующих оксидов: BaO и MgO ; PbO и ZnO ; SiO_2 и Na_2O ; MnO и ZnO ; FeO и SiO_2 ?
90. Чем определяется основность кислот? Приведите примеры кислот разной основности и напишите их графические формулы. Как следует рассматривать строение молекулы фосфористой кислоты, исходя из того, что она ведет себя только как двухосновная?
91. На примере мета-, орто-, полифосфорных кислот покажите, чем отличаются эти формулы друг от друга и при каких условиях происходят их взаимопревращения?
92. Какие соединения образуются при термическом разложении следующих кислот или действии на них водоотнимающих средств: HNO_2 ; HClO ; H_3PO_3 ; H_2WO_4 ; H_3AsO_4 ; HBO_2 ; $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$; HAsO_3 ; $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$?
93. С какими из перечисленных веществ взаимодействует соляная кислота: CaO ; N_2O_3 ; AgNO_3 ; SO_3 ; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; CuSO_4 ; FeS ; FeO ; Cu ; Zn ?
94. Основные свойства какого гидроксида выражены сильнее и почему: $\text{As}(\text{OH})_3$ или $\text{Bi}(\text{OH})_3$; $\text{Sn}(\text{OH})_2$ или $\text{Sn}(\text{OH})_4$; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Be}(\text{OH})_2$?

95. Определите массу гидроксида натрия, который может быть получен из морской соли массой 1 т при условии, что массовая доля хлорида натрия в ней составляет 95 %.
96. Найдите массовую долю гидроксида натрия, превратившегося в карбонат за счет поглощения CO_2 воздуха, если масса гидроксида возросла с 200 до 232,5 г. Чему равен объем (н. у.) поглощенного при этом CO_2 ?
97. В каком объемном отношении должны быть смешаны растворы H_3PO_4 и NaOH одинаковой молярной концентрации для получения гидро- и дигидрофосфата натрия?
98. Напишите уравнения реакций, которые последовательно протекают при постепенном добавлении:
- NaOH к раствору гидросульфата цинка;
 - серной кислоты к свежесозданному гидроксиду алюминия.
99. Напишите уравнения реакций, при помощи которых перечисленные ниже соли могут быть переведены в средние: $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$, $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$, FeOHSO_4 , $(\text{BiOH})\text{SO}_4$.
100. Какие из солей BaClNO_3 , KNa_2PO_4 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $(\text{BiO})_2\text{SO}_4$, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ взаимодействуют с: а) H_2SO_4 , б) NaOH ? Назовите исходные соли и продукты возможных реакций, напишите их графические формулы.
101. Какими способами можно получить из одной соли другую:
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$,
 - $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CuSO}_4$,
 - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{FeCl}_3$,
 - $\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{BaCrO}_4$,
 - $\text{NaAlO}_2 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,
 - $\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaCl}_2$?
102. Напишите уравнения реакций, которые протекают в водном растворе между FeS и HCl , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ и H_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и NaOH , NaHSO_4 и NH_3 , $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
103. Термическим разложением каких солей можно получить три оксида в разных агрегатных состояниях?
104. Напишите уравнения реакций, которые протекают в водном растворе между следующими веществами: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NO_2 ; NH_3 и SO_2 ; CaCl_2 и Na_2HPO_4 ; H_2SO_4 и FeOHSO_4 ; CaHAsO_3 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ и KOH ; $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$ и BaCl_2 .
105. При помощи каких реакций можно осуществить следующие переходы от одного вещества к другому:
- $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$;
 - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{FeNO}_3\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$;
 - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{FeCl}_3$;
 - $\text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeOH}\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeClSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$;
 - $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnS} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow (\text{ZnOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn}$.

Г Л А В А III

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Термодинамика изучает закономерности обмена энергией между системой и внешней средой, возможность, направление и пределы самопроизвольного протекания химических процессов.

Система – совокупность веществ или частиц, отделенных от внешней среды. Различают гомогенные и гетерогенные системы. **Гомогенные** системы состоят из одной фазы, **гетерогенные** системы – из двух или более фаз. **Фаза** – это часть системы, однородная во всех ее точках по химическому составу и свойствам и отделенная от других фаз системы поверхностью раздела.

Химическая система характеризуется определенными **параметрами**. К параметрам системы относятся температура T , давление p , объем V , масса m и концентрация c .

Термодинамическое состояние системы описывается **функциями состояния**, которые однозначно определяются через параметры состояния p , V и T . Изменение хотя бы одного из них влечет за собой изменение всех функций состояния системы. Последние не зависят от пути и времени процесса, приводящих систему в данное состояние. К функциям состояния (называемых также **термодинамическими потенциалами**) относятся:

U – внутренняя энергия;

H – энтальпия;

S – энтропия;

G – энергия Гиббса (свободная энергия).

Внутренняя энергия системы U – это ее полная энергия, состоящая из кинетической и потенциальной энергии всех частиц системы (молекул, атомов, ядер, электронов). Поскольку полный учет всех составляющих невозможен, поэтому при термодинамическом изучении системы достаточно знать лишь *изменение* ее внутренней энергии при переходе из одного состояния (U_1) в другое (U_2):

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

Большинство химических реакций идет при постоянном давлении (*изобарные процессы*) и система может обмениваться энергией (теплотой Q) с окружающей средой и совершать работу A против сил внешнего давления или, наоборот, над системой может быть совершена работа:

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

В общем виде работа

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V.$$

Если над системой совершается работа, то она считается *положительной*, а если система сама совершает работу, то такая работа считается *отрицательной*:

$$A = -p\Delta V.$$

Поэтому в нашем случае ($p = \text{const}$):

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V$$

или

$$U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1),$$

откуда

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Функция $U + pV$, обозначенная через H , называется *энтальпией*. Энтальпия есть функция состояния и имеет размерность энергии (кДж).

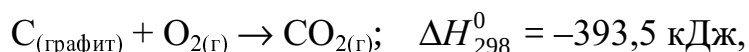
$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Тепловой эффект реакции при постоянном давлении и температуре соответствует изменению энтальпии системы в ходе реакции. Он зависит от природы реагентов и продуктов, их физического состояния, условий (T , p) проведения реакции, а также от количества веществ, участвующих в реакции.

Обычно термодинамические величины определяют при *стандартных условиях*: $p = 101,32$ кПа и $T = 298$ К (25°C).

Стандартная энтальпия реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ, находящихся в стандартных состояниях, называется стандартной энтальпией образования этого вещества, например $\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2) = -393,5$ кДж/моль, $\Delta_f H_{298}^0(\text{HgO}) = -90,9$ кДж/моль. Энтальпия образования простых веществ в стандартном состоянии принимается равной 0.

Химические уравнения, в которых указаны изменения энтальпии (тепловые эффекты реакций), называются *термохимическими уравнениями*:



или



Если в результате реакции теплота выделяется ($Q > 0$), то энтальпия системы понижается ($\Delta H < 0$). Такая реакция называется *экзотермической*.

кой. Реакция, протекающая с поглощением теплоты ($Q < 0$), т. е. с повышением энтальпии системы ($\Delta H > 0$), называется *эндотермической*.

Основным законом термохимии является закон Гесса: *тепловой эффект реакции определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое.*

Следствие из закона Гесса: *стандартный тепловой эффект реакции равен сумме стандартных теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:*

$$\Delta H_{298}^0 (\text{р-ции}) = \sum \Delta_f H_{298}^0 (\text{прод.}) - \sum \Delta_f H_{298}^0 (\text{исх.})$$

Пример 1. Пользуясь данными о стандартных энтальпиях образования веществ в реакции $2\text{Mg}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = 2\text{MgO}_{(\text{к})} + \text{C}_{(\text{графит})}$ вычислить ΔH^0 реакции.

Решение:

Исходя из табличных данных по энтальпиям образования CO_2 и MgO и учитывая, что стандартные энтальпии образования веществ равны нулю, находим величину стандартной энтальпии реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= 2\Delta_f H_{298}^0 (\text{MgO}) - \Delta_f H_{298}^0 (\text{CO}_2) = \\ &= -601,8 \cdot 2 + 393,5 = -810,1 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Пример 2. Исходя из теплоты образования газообразного диоксида углерода (CO_2) = $-393,5$ кДж/моль) и термохимического уравнения $\text{C}_{(\text{графит})} + 2\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{N}_{2(\text{г})}$; $\Delta H_{298}^0 = -557,5$ кДж. Вычислить теплоту образования $\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})}$.

Решение:

$$\Delta H_{298}^0 (\text{р-ции}) = (\Delta_f H_{298}^0 (\text{CO}_2) + 0) - (2\Delta_f H_{298}^0 (\text{N}_2\text{O}) + 0),$$

откуда

$$\begin{aligned} 2\Delta_f H_{298}^0 (\text{N}_2\text{O}) &= \Delta_f H_{298}^0 (\text{CO}_2) - \Delta H_{298}^0 (\text{р-ции}) = \\ &= -393,5 - (-557,5) = 164 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Следовательно, $\Delta_f H_{298}^0 (\text{N}_2\text{O}) = 164 / 2 = 82$ кДж/моль.

Направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется совместным действием двух факторов: 1) *тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией (в случае изобарных процессов – с наименьшей энтальпией);* 2) *тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния, т. е. состояния, которое может быть реализовано наибольшим числом равновероятных способов (микросостояний).*

Мерой первой из этих тенденций для изобарных процессов служит изменение энтальпии в химической реакции: отрицательный знак ΔH указывает на уменьшение, а положительный – на возрастание энтальпии системы.

Мерой вероятности (неупорядоченности, беспорядка) состояния системы в термодинамике принято считать *энтропию* S – величину пропорциональную логарифму числа равновероятных микросостояний, через которые может быть реализовано данное макросостояние:

$$S = k \cdot \ln W.$$

Единица измерения энтропии – Дж/моль·К.

Энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое и из жидкого в газообразное, при растворении кристаллов, при расширении газов, при химических взаимодействиях, приводящих к увеличению числа частиц, и прежде всего частиц в газообразном состоянии. Напротив, все процессы, в результате которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, сжатие, уменьшение числа частиц), сопровождаются уменьшением энтропии.

Пример 3. Не производя вычислений, определить знак изменения энтропии в следующих реакциях:



Решение:

В реакции (1) 1 моль вещества в кристаллическом состоянии образует 3 моль газов, следовательно, $\Delta S_1 > 0$. В реакциях (2) и (3) уменьшается как общее число молей, так и число молей газообразных веществ, так что $\Delta S_2 < 0$ и $\Delta S_3 < 0$. При этом ΔS_3 имеет более отрицательное значение, чем ΔS_2 , так как $S(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) < S(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})})$.

Для энтропии справедливо утверждение, аналогичное рассмотренному выше для ΔH : *изменение энтропии системы в результате химической реакции (ΔS) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ*. Как и при вычислении энтальпии, суммирование производят с учетом стехиометрических коэффициентов.

Стандартная энтропия простых веществ, в отличие от энтальпии образования простых веществ, не равна нулю.

Функцией состояния, одновременно отражающей влияние обеих упомянутых выше тенденций на направление протекания химических процессов, служит *энергия Гиббса (свободная энергия)*, связанная с энтальпией и энтропией соотношением

$$G = H - TS,$$

где T – абсолютная температура.

Как видно, энергия Гиббса имеет ту же размерность, что и энтальпия, и поэтому обычно выражается в Дж или кДж.

Для *изобарно-изотермических процессов* (т. е. процессов, протекающих при постоянных температуре и давлении) изменение энергии Гиббса равно:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Как и в случае ΔH и ΔS , *изменение энергии Гиббса ΔG в результате химической реакции (энергия Гиббса реакции) равно сумме энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса образования исходных веществ*; суммирование производят с учетом числа молей участвующих в реакции веществ.

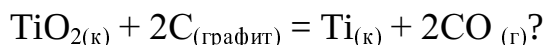
Энергию Гиббса образования вещества относят к 1 молю этого вещества и обычно выражают в кДж/моль; при этом ΔG^0 образования наиболее устойчивой модификации простого вещества принимают равной нулю.

При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$). Это есть условие принципиальной возможности осуществления данного процесса.

В приведенной таблице показана возможность и условия протекания реакции при различных сочетаниях знаков ΔH и ΔS .

Знак изменения функции			Принципиальная возможность и условия протекания реакции
ΔH	ΔS	ΔG	
–	+	–	Возможна при любой температуре
+	–	+	Принципиально невозможна
–	–	$\pm$	Возможна при низких температурах
+	+	$\pm$	Возможна при высоких температурах

Пример 4. Пользуясь справочными данными установить, возможно ли при температурах 298 и 2500К восстановление оксида титана (IV) до свободного металла по схеме:



Зависимостью ΔH° и ΔS° от температуры пренебречь.

Решение:

Значения $\Delta G_{\text{обр}}^0$ (в кДж/моль) при 298 К для TiO_2 (–888,6) и CO (–137,1). Тогда для рассматриваемой реакции: $\Delta G_{298}^0 = -137,1 \cdot 2 - (-888,6) = 614,4$ кДж. Поскольку $\Delta G_{298}^0 > 0$, восстановление TiO_2 при 298 К невозможно.

Для расчета ΔG_{2500}^0 воспользуемся уравнением $\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. При этом, в соответствии с указанием в условии задачи, используем значения ΔH° и ΔS° при 298 К. Для расчета ΔH° и ΔS° реакций необходимо найти в таблице значения $\Delta H_{\text{обр}}^0$ для TiO_2 (–943,9) и CO (–110,5), а также значения S° для TiO_2 (50,3), C (5,7), Ti (30,6) и CO (197,5).

Тогда для рассматриваемой реакции:

$$\Delta H^\circ = -110,5 \cdot 2 - (-943,9) = 722,9 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^\circ = 30,6 + 197,5 \cdot 2 - 50,3 - 5,7 \cdot 2 = -363,9 \text{ Дж/К}.$$

Теперь находим ΔG_{2500}^0 реакции, выражая ΔS° в кДж/К:

$$\begin{aligned}\Delta G_{2500}^0 &= \Delta H_{2500}^0 - T\Delta S_{2500}^0 = 722,9 - 2500 \cdot 363,9/1000 = \\ &= 722,9 - 909,8 = -186,9 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Таким образом, $\Delta G_{2500}^0 < 0$, так что восстановление TiO_2 графитом при 2500 К возможно.

Вопросы для самостоятельной подготовки

1. Дайте определение понятиям: *система, фаза, среда, макро- и микросостояние*.
2. Какие системы называются гомогенными, а какие – гетерогенными?
3. Какие два фактора определяют самопроизвольное протекание химических реакций в данном направлении?
4. Назовите основные термодинамические величины, характеризующие состояние системы. Почему они носят название *функций состояния*?
5. Рассмотрите смысл понятий *внутренняя энергия системы* и *энтальпия*. Приведите примеры реакций, у которых $\Delta H > \Delta U$ и $\Delta U > \Delta H$.
6. Какие факторы определяют величину изменения энтальпии реакции? Как зависит эта величина от энергии активации, пути и условия протекания процесса, присутствия катализаторов?

7. Могут ли быть экзотермичными процессы диссоциации молекул на атомы, ионы; эндотермичными – процессы образования молекул из атомов, радикалов, из других молекул?
8. Объясните смысл понятия *энтальпия образования вещества*. Сформулируйте условия стандартизации этой характеристики. Чем отличаются стандартные условия от нормальных?
9. Сформулируйте закон Гесса. Какая связь между тепловым эффектом (энтальпией) реакции и энтальпиями образования исходных веществ и продуктов реакции?
10. Чем объясняется самопроизвольное протекание некоторых реакций с поглощением тепла ($\Delta H > 0$)?
11. Дайте объяснение понятия *энтропия*.
12. Не проводя расчета, определите знак изменения энтропии в ходе следующих процессов:
 - а) $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$;
 - б) $2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2\text{SO}_2(\text{г})$;
 - в) $\text{MgO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{MgCO}_3(\text{к})$;
 - г) лед $\rightarrow$ вода $\rightarrow$ пар;
 - д) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{р-р}) = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$.
13. Дайте определение понятия *энергия Гиббса*.
14. Каково соотношение между величиной изменения энергии Гиббса и величинами изменения энтальпии и энтропии системы?
15. Почему ΔG может рассматриваться как критерий самопроизвольности протекания химической реакции? Возможны ли случаи, когда реакции с $\Delta G < 0$ практически не идут? Дайте объяснение.
16. Учитывая роль энтальпийного и энтропийного факторов и температуры в определении величины ΔG , выделите четыре общих типа реакций, различающихся возможностью и температурными условиями протекания.

Задачи для решения

106. Что называют тепловыми эффектами реакций? В каких случаях уравнения химических реакций называют термохимическими?
107. Какие условия состояния системы принимают в термодинамике в качестве стандартных? Какими символами их обозначают?
108. Что называют внутренней энергией системы? Почему в термодинамических расчетах используют не абсолютные значения внутренней энергии U , а ее изменение ΔU при переходе системы из одного состояния в другое?

109. Каким уравнением определяется энтальпия и ее изменение? Какой закон является основным законом термохимии? Дайте его формулировку.
110. Какой функцией состояния характеризуется тенденция системы к достижению так называемого наиболее вероятного состояния, которому соответствует максимальная беспорядочность распределения частиц?
111. Как изменяется энтропия системы с повышением температуры в реакциях синтеза и разложения веществ?
112. Как изменяется энтропия системы при испарении, конденсации, увеличении давления, фазовых переходах?
113. Какими одновременно действующими факторами определяется направленность химического процесса?
114. При соединении 2,1 г железа с серой выделилось 3,77 кДж. Рассчитать теплоту образования сульфида железа.
115. Определить стандартную энтальпию (ΔH_{298}^0) образования PH_3 , исходя из уравнения:



116. Исходя из теплового эффекта реакции



определить ΔH_{298}^0 образования *орто*фосфата кальция.

117. Сравнить ΔH_{298}^0 реакции восстановления оксида железа (III) различными восстановителями при 298 К:
- $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})};$
 - $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{C}_{(\text{графит})} = 2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{CO}_{(\text{г})};$
 - $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{CO}_{(\text{г})} = 2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{CO}_{2(\text{г})}.$
118. Вычислить значение ΔH^0 для протекающих в организме реакций превращения глюкозы:
- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к}) = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} + 2\text{CO}_2(\text{г});$
 - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к}) + 6\text{O}_2(\text{г}) = 6\text{CO}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}.$
- Какая из этих реакций поставляет организму больше энергии?
119. Не производя вычислений, установить знак ΔS^0 следующих процессов:
- $2\text{NH}_{3(\text{г})} = \text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})};$
 - $\text{CO}_{2(\text{к})} = \text{CO}_{2(\text{г})};$
 - $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_2(\text{г});$
 - $2\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 2\text{SO}_2(\text{г});$
 - $2\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{CO}_2(\text{г}).$

120. Не производя вычислений, указать, для каких из перечисленных процессов изменение энтропии положительно:
- $\text{MgO}_{(\text{к})} + \text{H}_{2(\text{г})} = \text{Mg}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$;
 - $\text{C}_{(\text{графит})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{(\text{г})}$;
 - $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{водн})} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{водн})} + \text{H}^+_{(\text{водн})}$;
 - $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$;
 - $\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{к})} = \text{N}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$.
121. Установить, протекание каких из нижеследующих реакций возможно в стандартных условиях:
- $\text{N}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{г})} = \text{N}_2\text{O}_{(\text{г})}$;
 - $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$;
 - $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{CO}_{(\text{г})} = 2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{CO}_{2(\text{г})}$.
122. Указать, какие из реакций образования оксидов азота и при каких температурах (высоких или низких) могут протекать самопроизвольно:
- $2\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})}$; $\Delta H^\circ_{298} > 0$
 - $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{(\text{г})}$; $\Delta H^\circ_{298} > 0$
 - $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{к})}$; $\Delta H^\circ_{298} < 0$
 - $\text{NO}_{(\text{г})} + \text{NO}_{2(\text{г})} = \text{N}_2\text{O}_{3(\text{к})}$; $\Delta H^\circ_{298} < 0$
123. Определите значения ΔG°_{298} , ΔH°_{298} и ΔS°_{298} для нижеприведенных реакций и установите температурные условия их осуществления в прямом направлении:
- $\text{NiO}_{(\text{к})} + \text{Pb}_{(\text{к})} = \text{Ni}_{(\text{к})} + \text{PbO}_{(\text{к})}$;
 - $2\text{NH}_{3(\text{г})} = 3\text{H}_{2(\text{г})} + \text{N}_{2(\text{г})}$;
 - $\text{CaCO}_{3(\text{к})} = \text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$.
124. По изменению стандартной энтальпии и энтропии реакции вычислить изменение энергии Гиббса:
- $$\text{H}_{2(\text{г})} + \text{F}_{2(\text{г})} = 2\text{HF}_{(\text{г})}$$
125. Оценить термодинамическую возможность протекания в стандартных условиях реакции: $\text{N}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{NH}_4\text{NO}_{2(\text{т})}$.
126. Используя справочные данные, определить, какая из реакций термодинамически возможна в стандартных условиях:
- $\text{CaCO}_{3(\text{т})} = \text{CaO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$;
 - $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{CaO}_{(\text{т})} = \text{CaCO}_{3(\text{т})}$;
 - $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{CaCO}_{3(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$.
127. Оценить принципиальную возможность осуществления реакции между компонентами атмосферы: а) при стандартных условиях; б) при повышенной температуре:
- $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{NO}_{(\text{г})}; \text{NO}_{2(\text{г})}$;
 - $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_{2(\text{т})}$;
 - $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{т})}$;
 - $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{HNO}_{3(\text{ж})}$.

Г Л А В А IV

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Факторы, влияющие на скорость химической реакции

Скорость гомогенной реакции – это величина, численно равная изменению концентрации (обычно молярной) любого участника реакции в единицу времени.

Средняя скорость реакции $v_{\text{ср}}$ в интервале времени от t_1 до t_2 определяется соотношением: $v_{\text{ср}} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{|\Delta c|}{|\Delta t|}$.

Основные факторы, влияющие на скорость гомогенной химической реакции:

- природа реагирующих веществ;
- концентрация; давление (если в реакции участвуют газы);
- температура;
- катализатор.

Все химические реакции по стадийности подразделяются на элементарные и сложные. Большинство химических реакций представляют собой сложные процессы, протекающие в несколько стадий, т. е. состоящие из нескольких элементарных процессов.

Для элементарных реакций справедлив **закон действующих масс**: *скорость элементарной химической реакции при данной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.*

Для реакции в общем виде $aA + bB \rightarrow \dots$ ее скорость, согласно закону действующих масс, выражается соотношением:

$$v = kc^a(A)c^b(B),$$

где $c(A)$ и $c(B)$ – молярные концентрации реагирующих веществ A и B ; k – константа скорости данной реакции. Физический смысл константы скорости – она численно равна скорости химической реакции при концентрациях реагирующих веществ $c(A)$ и $c(B) = 1$ моль/л. Константа скорости гомогенной реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры и катализатора.

Большинство химических реакций являются сложными, протекающими через множество промежуточных стадий. В таком случае закон действующих масс применим только к каждой отдельной стадии.

Для гетерогенных реакций в уравнение закона действующих масс входят концентрации не всех реагентов, а только **газообразных или растворенных**. Так, для реакции горения угля $C_{(к)} + O_{2(г)} \rightarrow CO_{2(г)}$ уравнение скорости имеет вид $v = k \cdot c(O_2)$.

Пример 1. Для реакции $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2NO_{2(г)}$, протекающей в газовой фазе, константа скорости равна 0,8. Рассчитайте: а) начальную скорость реакции, если исходные концентрации веществ равны: $c(NO) = 0,4$ моль/л, $c(O_2) = 0,3$ моль/л; б) скорость этой реакции в момент, когда прореагирует 25 % NO.

Решение:

а) В соответствии с законом действующих масс, скорость данной реакции описывается уравнением: $v = k \cdot c^2(NO) \cdot c(O_2)$. Следовательно, скорость реакции в начальный момент времени будет равна:

$$v_0 = 0,8 \cdot 0,4^2 \cdot 0,3 = 0,0384 \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

б) Скорость этой реакции в момент, когда прореагирует 25 % NO описывается уравнением: $v_1 = k \cdot c_1^2(NO) \cdot c_1(O_2)$, где $c_1(NO)$ и $c_1(O_2)$ – новые концентрации NO и O_2 (после того, как прореагировало 25 % NO).

Исходя из уравнения реакции, рассчитаем величины $c_1(NO)$ и $c_1(O_2)$.

25 % NO составляет $\Delta c(NO) = 0,4 \cdot 0,25 = 0,1$ моль/л, тогда $c_1(NO) = c_0(NO) - \Delta c(NO) = 0,4 - 0,1 = 0,3$ моль/л. В соответствии со стехиометрическими коэффициентами уравнения реакции, уменьшение концентрации O_2 равно $\Delta c(O_2) = \Delta c(NO) : 2 = 0,1 : 2 = 0,05$ моль/л. Таким образом, $c_1(O_2) = c_0(O_2) - \Delta c(O_2) = 0,3 - 0,05 = 0,25$ моль/л. Следовательно, $v_1 = 0,8 \cdot 0,3^2 \cdot 0,25 = 0,018$ моль/л · с.

Пример 2. Как изменится скорость реакции $2NO_{(г)} + Cl_{2(г)} \leftrightarrow 2NOCl_{(г)}$, если: а) увеличить давление в реакционном сосуде в два раза; б) уменьшить объем сосуда в 4 раза?

Решение:

а) В соответствии с законом действующих масс, скорость данной реакции описывается уравнением: $v = k \cdot c^2(NO) \cdot c(Cl_2)$. Поскольку увеличение давления приводит к пропорциональному увеличению концентраций газообразных веществ, концентрации реагентов в новых условиях будут равны: $c_1(NO) = 2c_0(NO)$, $c_1(Cl_2) = 2c_0(Cl_2)$. Константа скорости реакции при увеличении давления не изменяется, и скорость реакции в новых условиях будет равна:

$$\begin{aligned} v_1 &= k \cdot c_1^2(NO) \cdot c_1(Cl_2) = k \cdot (2c_0(NO))^2 \cdot (2c_0(Cl_2)) = \\ &= 8 \cdot k \cdot c_0^2(NO) \cdot c_0(Cl_2). \end{aligned}$$

Отсюда следует, что $\frac{v_1}{v} = \frac{8 \cdot k \cdot c_0^2(\text{NO}) \cdot c_0(\text{Cl}_2)}{k \cdot c_0^2(\text{NO})c_0(\text{Cl}_2)} = 8$.

Скорость реакции увеличится в 8 раз.

б) Уменьшение объема сосуда в 4 раза приводит к соответствующему увеличению концентраций реагентов. Таким образом, $c_2(\text{NO}) = 4 \cdot c_0(\text{NO})$, а $c_2(\text{Cl}_2) = 4 \cdot c_0(\text{Cl}_2)$. Решая задачу по аналогии с предыдущим пунктом, получим $\frac{v_2}{v} = 64$, т. е. уменьшение объема сосуда в 4 раза приведет к увеличению скорости в 64 раза.

Влияние температуры на скорость химической реакции

Зависимость скорости реакции от температуры приближенно определяется эмпирическим *правилом Вант-Гоффа*: при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза (в γ раз):

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

где v_{T_2} и v_{T_1} – скорости реакции соответственно при температурах T_2 и T_1 ; γ – температурный коэффициент скорости реакции, который вычисляется на основе экспериментальных данных и принимает значения для большинства реакций от 2 до 4. Для данной реакции γ – величина практически постоянная при $\Delta T \leq \approx 100^\circ$.

С помощью правила Вант-Гоффа возможно лишь примерно оценить влияние температуры на скорость реакции. Более точное описание зависимости скорости реакции от температуры осуществимо в рамках теории активных столкновений Аррениуса.

В теории активации влияние *температуры и катализатора* на скорость химической реакции описывается следующим уравнением для константы скорости химической реакции:

$$k = Ae^{\frac{E_a}{RT}},$$

где A – постоянный множитель, не зависящий от температуры, определяющийся природой реагирующих веществ; R – универсальная газовая постоянная; E_a – энергия активации; e – основание натурального логарифма. Как следует из уравнения Аррениуса, константа скорости реакции тем больше, чем меньше энергия активации.

Пример 3. Температурный коэффициент скорости химической реакции равен 2,1. Во сколько раз возрастет скорость реакции при увеличении температуры в реакционном сосуде с 15 до 38 °С?

Решение:

В соответствии с правилом Вант-Гоффа:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}; \quad \frac{v_{38^\circ}}{v_{15^\circ}} = 2,1^{\frac{38 - 15}{10}} = 2,1^{2,3} = 5,5.$$

Примечание. Если у Вашего калькулятора отсутствует кнопка возведения в степень, то такие арифметические выражения можно вычислять через стадии логарифмирования и последующего потенцирования:

$$\lg \frac{v_{38^\circ}}{v_{15^\circ}} = \lg 2,1^{2,3} = 2,3 \cdot \lg 2,1 = 0,74, \text{ а } \frac{v_{38^\circ}}{v_{15^\circ}} = 10^{0,74} \approx 5,5.$$

Химическое равновесие

Химические реакции, в результате которых исходные вещества полностью превращаются в продукты реакции, называются *необратимыми*. Реакции, идущие одновременно в двух противоположных направлениях (прямом и обратном), называются *обратимыми*.

В обратимых реакциях состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакции равны ($v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$), называется *состоянием химического равновесия*. Химическое равновесие является динамическим, т. е. его установление не означает прекращение реакции. В общем случае для любой обратимой реакции $aA + bB \leftrightarrow dD + eE$, независимо от ее механизма, выполняется соотношение:

$$K = \frac{c^d(D)c^e(E)}{c^a(A)c^b(B)}.$$

При установившемся равновесии произведение концентраций продуктов реакции, отнесенное к произведению концентраций исходных веществ, для данной реакции при данной температуре представляет собой постоянную величину, называемую *константой равновесия* (K).

Пример 4. Найдите константу равновесия реакции $2A + B \leftrightarrow 2D$, протекающей в газовой фазе в закрытом сосуде, если исходные концентрации A и B равны соответственно 0,6 моль/л и 0,4 моль/л, а к моменту наступления равновесия прореагировало 25 % вещества B .

Рассчитайте изменение давления в системе по сравнению с первоначальным.

Решение:

Запишем выражение константы равновесия для этой реакции:

$$K = \frac{c^2(D)}{c^2(A) \cdot c(B)}.$$

Определим равновесные концентрации веществ.

К моменту наступления равновесия прореагировало 25 % вещества B , следовательно, $\Delta c(B) = 0,25 \cdot c_0(B) = 0,25 \cdot 0,4 = 0,1$ моль/л. Равновесная концентрация вещества B равна: $c(B) = c_0(B) - \Delta c(B) = 0,4 - 0,1 = 0,3$ моль/л.

В соответствии с уравнением реакции, $\Delta c(A) = 2\Delta c(B) = 2 \cdot 0,1 = 0,2$ моль/л. Следовательно, равновесная концентрация вещества A равна: $c(A) = c_0(A) - \Delta c(A) = 0,6 - 0,2 = 0,4$ моль/л.

В соответствии с уравнением реакции, количество образовавшегося вещества D численно равно количеству прореагировавшего вещества A , поэтому $\Delta c(D) = 0,2$ моль/л. Так как в первоначальный момент вещество D отсутствовало, то равновесная концентрация D равна $c(D) = 0 + \Delta c(D) = 0 + 0,2 = 0,2$ (моль/л).

Подставив найденные равновесные концентрации веществ A , B и D в выражение для константы равновесия, получим

$$K = \frac{0,2^2}{0,4^2 \cdot 0,3} = 0,83.$$

Изменение давления в системе пропорционально изменению суммарной концентрации газообразных веществ. Таким образом,

$$\frac{p}{p_0} = \frac{c(A) + c(B) + c(C)}{c_0(A) + c_0(B)} = \frac{0,4 + 0,3 + 0,2}{0,6 + 0,4} = 0,9.$$

Давление в системе в момент равновесия будет составлять 90 % от исходного.

Пример 5. В системе $A_{(г)} + B_{(г)} \leftrightarrow 2D_{(г)}$ равновесные концентрации равны: $c(A) = 0,4$ моль/л; $c(B) = 0,9$ моль/л; $c(D) = 0,6$ моль/л. Найдите константу равновесия реакции и исходные концентрации A и B (вещество D в исходной смеси отсутствует).

Решение:

Константа равновесия для данной реакции равна:

$$K = \frac{c^2(D)}{c(A) \cdot c(B)} = \frac{0,6^2}{0,4 \cdot 0,9} = 1.$$

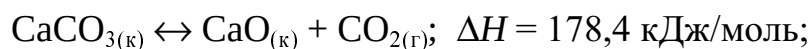
В соответствии с уравнением реакции, на образование 2 моль C необходимо по 1 молю веществ A и B . Т. к. в результате реакции образовалось 0,6 моль/л вещества D , следовательно на его образование израсходовалось по 0,3 моль/л вещества A и вещества B . Таким образом исходная концентрация вещества A равна: $c_{\text{исх.}}(A) = 0,4 + 0,3 = 0,7$ моль/л, а исходная концентрация вещества B равна: $c_{\text{исх.}}(B) = 0,9 + 0,3 = 1,2$ моль/л.

Влияние изменения внешних условий на положение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье

Изменение условий (температура, давление, концентрация), при которых система находится в состоянии химического равновесия ($v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$), вызывает нарушение равновесия. В результате неодинакового изменения скоростей прямой и обратной реакций ($v_{\text{пр}} \neq v_{\text{обр}}$) с течением времени в системе устанавливается новое химическое равновесие ($v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$), соответствующее новым условиям. Переход из одного равновесного состояния в другое называется сдвигом, или смещением, положения равновесия.

Направление смещения химического равновесия в результате изменения внешних условий определяется принципом Ле-Шателье: *Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать внешнее воздействие, то оно будет благоприятствовать протеканию того из двух противоположных процессов, который ослабляет это воздействие.*

Пример 6. В какую сторону сместится химическое равновесие в системе



- а) при введении в систему углекислого газа;
- б) при введении в систему оксида кальция;
- в) при увеличении давления;
- г) при увеличении температуры ?

Решение:

В соответствии с принципом Ле-Шателье, равновесие в системе сдвигается таким образом, чтобы уменьшить внешнее воздействие.

а) Введение углекислого газа приводит к повышению концентрации CO_2 . Для ослабления этого воздействия равновесие в системе должно сместиться влево.

б) Введение твердого оксида кальция не изменяет концентрацию CaO в фазе CaO(к) , и химическое равновесие не смещается.

в) Увеличение давления приводит к увеличению концентрации $\text{CO}_2(\text{г})$ и практически никак не влияет на концентрации твердых компонентов. Равновесие сдвигается влево.

г) Увеличение температуры может быть скомпенсировано эндотермическим процессом. Поскольку именно прямая реакция протекает с поглощением тепла, равновесие в системе смещается вправо.

Вопросы для самостоятельной подготовки

1. Что называется скоростью химической реакции?
2. Какие факторы влияют на скорость химической реакции?
3. Как скорость химической реакции зависит от концентраций реагентов? Сформулируйте основной закон химической кинетики – закон действующих масс – и укажите условия его применения.
4. Напишите математические выражения закона действующих масс для следующих реакций:
а) $2\text{NOCl}_{(\text{г})} = 2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$;
б) $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$.
5. От каких факторов зависит константа скорости реакции? Каков ее физический смысл?
6. Каково влияние давления на скорость химической реакции?
7. Как влияет повышение (понижение) температуры на скорость химической реакции?
8. Что такое температурный коэффициент скорости химической реакции?
9. Почему скорость химической реакции с повышением температуры возрастает намного сильнее, чем число столкновений молекул?
10. Какие молекулы называются активными?
11. Что такое энергия активации и активированный комплекс?
12. Каково соотношение величин энергии химических связей в реагирующих молекулах и энергии активации реакции?
13. Приведите энергетическую диаграмму соотношения энергии активации и теплового эффекта реакции. Как объяснить, что тепловой эффект реакции не зависит от ее энергии активации?
14. Как влияет величина энергии активации на скорость химической реакции?
15. Возможны ли реакции с энергией активации, равной нулю?
16. Какова взаимосвязь между константой скорости реакции и ее энергией активации?

17. Каково влияние величины энергии активации на температурный коэффициент скорости реакции?
18. Какие вещества называются катализаторами?
19. В чем заключается ускоряющее действие катализатора?
20. Каково влияние катализатора на величину энергии активации химической реакции? Поясните с использованием энергетической диаграммы.
21. На практическом примере объясните сущность теории промежуточных продуктов.
22. В чем состоит особенность ферментативных реакций?

Задачи для решения

128. Напишите математические выражения закона действующих масс для реакций, идущих по схемам:

а) $A_{(г)} + 2B_{(г)} \rightarrow AB_{2(г)}$;	в) $2A_{(п)} + B_{(п)} \rightarrow A_2B_{(п)}$;
б) $A_{(г)} + B_{(к)} \rightarrow AB_{(г)}$;	г) $A_{(п)} + B_{(к)} \rightarrow D_{(п)} + E_{(к)}$.
129. Рассчитайте, как изменится скорость реакции

$$2A_{(г)} + B_{(г)} \rightarrow 2C_{(г)}, \text{ если:}$$
 - а) увеличить концентрацию вещества A в 2 раза;
 - б) увеличить концентрацию вещества B в 2 раза;
 - в) увеличить давление в системе в два раза;
 - г) увеличить объем системы в два раза?
130. Начальные концентрации реагентов равны: $c_0(A) = 0,06$ моль/л и $c_0(B) = 0,10$ моль/л. Рассчитайте, как изменится скорость реакции $2A_{(г)} + B_{(г)} \rightarrow 2D_{(г)}$ по сравнению с первоначальной в тот момент, когда прореагирует 10 % вещества B .
131. В сосуд объемом 2 л ввели 0,032 г O_2 и 0,030 г NO . Рассчитайте, как изменится скорость реакции $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2NO_{2(г)}$ по сравнению с первоначальной в тот момент, когда прореагирует 20 % NO .
132. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2,1. Рассчитайте, как изменится скорость реакции, если: а) увеличить температуру в системе с 18 °С до 43 °С; б) уменьшить температуру в системе с 55 °С до 8 °С?
133. При повышении температуры на 40 °С скорость реакции возрастает в 16,8 раза. Определите температурный коэффициент скорости реакции.
134. При уменьшении температуры с 95 °С до 40 °С скорость реакции уменьшилась в 97 раз. Определите температурный коэффициент скорости реакции.

135. На сколько градусов необходимо изменить температуру в системе, чтобы скорость реакции увеличилась в 120 раз, если температурный коэффициент равен 3,2?
136. В какую сторону сместится равновесие в системах:
- а) $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(\text{г})}; \quad \Delta H^0 = -26 \text{ кДж}$
 - б) $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(\text{г})}; \quad \Delta H^0 = 181 \text{ кДж}$
 - в) $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2(\text{г})}; \quad \Delta H^0 = -569 \text{ кДж}$
 - г) $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}; \quad \Delta H^0 = -484 \text{ кДж}$
- при увеличении давления;
 - при увеличении объема системы;
 - при охлаждении системы.
137. Напишите математическое выражение константы равновесия в системе:
- а) $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(\text{г})};$
 - б) $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{р})} \leftrightarrow \text{H}^+_{(\text{р})} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{р})};$
 - в) $\text{CuO}_{(\text{к})} + \text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{Cu}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})};$
 - г) $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{г})};$
 - д) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-_{(\text{р})} \leftrightarrow \text{Ag}^+_{(\text{р})} + 2\text{CN}^-_{(\text{р})}.$
138. Стандартная энтальпия образования $\text{PCl}_{5(\text{г})}$ равна 464 кДж/моль. Какие условия необходимо создавать для увеличения практического выхода PCl_5 при его синтезе из простых веществ?
139. Химическое равновесие $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ установилось при концентрациях оксида азота (II), кислорода и оксида азота (IV), равных соответственно 0,08; 0,03 и 0,02 моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации оксида азота (II) и кислорода, если в исходной системе оксид азота (IV) отсутствовал.
140. Вычислите константу равновесия реакции $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{г})}$, если начальная концентрация N_2O_4 была 0,06 моль/л, а к моменту наступления равновесия продиссоциировало 50 % N_2O_4 .
141. Как изменится давление в системе $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{г})}$, если начальные концентрации азота и водорода в системе были соответственно равны 0,2 и 0,6 моль/л, а к моменту наступления равновесия прореагировало 20 % азота? Определите константу равновесия в данной системе при этих условиях.
142. Константа равновесия гомогенной системы $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ при температуре 400 °С равна 0,1. Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,2 и 0,08 моль/л. Вычислите равновесную и начальную концентрации азота, если в исходной системе аммиак отсутствовал.

143. При 1000 °С константа равновесия системы $\text{FeO}_{(к)} + \text{CO}_{(г)} \leftrightarrow \text{Fe}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)}$ равна 0,5. Вычислите равновесные концентрации CO и CO₂, если их начальные концентрации равны соответственно 0,05 и 0,01 моль/л.
144. Константа равновесия $\text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ равна единице. Определить, сколько процентов CO₂ подвергнется превращению в CO, если смешать 1 моль CO₂ и 5 моль H₂.
145. Константа равновесия $\text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ равна единице. Определить, в каких объемных отношениях были смешаны CO₂ и H₂, если к моменту наступления равновесия в реакцию вступило 80 % первоначального количества водорода?
146. Для реакции $\text{H}_{2(г)} + \text{Br}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{HBr}_{(г)}$ при некоторой температуре константа равновесия равна 1,0. Определить объемный состав равновесной системы, если исходная смесь состояла из 0,3 моль водорода и 0,2 моль брома.
147. В замкнутом сосуде протекает реакция $\text{AB}_{(г)} \leftrightarrow \text{A}_{(г)} + \text{B}_{(г)}$. Константа равновесия равна 0,04, а равновесная концентрация вещества A равна 0,02 моль/л. Найдите начальную концентрацию вещества AB, а также степень разложения этого вещества.
148. Определите константу равновесия реакции $2\text{NO}_{2(г)} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(г)}$ при 25 °С, исходя из изменения изобарно-изотермического потенциала системы в результате реакции. $\Delta G_{298}^0(\text{N}_2\text{O}_4) = 93,8$ кДж/моль; $\Delta G_{298}^0(\text{NO}_2) = 51,8$ кДж/моль.

Г Л А В А V

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ РАСТВОРОВ

Раствором называют гомогенную систему переменного состава, состоящую из двух или более веществ. Вещества, составляющие раствор, называют компонентами раствора. Растворы бывают газообразные, жидкие и твердые.

Для биологии и медицины наибольший интерес представляют жидкие водные растворы. Любой раствор состоит из растворенных веществ и растворителя, хотя эти понятия в известной степени условны. Обычно растворителем считают тот компонент, который в растворе находится в том же виде, что и до растворения. Например, в водном растворе глюкозы (твердое вещество) растворителем является вода, а смесь спирта (жидкость) и воды (жидкость) можно назвать в зависимости от количества компонента раствором спирта в воде или воды в спирте.

В растворах электролитов вне зависимости от соотношения компонентов и их агрегатного состояния электролиты всегда рассматриваются как растворенные вещества.

Свойства раствора определяются качественным и количественным составом раствора. На практике количественный состав растворов выражают при помощи следующих величин: а) **безразмерных** – массовая, объемная и молярная доли; б) **размерных** – массовая концентрация вещества, молярная концентрация вещества, молярная концентрация эквивалента вещества и моляльность.

Массовая доля растворенного вещества (w-дубль-вэ) выражается в долях единицы, процентах (%), промилле ‰ (тысячная часть) и в миллионных долях (млн⁻¹). Массовая доля численно равна отношению массы растворенного вещества m_1 к общей массе раствора:

$$w(X) = \frac{m_1(X)}{m(p - pa)} \cdot 100\%.$$

Объемная доля растворенного вещества (φ – фи) выражается в долях единицы или процентах (%) и численно равна отношению объема жидкого или газообразного вещества V_1 к общему объему раствора или смеси V :

$$\varphi(X) = \frac{V_1(X)}{V} \cdot 100 \text{ \%}.$$

Для растворов спирта принято 1 объемный процент обозначать как 1°.

Например, если массовая доля HCl в растворе 30 %, то это значит, что в 100 г раствора содержится 30 г HCl и 70 г растворителя. Если объемная доля O₂ в воздухе составляет 21 % – это значит, что в 100 л воздуха содержится 21 л кислорода, и т. д.

Молярная доля растворенного вещества (χ – хи) выражается в долях единицы или процентах (%) и численно равна отношению химического количества растворенного вещества n_1 к суммарному числу моль всех компонентов раствора $\sum n_i$:

$$\chi(X) = \frac{n_1(X)}{\sum n_i} \cdot 100\%$$

Массовая концентрация вещества T(X), или титр, выражается в кг/дм³, г/см³, г/л, г/мл, мг/мл. Численно равна отношению массы растворенного вещества (X) к объему раствора V :

$$T(X) = \frac{m(X)}{V(p - pa)}.$$

В клинической практике нередко выражают массовую концентрацию ионов в миллиграммах на 100 мл раствора (мг %).

Молярная концентрация вещества $c(X)$ выражается в моль/л, моль/дм³, моль/см³, моль/мл. Численно равна отношению химического количества растворенного вещества (X) к объему раствора V :

$$c(X) = \frac{n(X)}{V(p - p_a)}.$$

Молярная концентрация эквивалента вещества (эквивалентная концентрация) $c\left[\frac{1}{z^*}(X)\right]$ выражается в моль/л, моль/дм³, моль/см³, моль/мл. Численно равна отношению химического количества эквивалента растворенного вещества $\left[\frac{1}{z^*}(X)\right]$ к объему раствора:

$$c\left[\frac{1}{z^*}(X)\right] = \frac{n\left[\frac{1}{z^*}(X)\right]}{V(p - p_a)}.$$

Моляльность раствора $b(X)$ (моль/кг) численно равна отношению химического количества растворенного вещества (X) к массе растворителя m (кг):

$$b(X) = \frac{n(X)}{m(p - \text{ля})}.$$

Коэффициент растворимости вещества s – максимальная масса вещества, способная раствориться в 100 г воды при данной температуре с образованием насыщенного раствора. **Растворимостью** также называют молярную концентрацию вещества в его насыщенном растворе.

Пример 1. Какие объемы воды и раствора BaCl_2 с массовой долей соли 10 % и плотностью 1,09 г/мл, потребуются для приготовления нового раствора объемом 1 л с массовой долей соли, равной 2 % и плотностью 1,012 г/мл?

Решение:

а) Вычислим массу полученного раствора объемом 1 л: $m(p - \text{ра}) = 1000 \cdot 1,012 = 1012$ г;

б) Вычислим массу BaCl_2 в полученном растворе $m(\text{BaCl}_2)$:
в 100 г раствора содержится 2 г вещества (BaCl_2),

$$\begin{array}{ccc} \text{в } 1012 \text{ г} & - & x \text{ г (BaCl}_2\text{)}, \\ \frac{100}{1012} = \frac{2}{x} & & x = 20,2 \text{ г.} \end{array}$$

Вычислим массу исходного раствора, содержащего 20,2 г хлорида бария:

$$\begin{array}{ccc} \text{в } 100 \text{ г раствора содержится} & 10 \text{ г BaCl}_2, \\ \text{в } y \text{ г} & - & 20,2 \text{ г BaCl}_2, \\ y = 202 \text{ г.} \end{array}$$

Вычислим объем исходного раствора массой 202 г:

$$V(p-pa) = \frac{m(p-pa)}{\rho(p-pa)} = \frac{202}{1,09} = 185 \text{ мл.}$$

Масса добавленной воды составила: $m(\text{H}_2\text{O}) = m(p-pa) - m(p-pa \text{ BaCl}_2) = 1012 - 202 = 810 \text{ г}$, т. к. плотность воды при комнатной температуре близка к единице, то

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = \frac{810}{1} = 810 \text{ мл.}$$

Пример 2. Найдите массу воды и медного купороса ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$), необходимые для приготовления раствора объемом 1 л с массовой долей CuSO_4 , равной 8 % и плотностью такого раствора $1,084 \text{ г/см}^3$.

Решение:

Масса полученного раствора будет составлять:

$$m(p-pa) = V(p-pa) \cdot \rho(p-pa) = 1000 \cdot 1,084 = 1084 \text{ г.}$$

Вычислим массу CuSO_4 в этом растворе:

$$m(\text{CuSO}_4) = w(\text{CuSO}_4) \cdot m(p-pa) = 0,08 \cdot 1084 = 86,7 \text{ г.}$$

Вычислим массу медного купороса, содержащего 86,7 г CuSO_4 :

$$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 160 + 90 = 250 \text{ г/моль}$$

в 250 г купороса содержится 160 г CuSO_4 ,

$$\begin{array}{ccc} x \text{ г} & - & 86,7 \text{ г CuSO}_4, \quad x = 135,5 \text{ г.} \end{array}$$

Масса воды составит: $m(\text{H}_2\text{O}) = 1084 - 135,5 = 948,5 \text{ г}$.

Пример 3. Какие объемы раствора серной кислоты с массовой долей 96 %, плотностью $1,84 \text{ г/мл}$ и воды необходимо взять для приготовления раствора H_2SO_4 объемом 100 мл с массовой долей 15 % и плотностью $1,10 \text{ г/см}^3$.

Решение:

Найдем массу 100 мл 15 % раствора:

$$m(p-pa) = V(p-pa) \cdot \rho(p-pa) = 100 \cdot 1,10 = 110 \text{ г.}$$

Масса H_2SO_4 в этом растворе – $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{15 \cdot 110}{100} = 16,5 \text{ г.}$

Найдем массу 96 % раствора H_2SO_4 , содержащего 16,5 г H_2SO_4 :

$$m_1(\text{р-ра}) = \frac{100 \cdot 16,5}{96} = 17,19 \text{ г.}$$

Зная массу раствора и плотность, найдем объем раствора:

$$V_1(\text{р - ра}) = \frac{m(\text{р - ра})}{\rho(\text{р - ра})} = \frac{17,19}{1,84} = 9,34 \text{ мл.}$$

Вычислим массу воды, необходимую для приготовления раствора:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{р-ра}) - m_1(\text{р-ра}) = 110 - 17,19 = 92,81 \text{ г.}$$

Так как плотность воды при комнатной температуре близка к единице, то объем добавленной воды вычисляется:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = \frac{92,81}{1} = 92,81 \text{ мл.}$$

Пример 4. Какой объем раствора с массовой долей серной кислоты 80 % и плотностью 1,732 г/мл потребуется для приготовления 250 мл раствора молярной концентрации эквивалента H_2SO_4 0,5 моль/л?

Решение:

Молярная масса эквивалента серной кислоты:

$$M = \left[\frac{1}{z^*} (\text{H}_2\text{SO}_4) \right] = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль.}$$

Количество эквивалента H_2SO_4 в растворе, который необходимо приготовить:

0,5 моль эквивалентов H_2SO_4 содержится в 1000 мл раствора,

x моль эквивалентов H_2SO_4 содержится в 250 мл раствора,

$x = 0,125$ моль

Масса H_2SO_4 в растворе, который необходимо приготовить:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,125 \cdot 49 = 6,125 \text{ г.}$$

Масса исходного раствора, содержащего 6,125 г H_2SO_4 :

в 100 г раствора содержится 80 г H_2SO_4 ,

в y г

– 6,125 г H_2SO_4 ,

$y = 7,66 \text{ г.}$

Вычислим объем исходного раствора серной кислоты:

$$V = \frac{m(\text{р - ра})}{\rho(\text{р - ра})} = \frac{7,66}{1,732} = 4,4 \text{ мл.}$$

Пример 5. Коэффициенты растворимости нитрата калия при 60 °С и 20 °С соответственно равны 110,1 и 31,6 г в 100 г воды. Какова масса нитрата калия, выделившегося в осадок при охлаждении от 60 до 20°С насыщенного при 60 °С раствора этой соли массой 40 г?

Решение:

Масса насыщенного раствора при 60 °С равна:

$$m(\text{р-ра}) = 100 + 110,1 = 210,1 \text{ г.}$$

Масса нитрата калия в этом растворе:

в растворе массой 210,1 г содержится KNO_3 массой 110,1 г,

-«- 40 г -«- х г,

$$x = m(\text{KNO}_3) = \frac{110,1 \cdot 40}{210,1} = 20,96 \text{ г.}$$

Масса воды в 40 г раствора будет равна:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 40 - 20,96 = 19,04 \text{ г.}$$

Вычислим массу KNO_3 в насыщенном растворе при 20 °С в 19,04 г H_2O :

в 100 г H_2O растворяется 31,6 г KNO_3 ,

в 19,4 г -«- у г KNO_3 ,

$$y = m(\text{KNO}_3) = 6,02 \text{ г.}$$

При охлаждении выделится нитрат калия массой:

$$m(\text{KNO}_3) = 20,96 - 6,02 = 14,96 \text{ г.}$$

Вопросы для самостоятельной подготовки

1. Дайте определение понятия *раствор*.
2. Объясните с точки зрения молекулярно-кинетических представлений процесс растворения твердых, жидких и газообразных веществ в воде.
3. Чем отличается раствор от механической смеси? От химических соединений?
4. Можно ли считать, что объем раствора равен сумме объемов растворителя и растворяемого вещества?
5. Какие факторы определяют тепловой эффект растворения?
6. Как влияет природа растворенного вещества и растворителя на растворимость? Какие еще факторы влияют на растворимость веществ?
7. Приведите примеры газов, имеющих незначительную и очень большую растворимость в воде. Чем это объясняется?

8. Как влияют температура и давление на растворимость газов в воде?
9. Может ли быть насыщенный раствор разбавленным, а концентрированный раствор - ненасыщенным?
10. Как можно получить и сохранить пересыщенный раствор?
11. Что произойдет с насыщенным, пересыщенным и ненасыщенным растворами сульфата меди при внесении в каждый из них нескольких кристаллов медного купороса?
12. Что такое кристаллогидраты? Приведите примеры.
13. Что представляет собой коэффициент растворимости вещества и в каких единицах его выражают?
14. Как изменяется растворимость веществ с изменением температуры?
15. Каковы основные способы выражения состава растворов?
16. Что такое массовая доля вещества в растворе?
17. Какая концентрация называется молярной; эквивалентной?
18. Как найти эквивалент кислоты, основания, соли?
19. Как пересчитать молярную концентрацию на массовую долю вещества в растворе? Найдите массовую долю H_3PO_4 в 2,8-молярном растворе, если его плотность равна 1140 кг/м^3 .
20. Как пересчитать массовую долю вещества в растворе на его эквивалентную концентрацию? Найдите эквивалентную концентрацию раствора HCl с массовой долей 36 %, если его плотность равна $1,18 \text{ г/мл}$.
21. Как относятся эквивалентные концентрации реагирующих растворов к их объемам?

Задачи для решения

149. Какой объем раствора серной кислоты с молярной концентрацией $0,5 \text{ моль/л}$ можно приготовить из 15 мл $2,5$ молярного раствора?
150. Плотность раствора с массовой долей H_2SO_4 15 % равна $1,105 \text{ г/см}^3$. Вычислить: а) молярную концентрацию; б) эквивалентную концентрацию; в) моляльность раствора.
151. Вычислить массу сахарозы, необходимую для приготовления раствора массой 200 г , моляльность которого $0,05 \text{ моль/кг}$.
152. Вычислите химическое количество гексагидрата хлорида кальция, которое необходимо взять для приготовления раствора хлорида кальция объемом 200 мл с массовой долей соли 5,55 % и плотностью 1 г/см^3 .
153. В каком объеме раствора сульфата меди ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$) с массовой долей соли 10 % следует растворить 25 г медного купороса, чтобы получить 20 % раствор сульфата меди?

154. К 100 мл раствора ($\rho = 1,00 \text{ г/см}^3$) сульфата натрия с эквивалентной концентрацией 0,3 моль/л добавили 200 мл раствора ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$) этой соли с молярной концентрацией 0,54 моль/л. Вычислить молярную и эквивалентную концентрации соли в полученном растворе.
155. До какого объема необходимо разбавить 100 мл раствора соляной кислоты с массовой долей 36 % ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$), чтобы получить 20 % раствор ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$) и какова будет его молярная концентрация?
156. Какой объем аммиака (н.у.) необходимо растворить в 200 мл воды для получения раствора с массовой долей аммиака 10 %.
157. Вычислите $c(\text{HNO}_3)$, если на нейтрализацию этого раствора объемом 200 мл расходуется смесь карбонатов, состоящая из K_2CO_3 массой 4,14 г и Na_2CO_3 массой 2,12 г.
158. Какой объем подкисленного раствора перманганата калия с эквивалентной концентрацией 0,01 моль/л потребуется для количественного определения железа в навеске кристаллогидрата $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 0,96 г?
159. Какой объем раствора азотной кислоты ($\rho = 1,25 \text{ г/мл}$) с ее массовой долей 40 % необходимо добавить к 500 мл раствора ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$) с молярной долей кислоты 0,028, чтобы получить раствор с массовой долей HNO_3 20 %?
160. Смешали 100 мл раствора серной кислоты ($\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$) с эквивалентной концентрацией 0,2 моль/л и 200 мл ее раствора с молярной долей 0,29 ($\rho = 1,605 \text{ г/см}^3$). Вычислить массовую долю H_2SO_4 в полученном растворе.
161. Какие объемы раствора нитрата магния с молярной концентрацией 2 моль/л и раствора нитрата хрома с молярной концентрацией 1 моль/л необходимо взять для приготовления смеси оксидов магния и хрома массой 51,2 г с молярной долей Cr_2O_3 , равной 0,1?
162. Смесь меди и оксида меди(II) с массовой долей металлической меди 30 % обработали раствором азотной кислоты с массовой долей 0,2 и плотностью раствора 1,1 г/мл. При этом выделился оксид азота(II) объемом 2,24 л (н. у.). Вычислите массу смеси и объем израсходованного раствора кислоты.
163. Вычислите объем (н. у.) оксида серы (IV), из которого можно получить 400 мл раствора серной кислоты с массовой долей 20 % ($\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$).

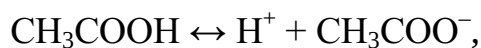
164. Для перекристаллизации нитрат калия был растворен в воде массой 200 г при 80 °С до получения насыщенного раствора, который затем охладили до 0 °С. Вычислите массу выкристаллизовавшейся соли. Каковы неизбежные потери нитрата калия относительно исходного образца, если коэффициент растворимости нитрата калия при 80 °С равен 170 г, а при 0 °С – 17 г в 100 г воды?
165. Коэффициенты растворимости $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при 60 и 10 °С соответственно равны 90 г и 46 г в 100 г воды. Какую массу чистого нитрата свинца можно получить при охлаждении его насыщенного раствора от 60 до 10 °С, если на приготовление насыщенного раствора было затрачено 200 мл воды? Какова будет массовая доля соли в маточном растворе?
166. В насыщенном растворе при 90 °С массовая доля $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ составляет 45,2 %. Каков коэффициент растворимости дихромата калия при этой температуре?
167. Найдите массу KClO_3 , выделившегося из раствора массой 200 г с массовой долей соли 32 % при охлаждении его до 0 °С. Какова будет массовая доля соли в маточном растворе, если коэффициент растворимости соли при 0 °С равен 3,3 г?
168. Рассчитайте молярную концентрацию хлорида натрия в физиологическом растворе ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$).
169. Общая масса азота в суточной моче в норме равна 7,25 г. Выразите количество азота в суточной моче в молях.
170. Имеется раствор, содержащий одновременно серную и азотную кислоты. Определите массовую долю каждой из кислот в растворе, если при нейтрализации 10 г этого раствора расходуется 12,5 мл ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$) раствора гидроксида натрия с массовой долей 19 %, а при прибавлении к 10 г такого же раствора избытка хлорида бария образуется осадок массой 2,33 г.
171. Какой массы гексагидрат хлорида кальция необходимо добавить к раствору карбоната натрия объемом 47 мл ($\rho = 1,08 \text{ г/мл}$) с массовой долей соли 25 %, чтобы получить раствор, в котором массовая доля карбоната натрия равна 10 %?
172. Сплав равных по массе меди, железа и цинка общей массой 6 г поместили в раствор массой 150 г с массовой долей соляной кислоты 15 %. Рассчитайте массовые доли всех веществ в получившемся растворе.
173. Смешали раствор объемом 40 мл ($\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$) дигидрофосфата калия с молярной концентрацией соли 0,25 моль/л и раствор массой 40 г гидроксида натрия с массовой долей щелочи 1,5 %. Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе.

174. К раствору массой 200 г с массовой долей хлорида кальция 5 % добавили карбонат натрия массой 12,7 г. Через образовавшуюся смесь пропустили углекислый газ объемом 1,12 л, измеренный при нормальных условиях. Определите массу полученного осадка и массовые доли веществ в образовавшемся растворе.
175. К раствору объемом 40,3 мл ($\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$) с массовой долей азотной кислоты 37,8 % прибавили раствор гидроксида калия с массовой долей КОН 33,6 % до полной нейтрализации. Какова масса соли, выпавшей в осадок при охлаждении раствора до 0 °С, если в насыщенном растворе при этой температуре массовая доля соли составляет 11,6 %?
176. Для получения стекла смесь поташа и известняка прокалили с кремнеземом, а выделившийся газ поглотили раствором гидроксида бария объемом 125 мл плотностью 1,1 г/см³. При этом выпал осадок массой 4,925 г, причем га со щелочью реагировал в соотношениях 1:1. Определите массовую долю щелочи и объем поглотившегося газа.
177. На растворение смеси меди и оксида меди(II) массой 18 г израсходовано 50 г раствора с $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 90 \%$. Вычислите массу меди в исходной смеси.

Г Л А В А VI

РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролиты, диссоциирующие в растворах не полностью, называются слабыми электролитами. В их растворах устанавливается равновесие между непродиссоциировавшими молекулами исходного вещества и ионами, образовавшимися в результате диссоциации. Например, в водном растворе уксусной кислоты устанавливается равновесие:



константа которого (константа диссоциации) связана с концентрациями соответствующих частиц соотношением:

$$K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c_{\text{недис}}(\text{CH}_3\text{COOH})}.$$

Степень диссоциации α электролита называется доля его молекул, подвергшихся диссоциации, т. е. отношение числа молекул,

распавшихся на ионы $N_{\text{дис}}$, к общему числу молекул, введенных в раствор, $N_{\text{общ}}$:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дис}}}{N_{\text{общ}}}.$$

Нетрудно показать, что отношение числа молекул можно заменить отношением молярной концентрации продиссоциировавших молекул ($c_{\text{дис}}$) к общей молярной концентрации слабого электролита c :

$$\alpha = \frac{c_{\text{дис}}(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COOH})},$$

а так как

$$c_{\text{дис}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-),$$

то

$$\alpha = \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}.$$

В целях упрощения вида формул обозначим общую концентрацию уксусной кислоты буквой c , т. е. $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c$.

Тогда следует, что

$$c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \alpha \cdot c,$$

$$\text{а } c_{\text{недис}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = c - \alpha \cdot c = (1 - \alpha)c.$$

После подстановки $c_{\text{дис}}$ и $c_{\text{недис}}$ получаем уравнение, которое называют *законом разбавления Оствальда*:

$$K = \frac{c^2 \alpha^2}{(1 - \alpha)c} = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Если степень диссоциации значительно меньше единицы, то при приближенных вычислениях можно принять, что $1 - \alpha \approx 1$. Тогда выражение закона разбавления упрощается:

$$K = \alpha^2 c, \text{ откуда } \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}.$$

Последнее соотношение показывает, что при разбавлении раствора (т. е. при уменьшении концентрации электролита c) степень диссоциации электролита возрастает.

Если в растворе электролита AX степень его диссоциации равна α , то концентрации ионов A^+ и X^- в растворе одинаковы и составляют:

$$c(\text{A}^+) = c(\text{X}^-) = \alpha \cdot c.$$

Подставив сюда значение α из предыдущего соотношения, находим:

$$c(A^+) = c(X^-) = c \cdot \sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{Kc}.$$

Пример 1. Определите концентрации ионов и непродиссоциированных молекул в водном растворе HF с $c(\text{HF}) = 0,01$ моль/л. Степень диссоциации HF в этих условиях равна 25 %.

Решение:

Запишем уравнение электролитической диссоциации HF:



По условию задачи, степень диссоциации HF равна 25 %, поэтому концентрации каждого из ионов H^+ и F^- равны $0,25 \cdot 0,01 = 0,0025$ моль/л $= 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрация непродиссоциированных молекул HF составляет: $c(\text{HF}) = 0,01 - 0,0025 = 0,0075$ (моль/л) $= 7,5 \cdot 10^{-3}$ (моль/л).

Пример 2. Чему равна степень электролитической диссоциации уксусной кислоты в ее 0,2 М водном растворе? Какова концентрация ионов H^+ в этом растворе? $K_{\text{дис}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,80 \cdot 10^{-5}$.

Решение:

Запишем математическое выражение закона разбавления Оствальда: $K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$.

Так как в наших условиях $\alpha \ll 1$, то можно воспользоваться упрощенной формой: $K = \alpha^2 c$, откуда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,2}} = 9,5 \cdot 10^{-3}, \text{ или } 0,95 \, \%.$$

Концентрация ионов H^+ будет равна:

$$c(\text{H}^+) = \alpha \cdot c = 9,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Ионное произведение воды.

Водородный показатель

Вода, будучи очень слабым электролитом, в незначительной степени диссоциирует, образуя ионы водорода и гидроксид-ионы:



Этому процессу соответствует константа диссоциации:

$$K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^\circ \text{C).}$$

Поскольку степень диссоциации воды очень мала, то равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды $c(\text{H}_2\text{O})$ с достаточной точностью равна общей концентрации воды: 55,55 моль/л. Тогда выражение для константы диссоциации воды можно преобразовать следующим образом:

$$c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-14} = K_W.$$

Константа K_W называется ионным произведением воды.

Для воды и разбавленных водных растворов при неизменной температуре K_W – величина постоянная. При 25 °С $K_W = 10^{-14}$.

Поскольку диссоциация воды – эндотермический процесс, то с ростом температуры диссоциация усиливается, и значение K_W возрастает.

В чистой воде концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы и при 25 °С составляют 10^{-7} моль/л.

Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы, называются нейтральными растворами. В нейтральных растворах $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7}$ моль/л.

В кислых растворах $c(\text{H}^+) > 10^{-7}$ моль/л и $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, а в щелочных растворах $c(\text{H}^+) < 10^{-7}$ моль/л и $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$.

Вместо концентраций ионов H^+ и OH^- удобнее пользоваться их десятичными логарифмами, взятыми с обратным знаком; эти величины обозначаются символами рН и рОН и называются соответственно водородным и гидроксидным показателями:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+); \quad \text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-).$$

В частности, для воды при 25 °С:

$$\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7, \quad \text{pOH} = -\lg 10^{-7} = 7.$$

Следовательно, в нейтральных растворах:

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7, \quad \text{а сумма } \text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

В кислых растворах $\text{pH} < 7$, а в щелочных растворах $\text{pH} > 7$.

Пример 3. Определите рН водного раствора H_2SO_4 с $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,02$ моль/л.

Решение:

Так как серная кислота в разбавленном растворе диссоциирует полностью: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, то концентрация ионов H^+ будет равна $c(\text{H}^+) = \alpha \cdot c \cdot 2 = 1 \cdot 0,02 \cdot 2 = 0,04$ моль/л. Отсюда $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg 0,04 = -\lg 4 \cdot 10^{-2} = -\lg 4 - \lg 10^{-2} = -0,6 + 2 = 1,4$.

Исходя из равенства $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, следует, что $\text{pOH} = 14 - 1,4 = 12,6$.

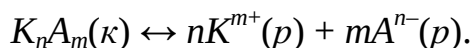
Пример 4. Рассчитайте молярную концентрацию HCl, если водородный показатель водного раствора хлороводорода равен 1,85.

Решение:

Так как $pH = 1,85$, следовательно $-\lg c(H^+) = 1,85$; $\lg c(H^+) = -1,85 = -2 + 0,15$. (т. е. $-2 + 0,15 = -1,85$). Отсюда $c(H^+) = 1,4 \cdot 10^{-2}$. Так как соляная кислота является сильной одноосновной кислотой, то и $c(HCl) = 1,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Произведение растворимости

Рассмотрим гетерогенную систему – насыщенный раствор малорастворимого электролита, находящийся в равновесии со своим осадком:



Для твердой фазы (осадка) $c(K_n A_m) = \text{const}$, и математическое выражение константы данного равновесия имеет вид:

$$K_s = c^n(K^{m+}) c^m(A^{n-})$$

Такая константа равновесия называется **произведением растворимости (ПР)**, или **константой растворимости (K_s)**:

$$K_s = \text{ПР} = c^n(K^{m+}) c^m(A^{n-})$$

Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентраций его ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при данной температуре – величина постоянная.

Произведение растворимости характеризует сравнительную растворимость однотипных веществ: чем больше ПР данного вещества, тем больше его растворимость.

Условия образования осадка:

$$\text{ПК} = c(K^{m+})^n c(A^{n-})^m > \text{ПР}_{K_n A_m},$$

где ПК – произведение концентраций ионов, находящихся в данном растворе.

Раствор, в котором создается это условие, – **пересыщенный** относительно данного электролита, из него будет выпадать осадок.

Данное условие может достигаться, например, введением одноименного иона в насыщенный раствор $K_n A_m$.

Условие растворения осадка: $\text{ПК} < \text{ПР}_{K_n A_m}$.

Раствор в данном случае – **ненасыщенный**, кристаллы малорастворимого электролита $K_n A_m$ при введении в него будут растворяться.

Условия $PK < PK_{KлAm}$ можно достигнуть, приливая достаточно большое количество растворителя либо же связывая в малодиссоциирующие частицы те ионы, которые осадок K_nA_m посылает в раствор.

По величине PK может быть найдена растворимость вещества s (моль/л). Для бинарных электролитов, например, $BaSO_4$ ($PK = 1,1 \cdot 10^{-10}$), растворимость $s = c(Ba^{2+}) = c(SO_4^{2-})$, поэтому

$$PK = c(Ba^{2+}) \cdot c(SO_4^{2-}) = s^2, \text{ откуда } s = \sqrt{PK} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} \cong 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Пример 5. Произведение растворимости Ag_2SO_4 равно $1,6 \cdot 10^{-5}$ ($25^\circ C$). Определить растворимость этой соли в моль/л и в г/л.

Решение:

Соль диссоциирует по схеме: $Ag_2SO_4 \rightarrow 2Ag^+ + SO_4^{2-}$.

Обозначим искомую растворимость соли через s (моль/л).

Тогда $c(Ag^+) = 2s$, а $c(SO_4^{2-}) = s$.

$$PK(Ag_2SO_4) = c^2(Ag^+) \cdot c(SO_4^{2-}) = (2s)^2 \cdot s = 4s^3.$$

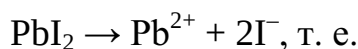
$$\text{Отсюда } s = \sqrt[3]{PK/4} = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{4}} = \sqrt[3]{4 \cdot 10^{-6}} \cong 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Так как молярная масса Ag_2SO_4 равна 312 г/моль, то растворимость Ag_2SO_4 в г/л будет равна $1,6 \cdot 10^{-2} \cdot 312 \cong 5$ г/л.

Пример 6. Растворимость PbI_2 при $20^\circ C$ равна $6,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Рассчитать $PK(PbI_2)$ при $20^\circ C$.

Решение:

Так как растворимость PbI_2 равна $6,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, то концентрация ионов Pb^{2+} в насыщенном растворе соли будет такая же – $6,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, концентрация I^- будет в два раза больше:



Из 1 моль PbI_2 при диссоциации образуется 2 моль I^- . Тогда $PK(PbI_2) = c(Pb^{2+}) \cdot c^2(I^-) = 6,5 \cdot 10^{-4} \cdot (2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-4})^2 \cong 1,1 \cdot 10^{-9}$.

Пример 7. Смешали равные объемы 0,001 М растворов $CaCl_2$ и Na_2SO_4 . Образуется ли осадок $CaSO_4$? $PK(CaSO_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$.

Решение:

Известно, что осадок соли образуется, если произведение концентраций соответствующих ионов соли в момент смешивания будет больше произведения растворимости этой соли. Так как при смешивании равных объемов двух солей концентрация каждой соли уменьшается вдвое, то в момент смешивания концентрации солей в нашем случае будут равны по 0,0005 моль/л. Концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в этот же момент будут равны по 0,0005 моль/л. Следовательно:

$c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,0005 \cdot 0,0005 = 2,5 \cdot 10^{-7}$, что значительно меньше величины $\text{ПР}(\text{CaSO}_4)$. Значит, осадок не образуется.

Пример 8. Сопоставить растворимость AgCl при 25°C в воде и в растворе NaCl с концентрацией $c(\text{NaCl}) = 0,1$ моль/л. $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Решение:

Пусть растворимость AgCl при этих условиях в воде равна s . Тогда $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = s$ (см. пример 1).

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = s^2;$$

$$s = \sqrt{\text{ПР}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Пусть растворимость AgCl в $0,1\text{M}$ растворе NaCl равна s_1 , тогда $c(\text{Ag}^+) = s_1$, $c(\text{Cl}^-) = s_1 + 0,1$. Подставим эти значения в выражение $\text{ПР}(\text{AgCl})$.

$\text{ПР}(\text{AgCl}) = s_1(s_1 + 0,1) = 1,8 \cdot 10^{-10}$. Так как $0,1 \gg s_1$, то $s_1 + 0,1 \cong 0,1$ и предыдущее выражение можно упростить, $s_1 \cdot 0,1 = 1,8 \cdot 10^{-10}$. Отсюда $s_1 = 1,8 \cdot 10^{-9}$.

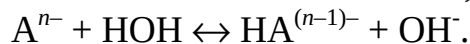
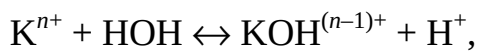
Сравним растворимость AgCl в воде и в $0,1\text{ M}$ растворе NaCl .

В $0,1\text{M}$ растворе NaCl растворимость AgCl будет меньше в:

$$\frac{s}{s_1} = \frac{1,34 \cdot 10^{-5}}{1,8 \cdot 10^{-9}} = 7,4 \cdot 10^3 \text{ раз.}$$

Гидролиз солей

Гидролиз соли – процесс взаимодействия соли с водой, приводящий к образованию слабодиссоциирующих частиц (молекул или ионов). Гидролиз солей качественно можно рассматривать как результат поляризационного взаимодействия ионов соли с их гидратной оболочкой и упрощенно представить следующими схемами:



Гидролиз обусловлен образованием малодиссоциирующих частиц $\text{KOH}^{(n-1)+}$ и $\text{HA}^{(n-1)-}$.

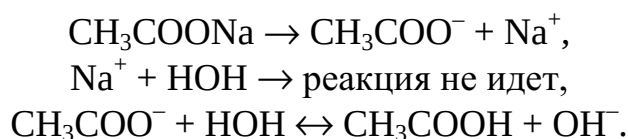
Чем больше заряд и меньше радиус ионов соли, тем сильнее их поляризационное взаимодействие с водой, слабее диссоциация образующихся частиц $\text{KOH}^{(n-1)+}$ и $\text{HA}^{(n-1)-}$, и в большей степени происходит гидролиз.

Поляризующее влияние на молекулы воды невелико у катионов щелочных и щелочноземельных металлов, однозарядных анионов, на-

пример Cl^- , Br^- , NO_3^- , у некоторых двухзарядных, например SO_4^{2-} . По этому соли, образованные анионом сильной кислоты и катионом сильного основания, гидролизу не подвергаются.

Возможны следующие случаи гидролиза солей: гидролиз по аниону, по катиону, по катиону и аниону одновременно.

Гидролиз по аниону. Ему подвергаются соли, образованные катионом сильного основания и анионом слабой кислоты (K_2CO_3 , Na_2S , Na_2SO_3 , K_3PO_4 и др.). При гидролизе создается щелочная среда ($\text{pH} > 7$). Например:

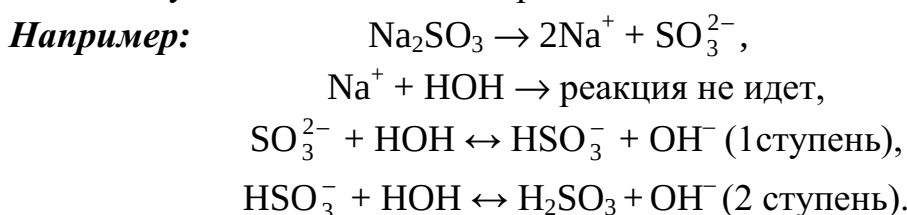


Молекулярное уравнение гидролиза –

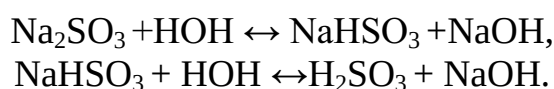


Данный процесс обратимый, равновесие гидролиза сильно смещено влево, поскольку $K(\text{H}_2\text{O}) < K(\text{CH}_3\text{COOH})$.

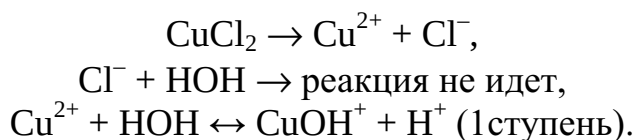
Гидролиз многозарядного аниона протекает ступенчато и при обычных условиях главным образом идет только по первой ступени.



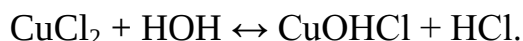
Молекулярные уравнения соответственно имеют вид:



Гидролиз по катиону. Ему подвергаются соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты (NH_4Br , ZnCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и др.). Среда при гидролизе кислая ($\text{pH} < 7$). **Например:**

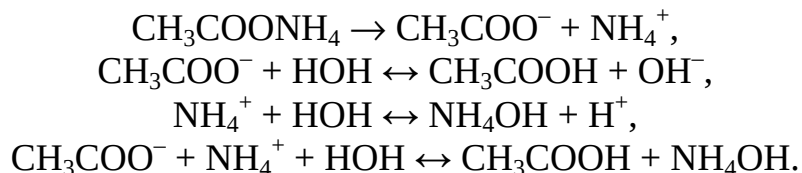


Молекулярное уравнение первой ступени гидролиза –



Гидролизом по второй ступени при обычных условиях можно пренебречь.

Гидролиз по катиону и аниону. По катиону и аниону гидролизуются соли, образованные катионом слабого основания и анионом слабой кислоты. Например:



Молекулярное уравнение –

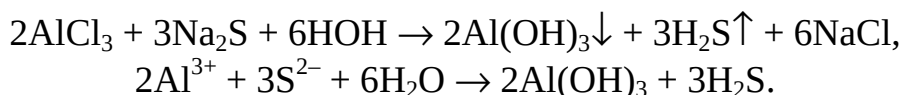


Гидролиз в данном случае протекает довольно интенсивно. Образующиеся при гидролизе ионы H^+ и OH^- связываются в молекулы H_2O , что усиливает гидролиз и по катиону, и по аниону. Реакция среды зависит от соотношения констант диссоциации образующихся кислоты и основания. В данном случае $\text{pH} \approx 7$, так как $K(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \approx K(\text{CH}_3\text{COOH})$.

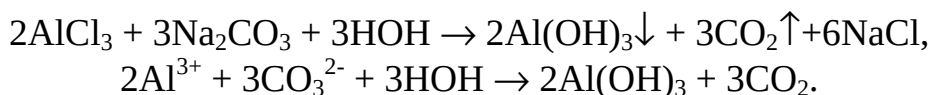
Если кислота и основание, образующиеся в процессе гидролиза, уходят из зоны протекания реакции (в виде осадка или газа), то гидролиз может протекать практически необратимо. Так, например, Al_2S_3 при контакте с водой полностью превращается в малорастворимый гидроксид алюминия и в газообразный сероводород:



По этой же причине, смешивая водные растворы AlCl_3 и Na_2S , нельзя получить Al_2S_3 :



Из-за взаимного усиления гидролиза по катиону и по аниону (совместного гидролиза) в водном растворе также невозможно синтезировать карбонаты алюминия, хрома(III), железа(III), сульфид хрома(III), некоторые другие соли. Приведем еще один пример совместного гидролиза:



Количественные характеристики гидролиза. Количественно гидролиз соли характеризуется *степенью гидролиза h* и *константой гидролиза $K_{\text{г}}$* .

$$h = \frac{c_{\Gamma}}{c},$$

где c_{Γ} – концентрация гидролизованной части соли; c – общая концентрация растворенной соли.

Для гидролиза по аниону в общем виде $A^{-} + \text{HON} \leftrightarrow \text{HA} + \text{OH}^{-}$ приближенно справедливо:

$$\frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{OH}^{-})}{c(A^{-})} = K \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = K_{\Gamma}, \text{ где } K_{\Gamma} - \text{константа гидролиза.}$$

Используя соотношение $c(\text{OH}^{-}) = \frac{K_w}{c(\text{H}^{+})}$, получаем:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{HA}}}, \text{ или } K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{кис}}}.$$

Здесь $K_{\text{кис}}$ – константа диссоциации той кислоты, которая образуется в результате гидролиза.

Для гидролиза по катиону $K^{+} + \text{HON} \leftrightarrow \text{KOH} + \text{H}^{+}$ аналогично:

$$\frac{c(\text{KOH}) \cdot c(\text{H}^{+})}{c(K^{+})} = K_{\Gamma}, \quad K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{осн}}}.$$

Здесь $K_{\text{осн}}$ – константа диссоциации того основания, которое образуется в результате гидролиза.

Для гидролиза по катиону и аниону

$$K^{+} + A^{-} + \text{HON} \leftrightarrow \text{KOH} + \text{HA}$$

$$\frac{c(\text{KOH}) \cdot c(\text{HA})}{c(K^{+}) \cdot c(A^{-})} = K_{\Gamma}, \quad K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{кис}} \cdot K_{\text{осн}}}.$$

Каждая ступень гидролиза многозарядных ионов характеризуется своей K_{Γ} . Так, ступенчатые константы гидролиза двухзарядного аниона следующие:

$$K_{\Gamma 1} = \frac{K_w}{K_{\text{кис}2}}, \quad K_{\Gamma 2} = \frac{K_w}{K_{\text{кис}1}}, \quad K_{\Gamma 1} > K_{\Gamma 2},$$

где $K_{\text{к}1}$ и $K_{\text{к}2}$ – константы диссоциации кислоты по 1 и 2 ступени. Из соотношений следует: **чем слабее кислота (основание), образующая (образующее) соль, тем сильнее соль гидролизуеться, и константа гидролиза ее больше.** Гидролиз – процесс эндотермический, поэтому при повышении температуры K_{Γ} увеличивается.

Для гидролиза по катиону или по аниону зависимость между h и c описывается выражением, аналогичным закону разбавления Оствальда:

$$K_{\Gamma} \approx ch^2 \text{ или } h \approx \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{c}},$$

т. е. разбавление раствора соли усиливает ее гидролиз.

Если соль гидролизуеться одновременно и по катиону и по аниону, то концентрация соли в растворе практически не влияет на h :

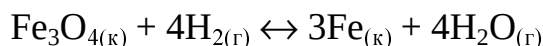
$$h \approx \sqrt{K_{\Gamma}}$$

В соответствии с принципом Ле Шателье, гидролиз по катиону усиливается (h увеличивается) при добавлении основания к раствору соли, а гидролиз по аниону усиливается при добавлении кислоты.

Вопросы для самостоятельной подготовки

Химическое равновесие

1. Какое состояние реакционной системы называется химическим равновесием?
2. Как определить момент наступления химического равновесия?
3. Можно ли считать постоянство концентраций реагентов в системе доказательством истинности химического равновесия?
4. Что такое константа химического равновесия? Каков ее физический смысл?
5. Запишите математические выражения констант равновесия для систем:
а) $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
б) $2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{Cl}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{FeCl}_{3(\text{к})}$
6. Каково влияние температуры, давления, концентрации и присутствия катализатора на величину константы химического равновесия?
7. Каково влияние температуры, давления, концентрации и присутствия катализатора на состояние химического равновесия?
8. Сформулируйте принцип Ле-Шателье.
9. В какую сторону сместится равновесие $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{г})}$; $\Delta H^0 = -113 \text{ кДж}$ при: а) уменьшении давления; б) введении в систему кислорода; в) повышении температуры?
10. В каком направлении произойдет смещение равновесия



при: а) введении в систему водорода; б) введении в систему прокаленного оксида кальция; в) увеличении давления?

11. Какие реакции относятся к фотохимическим?
12. Приведите примеры неразветвленных и разветвленных цепных реакций.
13. Каково значение фотохимических реакций для живой природы?

Растворы электролитов

14. В чем состоит сущность теории электролитической диссоциации?
15. От чего зависит распад на ионы в процессе растворения веществ в воде?
16. Различаются ли механизмы диссоциации (при растворении в воде) веществ с ионным и ковалентным типами связей?
17. Что такое диэлектрическая постоянная растворителя и каково ее влияние на процесс диссоциации?
18. В чем заключается качественное различие процессов диссоциации сильных и слабых электролитов?
19. Как можно количественно охарактеризовать диссоциацию электролитов?
20. Что характеризует константа диссоциации электролита?
21. От каких факторов зависит степень диссоциации слабого электролита?
22. Какова связь между степенью диссоциации и концентрацией слабого электролита?
23. Почему для характеристики диссоциации сильных электролитов применяют термин *кажущаяся степень диссоциации*?
24. Что такое активность и коэффициент активности?
25. Дайте определения кислот, оснований и солей с точки зрения теории электролитической диссоциации.
26. Назовите сильные основания и сильные кислоты.
27. Как изменяются кислотно-основные свойства гидроксидов по периодам и группам Периодической системы?
28. В какую сторону сместится равновесие диссоциации уксусной кислоты при добавлении: а) ацетата натрия; б) воды; в) хлороводорода; г) гидроксида натрия?
29. Добавлением каких веществ можно а) усилить или б) ослабить диссоциацию аммиака в водном растворе?
30. Какие электролиты диссоциируют ступенчато? Почему величины констант каждой последующей ступени диссоциации резко уменьшаются?

Диссоциация воды. Водородный показатель

31. Какова взаимосвязь между концентрациями ионов гидроксония и гидроксид-ионов в водных растворах?
32. Что называется водородным (гидроксидным) показателем?
33. В каких единицах следует выражать концентрации ионов при расчете pH (pOH)?
34. Какие вещества могут служить индикаторами? Каковы окраски лакмуса, фенолфталеина и метилового оранжевого в растворах кислот и щелочей?
35. Перечислите условия, при которых реакции обмена в растворах протекают практически до конца.
36. Напишите в ионно-молекулярной форме уравнения реакций в растворах между:
 - а) хлоридом кальция и гидрокарбонатом натрия;
 - б) фосфатом кальция и соляной кислотой;
 - в) медным купоросом и сероводородом.

Гидролиз солей

37. Каковы механизмы гидролиза соли по катиону и по аниону?
38. Какие факторы влияют на процесс гидролиза соли?
39. Каково влияние природы соли, концентрации соли в растворе, температуры и pH среды на степень гидролиза?
40. Добавлением каких веществ можно а) ослабить или б) усилить процесс гидролиза соли? Приведите примеры.
41. Какой может быть реакция среды в водном растворе соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой?
42. Какова реакция среды в водном растворе:
 - а) сульфида аммония;
 - б) иодида алюминия;
 - в) сульфита калия?
43. Напишите математические выражения для констант гидролиза а) ацетата натрия; б) хлорида аммония.
44. Какие ионы подвергаются ступенчатому гидролизу? Приведите примеры.
45. В каких случаях гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, протекает до конца? Приведите примеры, пользуясь таблицей растворимости.

Произведение растворимости

46. Что называется произведением растворимости (ПР)?
47. Для каких веществ применимо понятие ПР?
48. Напишите математическое выражение ПР для фторида кальция. Изменится ли величина $\text{ПР}(\text{CaF}_2)$ при добавлении в насыщенный раствор CaF_2 следующих веществ:
- а) сухого фторида калия ;
 - б) сухого хлорида кальция?
- Как добавление этих веществ влияет на растворимость CaF_2 ?
49. В каких единицах следует выражать концентрации ионов при расчете ПР?
50. Каковы условия образования осадков? Всегда ли выпадает осадок при сливании растворов поваренной соли и нитрата серебра?
51. Сравнив величины ПР, оцените возможность протекания реакций:
- а) $\text{AgCl} + \text{KI} = \text{AgI} + \text{KCl}$;
 - б) $\text{AgI} + \text{KCl} = \text{AgCl} + \text{KI}$;
- $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$, $\text{ПР}(\text{AgI}) = 1,1 \cdot 10^{-16}$.
52. Почему осадки солей слабых кислот обычно растворяются в сильных кислотах?
53. Почему сульфид меди(II), в отличие от сульфида марганца(II), не растворим в соляной кислоте?

Задачи для решения

178. Напишите уравнения электролитической диссоциации следующих веществ: HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , CH_3COOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, KHSO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})\text{NO}_3$, $\text{Fe}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$.
179. Напишите уравнения реакций (в молекулярной и ионно-молекулярной формах), протекающих в водных растворах между следующими соединениями:
- а) $\text{BaCl}_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow$
 - б) $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow$
 - в) $\text{CaCO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$
 - г) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
 - д) $\text{KHS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - е) $\text{AgCl} + \text{NaI} \rightarrow$
 - ж) $\text{FeCl}_3 + \text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow$
 - з) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow$
180. Определите молярные концентрации ионов в следующих водных растворах: 0,1М HNO_3 ; 0,1М H_2SO_4 ; 0,01М $\text{Ba}(\text{OH})_2$; 0,2М AlCl_3 ; 0,2М $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

181. Степень электролитической диссоциации HNO_2 в 0,01М водном растворе равна 0,2. Рассчитайте концентрации частиц H^+ , NO_2^- , HNO_2 в этом растворе.
182. Чему равна первая константа диссоциации угольной кислоты, если степень диссоциации ее по первой ступени в растворе, содержащем $4,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л кислоты, равна 0,1.
183. При какой молярной концентрации уксусной кислоты ее 90 % будет находиться в растворе в непродиссоциированном виде? $K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
184. Определите концентрации ионов H^+ в 0,1 М растворах следующих кислот: HCl , H_2SO_4 , HCOOH , CH_3COOH . $K(\text{HCOOH}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$; $K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
185. Как изменится концентрация H^+ и степень диссоциации уксусной кислоты, если в 1 л. 0,1 М CH_3COOH растворить 2,24 л хлороводорода (условия нормальные). Изменением объема раствора пренебречь.
186. Определить концентрацию ионов H^+ и степень диссоциации уксусной кислоты в ее 10 % растворе ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$). $K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
187. Определите pH растворов, в которых концентрации H^+ (в моль/л) равны: а) 0,05; б) $4,1 \cdot 10^{-3}$; в) $8,7 \cdot 10^{-11}$.
188. Определите pH и pOH растворов, в которых концентрации OH^- (в моль/л) равны: а) 0,004; б) $1,8 \cdot 10^{-5}$; в) $6,4 \cdot 10^{-12}$.
189. Определите pH следующих водных растворов: а) 0,002М H_2SO_4 ; б) 0,001М $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
190. Определите pH водного раствора серной кислоты, если $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \%$, плотность раствора $\rho = 1,005 \text{ г/см}^3$.
191. Определите pH и pOH водного раствора, содержащего 0,2 моль/л $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
192. Определите pH и pOH водного раствора уксусной кислоты, если $w(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 \%$ и плотность раствора равна 1 г/см^3 .
193. Вычислите константу диссоциации слабой одноосновной кислоты, если раствор, содержащий 0,2 моль/л кислоты, имеет pH = 4,15.
194. Определите pH и pOH раствора, содержащего 0,15 моль/л витамина С (аскорбиновой кислоты). Константа диссоциации аскорбиновой кислоты (слабая одноосновная органическая кислота) равна $8 \cdot 10^{-5}$.

195. Рассчитайте $c(\text{H}^+)$ в желудочном соке и в крови человека, если pH желудочного сока и крови здорового человека равны соответственно 1,5 и 7,4.
196. Как изменится pH 0,2 М CH_3COOH , если растворить 16,4 г ацетата натрия в 1 л этого раствора?
197. На основании табличных данных по величинам произведений растворимости AgCl , AgBr , AgI и Ag_2S рассчитайте растворимости этих солей (в моль/л и в г/л).
198. Сколько г ионов Ag^+ содержится в 200 мл насыщенного раствора Ag_2SO_4 ? $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-5}$.
199. Во сколько раз уменьшится концентрация Pb^{2+} в насыщенном растворе PbCl_2 , если в 200 мл такого раствора дополнительно растворить 1 моль NaCl ?
200. Выпадает ли осадок, если смешать 200 мл раствора AgNO_3 с концентрацией $c(\text{AgNO}_3) = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и 300 мл раствора CaCl_2 с концентрацией $c(\text{CaCl}_2) = 0,005$ моль/л?
201. Напишите уравнения гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной формах по каждой ступени для следующих солей: AlI_3 , K_3PO_4 , ZnSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NH_4CN , NH_4HCO_3 , Al_2Se_3 .
202. Приготовлены 0,1М растворы следующих веществ: KClO , NH_4I , NaCN . Рассчитайте степени гидролиза солей и pH растворов.
203. Сравните гидролизуемость солей:
- а) $\text{FeCl}_2 - \text{FeCl}_3$;
 - б) $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3$;
 - в) $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$;
 - г) $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$;
 - д) $\text{Na}_2\text{CO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$;
 - е) $\text{Na}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{Se}$.
204. Какова среда (кислая, щелочная, нейтральная) водного раствора каждой из следующих солей: NaHCO_3 , KHSO_3 , Cs_2SO_4 , K_2HPO_4 , RbH_2PO_4 , HCOONH_4 , $\text{Ba}(\text{OH})\text{Cl}$? Ответ обосновать.
205. Приведите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих в водных растворах между карбонатом натрия и: а) хлоридом железа (III); б) сульфатом алюминия; в) нитратом хрома (III); хлоридом меди (II). Какие будут образовываться продукты реакции, если карбонат натрия заменить на гидрокарбонат натрия.

Г Л А В А VII

СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

1. Укажите основные характеристики (массу, заряд и относительные размеры) элементарных частиц, входящих в состав атома.
2. Дайте определение понятий: *массовое число, атомный номер, изотопы, изобары, изотоны, нуклиды*.
3. Что такое радиоактивность? Каковы ее причины? Приведите примеры основных типов радиоактивных превращений.
4. Объясните причины корпускулярно-волновой двойственности микрообъектов.
5. Что такое электронное облако, волновая функция, электронная плотность, атомная орбиталь? В чем различие понятий *орбиталь* и *орбита*?
6. Какой смысл имеют квантовые числа, характеризующие состояние электрона в атоме? Какие численные значения они могут принимать?
7. Дайте толкование понятий: *электронная оболочка, энергетический уровень, электронный слой, подуровень, атомная орбиталь*.
8. Что такое эффективный заряд ядра?
9. Поясните основные принципы распределения электронов по орбиталям в атоме.
10. Дайте формулировку правила Клечковского. Как оно определяет порядок заполнения атомных орбиталей (АО)? Какие АО имеют одинаковые значение суммы $n + l$, равное 3, 4, 5, 6 или 7?
11. Напишите формулы электронных конфигураций атомов первых четырех периодов, La, Ru, W, Hg, Po, U, Bk, Md, Cd, элементов с атомными номерами 112, 120. Изобразите графически структуру их двух последних энергетических уровней.
12. Какие различия в понятиях *нуклиды* и *изотопы*?
13. Чем отличается радионуклид от стабильного нуклида того же элемента?
14. Что является главной характеристикой атома?
15. Дайте современную характеристику периодического закона и поясните его физический смысл.
16. Каковы основные типы изображения периодической системы элементов? Укажите их сходства и различия.
17. Каков физический смысл номера периода, номера группы?

18. Что такое *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементы? Каково их расположение по периодам и группам? Каковы максимальные емкости периодов?
19. В чем проявляется сходство и различие элементов главных и побочных подгрупп? Поясните понятие *элементы-аналоги*.
20. Каковы факторы, определяющие характер изменения химических свойств элементов по периодам и группам?
21. Дать толкование понятий: *эффективный, ковалентный, ионный, ван-дер-Ваальсовский, металлический, орбитальный радиусы*. В чем их сходство и различие?
22. Какие радиусы отвечают по смыслу понятию *атомный радиус*? Поясните, как влияют на величину атомного радиуса следующие факторы: эффективный заряд ядра, конфигурация внешнего электронного слоя, число электронных слоев, тип химической связи и ее кратность.
23. Что такое *потенциал ионизации и энергия ионизации*? От каких факторов зависит его величина?
24. Проанализируйте изменение первого ионизационного потенциала у элементов второго периода.
25. Дайте определение понятия *сродство к электрону*.
26. Какие факторы определяют величину сродства к электрону? Как можно объяснить различные знаки этой характеристики для различных элементов?
27. Могут ли существовать в свободном состоянии анионы O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} ? Почему?
28. Что такое *электроотрицательность*? Какую способность атома она характеризует?
29. Каковы принципы построения шкалы электроотрицательностей элементов? Как изменяется эта характеристика по периодам и группам периодической системы?

Г Л А В А VIII

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

1. Что такое *химическая связь*? Укажите условия ее образования и основные параметры.
2. Какова природа химической связи?
3. Каковы основные типы химической связи? Укажите сходство и различия между ними.

4. Дайте определение *ковалентной связи*. Какова схема ее образования (на примере молекул H_2 , Cl_2 и HCl)?
5. Назовите и проиллюстрируйте конкретными примерами основные способы образования ковалентной связи.
6. Сформулируйте основные положения метода валентных связей.
7. Перечислите основные свойства ковалентной связи.
8. Объясните механизм образования σ -, π - и δ - связей.
9. Что такое *кратность связи*? Каково ее влияние на длину и прочность связи между атомами?
10. Что такое *валентность*? Чем определяется количественная характеристика валентности?
11. Каковы условия образования полярной и неполярной ковалентной связи? Поясните понятие *эффективный заряд атома* на конкретных примерах.
12. Что такое *электрический диполь*? В каком соотношении находятся длина диполя и длина связи в двухатомной молекуле?
13. Что является мерой полярности связи?
14. Проанализируйте в сравнительном плане полярность молекул CO_2 и SO_2 , NH_3 и NF_3 , H_2O и H_2S .
15. Что такое стереохимия?
16. Чем определяется геометрия структур молекул с ковалентным типом связей?
17. Дайте объяснение концепции *гибридизация*.
18. Поясните основные условия устойчивой гибридизации.
19. Каковы типы гибридизации и геометрические структуры, которые им соответствуют?
20. Что такое *связывающие и несвязывающие орбитали*? Каково их влияние на геометрию ковалентных структур?
21. Как влияет природа лиганда и кратность связи на геометрию однотипных структур?
22. Что такое *координационное число*? Какова его количественная интерпретация?
23. Приведите примеры структур с многоцентровыми связями.
24. Чему равна валентность и степень окисления азота и углерода в молекулах: N_2 , NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH , NF_3 , CH_4 , CCl_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO_2 , CO ?
25. Проанализируйте следующие молекулярные структуры (установите характер распределения валентных электронов, тип гибридизации центральных атомов, углы связей, полярность, валентность и

степень окисления отдельных атомов): CO, CO₂, N₂O, NO₂, N₂O₅, HNO₃, H₂SO₄, BF₃, NH₃, NF₃, CO₃²⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, HN₃, SO₂, SO₃²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, BF₄⁻.

26. Дайте определение *ионной связи*. Какова ее природа и механизм образования?
27. Что такое *доля ионности связи*?
28. Перечислите и объясните основные характеристики ионной связи. Укажите, в чем ее сходство и различие в сравнении с ковалентной связью?
29. Чем определяется величина координационного числа в ионных соединениях?
30. Какая связь в каждом из соединений HClO, NaHSO₄, KOH, H₂CO₃ имеет наиболее ионный характер?
31. Дайте определение *металлической связи*. Какова ее природа и механизм образования?
32. В чем заключаются особенности трех типов *межмолекулярного взаимодействия*.
33. Рассмотрите механизм образования *водородной связи*, ее отличие от химической связи и сил межмолекулярного взаимодействия.
34. Как влияет наличие водородной связи на физические и химические свойства веществ? Поясните на примере изменения свойств веществ в рядах HF – HJ; H₂O – H₂Te; NH₃ – SbH₃; CH₄ – SnH₄.
35. Поясните роль водородной связи в биологических объектах на примере воды, белков, полипептидов, ДНК, РНК.

Г Л А В А IX

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

К окислительно-восстановительным относятся реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

Степень окисления – условный заряд атома, рассчитанный исходя из допущения, что вещество состоит из ионов.

Поскольку такое допущение является условным, понятие *степень окисления* носит также условный характер и является величиной формальной, не отражающей реального распределения зарядов между атомами. Однако это понятие широко используется при составлении уравнений ОВР.

Степени окисления элементов принимают значения от -4 до $+8$ в соответствии с правилами:

1. Степень окисления элементов в простых веществах равна 0 , например, O_2^0 , K^0 , S_8^0 .

2. Водород в большинстве своих соединений находится в степени окисления, равной $+1$. Однако, в соединениях со щелочными и щелочноземельными металлами он проявляет степень окисления, равную -1 , например, NaH^{-1} , BaH_2^{-1} .

3. Кислород в подавляющем большинстве соединений находится в степени окисления, равной -2 , например, CaO^{-2} , HNO_3^{-2} . В пероксидах он проявляет степень окисления, равную -1 , например, $H_2O_2^{-1}$, BaO_2^{-1} . Положительные степени окисления кислород проявляет лишь в соединениях с фтором, например, $O^{+2}F_2$.

4. Фтор в соединениях всегда проявляет только одну степень окисления, равную -1 .

5. Элементы группы I-A (щелочные металлы) в соединениях всегда проявляют степень окисления, равную $+1$.

6. Элементы группы II-A (Be, Mg, щелочноземельные металлы), а также Zn и Cd в соединениях проявляют всегда степень окисления, равную $+2$.

7. Алюминий в соединениях проявляет степень окисления $+3$.

Степени окисления других элементов могут иметь переменные значения и рассчитываются, исходя из того, что сумма степеней окисления элементов в молекуле или формульной единице равна 0 , а в ионе – его заряду.

Пример. Рассчитать степень окисления фосфора в ортофосфате кальция $Ca_3(PO_4)_2$.

Решение:

Обозначим искомую степень окисления фосфора через x . Учитывая число атомов каждого элемента в формульной единице и значения степеней их окисления, составим уравнение:

$$3 \cdot (+2) + 2 \cdot x + 8 \cdot (-2) = 0, \text{ откуда } x = +5.$$

В ходе любой ОВР одновременно протекают 2 процесса – окисление и восстановление. С точки зрения электронной теории, *окисление – процесс отдачи электронов, в ходе которого степень окисления атома повышается, а восстановление – процесс присоединения электронов, в ходе которого степень окисления атома понижается.*

Частицы, которые в ходе реакции *отдают* электроны, называются *восстановителями*. Частицы, которые в ходе реакции *присоединяют* электроны, называются *окислителями*.

Таким образом, в ходе ОВР *восстановитель, отдавая электроны, окисляется, а окислитель, принимая электроны, восстанавливается*. При этом число электронов, отданных восстановителем, всегда равно числу электронов, принятых окислителем.

Окислительно-восстановительные свойства веществ можно определить, исходя из значений степеней окисления элементов, входящих в их состав:

1. Если в состав вещества входят атомы элемента в *минимальной* степени окисления, то оно может проявлять только *восстановительные* свойства.

2. Если в состав вещества входят атомы элемента в *максимальной* степени окисления, то оно может проявлять только *окислительные* свойства.

3. Если в состав вещества входят атомы элемента в *промежуточной* степени окисления, то оно может проявлять как *восстановительные*, так и *окислительные* свойства.

Важнейшие восстановители:

а) простые вещества – все металлы и некоторые неметаллы, например, H_2 , C , Si , P_4 и др;

б) водородные соединения щелочных и щелочноземельных металлов, а также водородные соединения некоторых неметаллов, например: HI , HBr , H_2O_2 , H_2S , H_2Se , H_2Te , NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , SiH_4 , SnH_4 ;

в) оксиды элементов, атомы которых находятся в промежуточной степени окисления. Это оксиды ряда неметаллов – CO , SO_2 , NO , P_2O_3 , а также низшие оксиды некоторых *p*- и *d*-элементов – SnO , FeO , CrO , VO и соответствующие им соли, например, $SnCl_2$, $FeSO_4$ и др;

г) некоторые кислородсодержащие кислоты и их соли, в состав которых входят атомы элементов в промежуточных степенях окисления, например, H_2SO_3 , H_3PO_2 , H_3PO_3 и их соли, а также тиосульфаты ($Na_2S_2O_3$), дисульфиты ($Na_2S_2O_5$), дитиониты ($Na_2S_2O_4$), нитриты;

д) некоторые органические вещества, например, спирты, альдегиды, некоторые карбоновые кислоты ($H-COOH$, $HOOC-COOH$), углеводы ($C_6H_{12}O_6$).

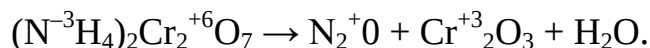
Важнейшие окислители:

- а) простые вещества – галогены, озон, кислород, сера;
- б) оксиды некоторых *p*- и *d*-элементов в высоких степенях окисления, например, Cl_2O_7 , ClO_2 , I_2O_5 , SO_3 , SeO_3 , SeO_2 , N_2O_5 , NO_2 , PbO_2 , Mn_2O_7 , MnO_2 , CrO_3 , V_2O_5 ;
- в) Кислородсодержащие кислоты некоторых *p*- и *d*-элементов в высоких степенях окисления, например, HClO_3 , H_5IO_6 , HIO_3 , HBrO_4 , HBrO_3 , H_2SO_4 , H_2SeO_4 , H_2SeO_3 , HNO_3 , H_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HMnO_4 и соли этих кислот. К окислителям относятся также кислородсодержащие кислоты галогенов, в которых они проявляют и более низкие степени окисления, например, HCl^{+1}O , $\text{HCl}^{+3}\text{O}_2$, а также их соли;
- г) пероксид водорода H_2O_2 , пероксиды щелочных и щелочноземельных металлов (Na_2O_2 , BaO_2).

Классификация окислительно-восстановительных реакций

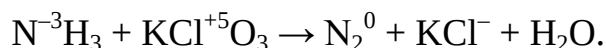
1. Классификация по содержанию восстановителя и окислителя в одном или в нескольких исходных веществах:

а) если восстановитель и окислитель содержатся в одном исходном веществе, то ОВР относится к реакциям *внутримолекулярного* окисления-восстановления, например:



В данной реакции окислитель (Cr^{+6}) и восстановитель (N^{-3}) содержатся в одном веществе;

б) если восстановитель и окислитель содержатся в разных исходных веществах, то ОВР относится к реакциям *межмолекулярного* окисления-восстановления, например:



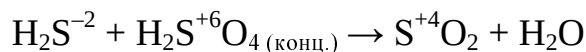
В этой реакции окислитель (Cl^{+5}) и восстановитель (N^{-3}) находятся в разных веществах.

2. Классификация по характеру изменения степени окисления атомов одного элемента:

а) если в исходном веществе атомы элемента находятся в одной степени окисления, а в продуктах реакции – в двух других (более высокой и более низкой по отношению к исходной степени окисления), то соответствующие ОВР относятся к реакциям *диспропорционирования* или дисмутации, например:



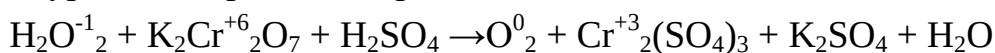
б) если в исходных веществах один и тот же элемент находится в двух разных степенях окисления, а в продукте реакции – только в одной (промежуточной по отношению к исходным степеням окисления), то соответствующие ОВР относятся к реакциям *компропорционирования* или конмутации, например:



Расстановка коэффициентов в уравнениях ОВР методом электронного баланса

Обратите внимание на то, что в случае реакций межмолекулярного окисления-восстановления расстановка коэффициентов проводится слева направо (пример 1), а в случае реакций внутримолекулярного окисления-восстановления – справа налево (пример 2).

Пример 1. Методом электронного баланса расставить коэффициенты в уравнении реакции, протекающей по схеме:

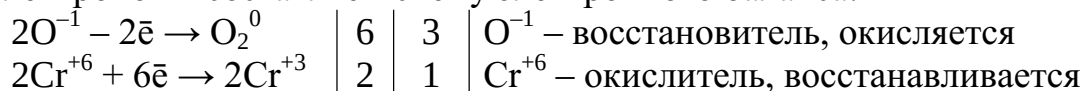


Решение:

1. Данная ОВР относится к реакциям межмолекулярного окисления-восстановления, поэтому расстановку коэффициентов проводим слева направо.

2. Определяем элементы, атомы которых в ходе реакции изменили степень окисления. В данном случае это кислород и хром. Кислород изменил степень окисления от -1 до 0 , а хром – от $+6$ до $+3$.

3. Записываем электронные уравнения процессов окисления и восстановления. *В этих уравнениях число атомов каждого элемента равно их числу в формулах соответствующих исходных веществ.* Находим наименьшее общее кратное числа отданных и числа принятых электронов и составляем схему электронного баланса:



4. Находим число атомов кислорода и хрома, умножив каждое из уравнений на соответствующий множитель (первое уравнение – на 3, второе – на 1). Получаем число атомов кислорода, изменивших степень окисления, которое равно $2 \cdot 3 = 6$, а число атомов хрома равно $2 \cdot 1 = 2$.

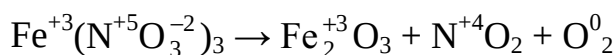
5. Расстановку коэффициентов проводим в следующем порядке:

а) уравниваем числа атомов хрома, поставив перед формулами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ коэффициент «1»;

- б) уравниваем числа атомов кислорода, изменивших степень окисления, поставив перед формулами O_2 и H_2O_2 коэффициенты «3».
- в) уравниваем числа атомов калия, поставив перед формулой K_2SO_4 коэффициент «1»;
- г) уравниваем числа кислотных остатков SO_4^{2-} , поставив перед формулой серной кислоты коэффициент «4»;
- д) уравниваем числа атомов водорода, поставив перед формулой воды коэффициент «7»;
- е) проверяем, одинаковы ли числа атомов кислорода в левой и правой частях уравнения:



Пример 2. Методом электронного баланса расставить коэффициенты в уравнении реакции:

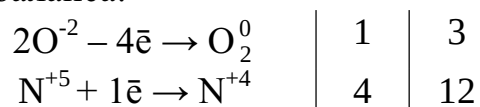


Решение:

1. Данная ОВР относится к реакциям внутримолекулярного окисления-восстановления, поэтому расстановку коэффициентов проводим справа налево.

2. Определяем элементы, атомы которых изменили степень окисления. В данном случае это азот и кислород. Азот изменил степень окисления от +5 до +4, кислород – от –2 до 0.

3. Записываем электронные уравнения процессов окисления и восстановления. В этих уравнениях число атомов каждого элемента равно их числу в формулах продуктов реакции. Находим наименьшее общее кратное числа отданных и принятых электронов и составляем схему электронного баланса:



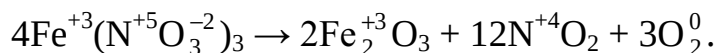
4. Находим число атомов азота и кислорода, умножив каждое из электронных уравнений на соответствующий множитель: первое уравнение умножаем на 1, второе – на 4. Получаем, что число атомов кислорода, изменивших степень окисления, равно $2 \cdot 1 = 2$, а соответствующее число атомов азота равно $1 \cdot 4 = 4$. Но поскольку в формульной единице $Fe(NO_3)_3$ содержится 3 атома азота, перед данной формулой придется поставить дробный коэффициент $4/3$, что не совсем удобно. Поэтому для избавления от дробного коэффициента

найденные числа атомов азота и кислорода умножим на 3. Получается, что степень окисления изменилась у 6 атомов кислорода и у 12 атомов азота.

5. Расстановку коэффициентов проводим в следующей последовательности:

- а) уравниваем числа атомов азота, поставив перед формулой $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ коэффициент «4», а перед формулой NO_2 – коэффициент «12»;
- б) уравниваем числа атомов железа, поставив перед формулой Fe_2O_3 коэффициент «2»;
- в) уравниваем число атомов кислорода, поставив перед формулой O_2 коэффициент «3».

6. Проверяем, одинаково ли общее число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения:



Электродные и окислительно-восстановительные потенциалы и их использование

Количественной характеристикой окислительно-восстановительных свойств веществ в водных растворах являются значения электродных или окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих полуреакций. *Электродный потенциал представляет собой разность потенциалов, возникающую на границе раздела электрод – раствор электролита.* Абсолютные значения потенциалов экспериментально определить невозможно, поэтому на практике используются их относительные значения, измеренные по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого условно приравнивается к 0. *Потенциалы, измеренные в стандартных условиях (концентрации ионов равны 1 моль/л, давление водорода равно 101,325 кПа, температура – 25 °С) называются стандартными электродными или стандартными окислительно-восстановительными потенциалами и обозначаются символом E^0 .* Их значения используются для характеристики реакций, протекающих в стандартных условиях. Если же реакция протекает в других условиях, то для ее описания используются равновесные потенциалы E , которые рассчитываются по уравнению Нернста:

$$E = E^0 - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{c(\text{восст})}{c(\text{окисл})}.$$

В этом уравнении:

2,303 – коэффициент перехода от натуральных логарифмов к десятичным;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

n – число электронов, принимающих участие в полуреакции;

F – постоянная Фарадея, равная примерно 96500 Кл/моль;

c (восст.) – концентрация восстановленной формы элемента, в которой он находится в более низкой степени окисления;

c (окисл.) – концентрация окисленной формы элемента, в которой он находится в более высокой степени окисления.

Если в уравнение Нернста подставить числовые значения R (8,314), F (96486) и принять температуру равной 298 К, то оно принимает вид:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(\text{восст})}{c(\text{окисл})}.$$

Из уравнения Нернста следует, что величина потенциала зависит от концентраций восстановленной и окисленной форм элемента. Если в реакции принимает участие металл, то величина его электродного потенциала зависит лишь от концентрации ионов этого металла (его окисленной формы) в растворе. Концентрация самого металла (восстановленной формы), как величина постоянная, в уравнение Нернста не подставляется. Кроме того, если в полуреакции принимают участие ионы H^+ или OH^- , их концентрации также влияют на величину потенциала.

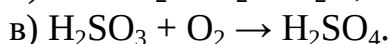
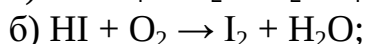
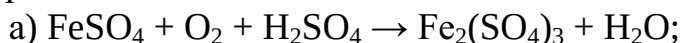
Используя значения электродных или окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций, можно выполнить следующие операции:

1. Оценить окислительно-восстановительные свойства соответствующих веществ.
2. Предсказать принципиальную возможность осуществления реакции в указанном направлении.
3. Определить направление протекания реакции.
4. Выбрать наиболее вероятную реакцию из нескольких возможных.
5. Рассчитать значение константы химического равновесия данной реакции.

Сформулируем соответствующие правила и рассмотрим их применение на конкретных примерах.

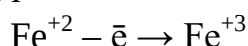
Более сильными восстановительными свойствами обладает вещество, которому соответствует полуреакция с более низким значением потенциала. Более сильными окислительными свойствами обладает вещество, которому соответствует полуреакция с более высоким значением потенциала.

Пример 1. Определите, какой из восстановителей проявляет наиболее сильные восстановительные свойства при стандартных условиях в реакциях:

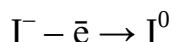


Решение:

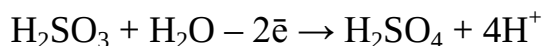
1. Определяем, какие вещества в данных реакциях являются восстановителями. В реакции «а» восстановителем является FeSO_4 , поскольку у железа степень окисления повышается от +2 до +3 в соответствии с уравнением полуреакции:



В реакции «б» восстановителем является HI , поскольку у иода степень окисления повышается в соответствии с уравнением полуреакции:



В реакции «в» восстановителем является H_2SO_3 , поскольку у серы степень окисления увеличивается в соответствии с уравнением полуреакции:



2. Находим значения стандартных потенциалов соответствующих полуреакций:

а) $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{В}$; б) $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,54\text{В}$; в) $E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3}^0 = 0,17\text{В}$.

3. Находим наиболее сильный восстановитель. Поскольку самое низкое значение потенциала у полуреакции окисления сернистой кислоты, то это вещество и будет являться наиболее сильным восстановителем.

Протекание окислительно-восстановительной реакции в данном направлении возможно лишь тогда, когда потенциал восстановления используемого окислителя больше потенциала окисления используемого восстановителя.

Пример 2. Определить, можно ли использовать в стандартных условиях соли железа (III) для окисления ионов F^- , Br^- и I^- до простых веществ? Ответ подтвердить расчетами.

Решение:

1. Находим значения E^0 полуреакций:

$$E_{I_2/2I^-}^0 = 0,53 \text{ В}; \quad E_{Br_2/2Br^-}^0 = 1,08 \text{ В};$$

$$E_{F_2/2F^-}^0 = 2,85 \text{ В}; \quad E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}.$$

2. Поскольку значение $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$ больше значения $E_{I_2/2I^-}^0$, то ионы Fe^{3+} способны окислить ионы I^- до простого вещества I_2 . Следовательно, из указанных анионов только ионы I^- будут окисляться ионами железа (III).

Любая ОВР всегда протекает в том направлении, которому соответствует положительное значение разности потенциалов окислителя и восстановителя.

Однако необходимо помнить, что в данном направлении реакция протекает практически необратимо при разности потенциалов ΔE , большей либо равной 0,4 В. Если же разность потенциалов ΔE оказывается меньше 0,4 В, то ОВР протекает обратимо и направление реакции определяется условиями ее проведения.

Пример 3. Установить, в каком направлении возможно самопроизвольное протекание реакции:



Решение:

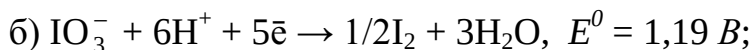
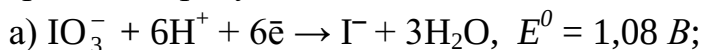
1. Находим значения E^0 полуреакций:

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 = 0,15 \text{ В}, \quad E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}.$$

2. Поскольку значение E^0 полуреакции с участием ионов железа больше значения E^0 полуреакции с участием ионов олова, то ионы Fe^{3+} будут окислять ионы Sn^{2+} с образованием ионов Fe^{2+} и Sn^{4+} . Это соответствует протеканию указанной реакции справа налево.

Из всех возможных ОВР наиболее вероятной будет та реакция, которой соответствует максимальное значение разности потенциалов используемых окислителя и восстановителя.

Пример 4. Используя значения E^0 полуреакций, определить наиболее вероятный продукт восстановления иодат-ионов сернистой кислотой:





Решение:

1. Поскольку значение потенциала полуреакции «г» меньше значений потенциалов полуреакций «а», «б» и «в», то сульфит-ионы будут являться восстановителями по отношению к иодат-ионам.

2. Для каждой из полуреакций «а», «б» и «в» найдем разность между ее потенциалом и потенциалом полуреакции «г»:

$$E^0(\text{а}) - E^0(\text{г}) = 1,08 \text{ В} - 0,17 \text{ В} = 0,91 \text{ В};$$

$$E^0(\text{б}) - E^0(\text{г}) = 1,19 \text{ В} - 0,17 \text{ В} = 1,02 \text{ В};$$

$$E^0(\text{в}) - E^0(\text{г}) = 1,14 \text{ В} - 0,17 \text{ В} = 0,97 \text{ В}.$$

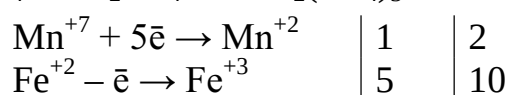
3. Видно, что максимальное значение ΔE^0 соответствует разности между потенциалами полуреакций «б» и «г». Следовательно, сернистая кислота будет восстанавливать иодат-ионы до свободного иода.

Чем больше значение ΔE реакции, тем больше значение константы химического равновесия и тем сильнее оно смещено в сторону образования продуктов.

Пример 5. Рассчитать значение константы химического равновесия для реакции окисления сульфата железа (II) перманганатом калия в сернокислом растворе, в котором концентрации всех потенциалопределяющих ионов равны 1 моль/л.

Решение:

1. Составим уравнение данной ОВР, расставим коэффициенты методом электронного баланса и найдем значение **n**.



Из уравнений электронного баланса видно, что число электронов, отданных восстановителем и принятых окислителем, т. е. число **n** равно 5.

Найдем значения потенциалов полуреакций окисления ионов железа (а) и восстановления перманганат-ионов в кислой среде (б):

$$\text{а) } E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В};$$

$$\text{б) } E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51 \text{ В}.$$

2. Рассчитаем значение ΔE^0 реакции:

$$\Delta E^0 = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 1,51 \text{ В} - 0,77 \text{ В} = 0,74 \text{ В}.$$

3. Вычислим значение константы равновесия:

$$K_{\text{равн}} = 10^{\frac{\Delta E \cdot n}{0,059}} = 10^{\frac{0,74 \cdot 5}{0,059}} \approx 5 \cdot 10^{62}.$$

Такое огромное значение константы равновесия свидетельствует о том, что данная реакция протекает слева направо практически необратимо.

Влияние различных факторов на направление протекания окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительная реакция протекает в том направлении, в котором осуществляется полуреакция с более высоким значением потенциала. Поэтому факторы, влияющие на величину потенциала, оказывают влияние и на направление протекания ОВР. К таким факторам относятся:

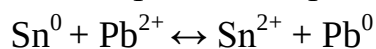
- 1) концентрация потенциалопределяющих ионов;
- 2) величина pH раствора;
- 3) температура раствора;
- 4) величина ПР малорастворимого продукта реакции;
- 5) Величина константы нестойкости образующегося комплексного иона.

Рассмотрим характер влияния каждого из этих факторов на направление протекания ОВР:

Влияние концентраций потенциалопределяющих ионов

Изменяя значения концентраций ионов в растворе, можно изменить направление протекания ОВР.

Пример 6. Определить направление протекания реакции



при следующих значениях концентраций ионов:

- а) $c(\text{Pb}^{2+}) = 1$ моль/л; $c(\text{Sn}^{2+}) = 1$ моль/л.;
- б) $c(\text{Pb}^{2+}) = 0,15$ моль/л; $c(\text{Sn}^{2+}) = 1,5$ моль/л.

Решение:

1. Рассчитаем значения равновесных электродных потенциалов для случая «а» и определим направление реакции:

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^o - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{1}{c(\text{Pb}^{2+})} = -0,13 - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{1}{1} = -0,13 \text{ В}$$

Аналогично считаем значение потенциала олова:

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0} = -0,14 - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{1}{1} = -0,14 \text{ В}.$$

Поскольку значение электродного потенциала свинца больше, чем у олова, то ионы свинца будут являться окислителями по отношению к олову и указанная реакция будет протекать *слева направо*.

- 1) Рассчитаем значения равновесных потенциалов для случая «б» и определим направление реакции:

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{1}{c(\text{Pb}^{2+})} = -0,13 - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{1}{0,15} = -0,15 \text{ В};$$

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0} = -0,14 - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{1}{1,5} = -0,13 \text{ В}.$$

В данном случае электродный потенциал больше у олова, поэтому его ионы будут являться окислителями по отношению к свинцу и указанная ОВР в данных условиях протекает *справа налево*.

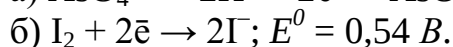
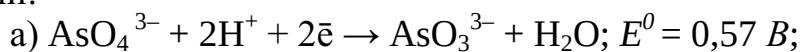
Влияние величины pH раствора

Изменяя значение pH раствора, можно изменить направление протекания ОВР, если в ней принимают участие ионы H^+ или OH^- .

Пример 7. Изменится ли направление протекания реакции в системе $\text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{K}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ при изменении pH раствора от 0 до 8, если концентрации ионов AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , Γ и молекул I_2 в растворе равны 1 моль/л?

Решение:

1. Данная ОВР осуществляется благодаря протеканию двух полуреакций:



Поскольку в полуреакции «а» принимают участие ионы водорода, ее потенциал зависит от величины pH раствора. В полуреакции «б» ионы H^+ не участвуют, поэтому ее потенциал не зависит от величины pH.

2. Рассчитаем значение потенциала полуреакции «а» при pH, равном 0, и определим направление ОВР:

Если pH раствора равно 0, то концентрация ионов водорода равна 1 моль/л. Тогда:

$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = 0,57 - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{1}{1 \cdot 1^2} = 0,57 \text{ В}.$$

Поскольку при рН, равном 0, потенциал полуреакции «а» больше потенциала полуреакции «б», арсенат-ионы будут проявлять окислительные, а иодид-ионы – восстановительные свойства, и указанная реакция в целом протекает *слева направо*.

3. Рассчитаем значение потенциала полуреакции «а» при рН, равном 8 и определим направление ОВР:

Если рН раствора равен 8, то концентрация ионов водорода составляет $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Тогда:

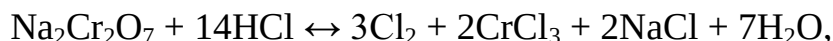
$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = 0,57 - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{1}{1 \cdot (10^{-8})^2} = 0,098 \text{ В}.$$

Поскольку при рН, равном 8, потенциал полуреакции «а» меньше потенциала полуреакции «б», то арсенит-анионы AsO_3^{3-} будут проявлять восстановительные, а молекулы I_2 – окислительные свойства. Это значит, что в данных условиях указанная реакция протекает *справа налево*.

Влияние температуры на направление протекания ОВР

Из уравнения Нернста видно, что величина электродного потенциала зависит и от значения температуры. Поэтому, изменяя температуру раствора, можно изменить направление протекания некоторых ОВР.

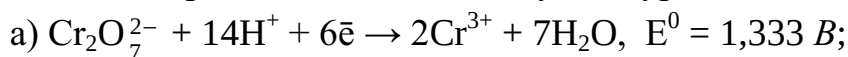
Пример 8. Показать, как влияет изменение температуры от 25 °С до 90 °С на направление протекания реакции:



если концентрации ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и Cr^{3+} равны 1 моль/л, концентрация соляной кислоты равна 1,32 моль/л, а парциальное давление хлора – 101,325 кПа.

Решение:

1. Указанная реакция состоит из двух полуреакций:



2. Рассчитаем значения потенциалов полуреакций «а» и «б» при температуре 25 °С и определим направление протекания ОВР:

$$\begin{aligned} \text{а) } E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} &= E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 - \frac{2,303RT}{nF} \cdot \lg \frac{c^2(\text{Cr}^{3+})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot c^{14}(\text{H}^+)} = \\ &= 1,333 - \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}{6 \cdot 96500} \cdot \lg \frac{1}{1 \cdot 1^{14}} = 1,350 \text{ В}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{б) } E_{\text{Cl}_2^0/\text{Cl}^-} &= E_{\text{Cl}_2^0/\text{Cl}^-}^o - \frac{2,303RT}{nF} \cdot \lg \frac{c^2(\text{Cl}^-)}{p(\text{Cl}_2^0)} = \\ &= 1,359 - \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \cdot \lg \frac{1,32^2}{1} = 1,352 \text{ В}.\end{aligned}$$

Поскольку в данном случае разность потенциалов ΔE оказалась меньше $0,4 \text{ В}$, в системе устанавливается химическое равновесие. Но, учитывая более высокое значение потенциала полуреакции «б», делаем вывод, что при 25°C более сильными окислительными свойствами обладает хлор и что указанное равновесие смещено *влево*.

3. Рассчитаем значения полуреакций при 90°C и определим направление смещения равновесия:

$$\begin{aligned}\text{а) } E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} &= E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^o - \frac{2,303RT}{nF} \cdot \lg \frac{c^2(\text{Cr}^{3+})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot c^{14}(\text{H}^+)} = \\ &= 1,333 - \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 363}{6 \cdot 96500} \cdot \lg \frac{1}{1 \cdot 1^{14}} = 1,353 \text{ В}.\end{aligned}$$

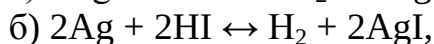
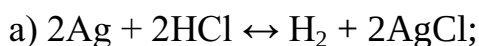
$$\begin{aligned}\text{б) } E_{\text{Cl}_2^0/\text{Cl}^-} &= E_{\text{Cl}_2^0/\text{Cl}^-}^o - \frac{2,303RT}{nF} \cdot \lg \frac{c^2(\text{Cl}^-)}{p(\text{Cl}_2^0)} = \\ &= 1,359 - \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 363}{2 \cdot 96500} \cdot \lg \frac{1,32^2}{1} = 1,350 \text{ В}.\end{aligned}$$

Таким образом, при температуре 90°C более высокое значение потенциала у полуреакции «а». Это значит, что более сильные окислительные свойства проявляют ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и равновесие реакции в целом смещено *вправо*.

Влияние величины ПР малорастворимого продукта на направление протекания ОВР

Если в результате ОВР образуется малорастворимый продукт, то концентрация образующих его ионов в растворе резко уменьшается. Вследствие этого изменяется потенциал соответствующей полуреакции, что может привести к изменению направления ОВР.

Пример 9. Определить направление протекания реакций при 25°C в системах:



если концентрации хлороводорода и иодоводорода в растворе равны 1 моль/л , а давление водорода равно $101,325 \text{ кПа}$.

Решение:

1. Рассчитаем концентрацию ионов серебра в растворе над осадком AgCl, допустив, что концентрация хлорид-ионов в растворе равна концентрации HCl и составляет 1 моль/л:

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{\text{ПР}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{1} = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

2. Рассчитаем значение равновесного потенциала серебра в данном растворе:

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^o - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{1}{c(\text{Ag}^+)} = \\ &= 0,8 - \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{1}{1,8 \cdot 10^{-10}} = 0,225 \text{ В.} \end{aligned}$$

3. Определим направление реакции «а»:

Поскольку в указанных условиях потенциал водорода равен 0, а потенциал серебра равен 0,225 В, то ионы серебра проявляют окислительные свойства по отношению к водороду и равновесие реакции «а» смещено *влево*. Поэтому металлическое серебро не растворяется в соляной кислоте.

4. Рассчитаем концентрацию ионов серебра в растворе над осадком AgI, допустив, что концентрация иодид-ионов в растворе равна концентрации HI и составляет 1 моль/л:

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{\text{ПР}(\text{AgI})}{c(\text{I}^-)} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{1} = 8,3 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л.}$$

5. Рассчитаем значение равновесного потенциала серебра в данном растворе:

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^o - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{1}{c(\text{Ag}^+)} = \\ &= 0,8 - \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{1}{8,3 \cdot 10^{-17}} = -0,14 \text{ В.} \end{aligned}$$

6. Определим направление реакции «б»:

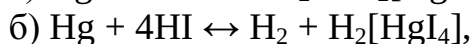
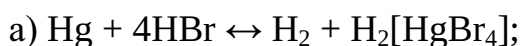
Поскольку в растворе HI потенциал серебра меньше потенциала водорода (равного 0), то серебро будет окисляться ионами водорода и равновесие реакции «б» практически полностью смещено вправо.

Таким образом, металлическое серебро вытесняет водород из раствора иодоводородной кислоты.

Влияние комплексообразования на направление протекания ОВР

Если в результате ОВР образуются комплексные соединения, в которых роль комплексообразователя играют потенциалопределяющие ионы, то концентрация этих ионов в растворе резко уменьшается. Вследствие этого потенциалы соответствующих полуреакций изменятся, что может привести к изменению направления ОВР.

Пример 10. Определить направление протекания реакций при 25 °С в системах:



если концентрации HBr и HI в растворах равны 2 моль/л, концентрации ионов $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ и $[\text{HgI}_4]^{2-}$ равны 1 моль/л, давление водорода равно 101,325 кПа.

Решение:

1. Рассчитаем концентрацию ионов Hg^{2+} , образующихся в результате диссоциации ионов $[\text{HgBr}_4]^{2-}$. При этом допускаем, что концентрация ионов Br^- в растворе равна концентрации HBr и составляет 2 моль/л:

$$K_{(\text{нест})}[\text{HgBr}_4]^{2-} = \frac{c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c^4(\text{Br}^-)}{c([\text{HgBr}_4]^{2-})} = 2 \cdot 10^{-22}.$$

Отсюда:

$$c(\text{Hg}^{2+}) = \frac{K_{(\text{нест})} \cdot c([\text{HgBr}_4]^{2-})}{c^4(\text{Br}^-)} = \frac{2 \cdot 10^{-22} \cdot 1}{2^4} = 1,25 \cdot 10^{-23} \text{ моль/л.}$$

2. Рассчитаем значение равновесного потенциала $E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0}$ при данной концентрации ионов Hg^{2+} :

$$\begin{aligned} E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0} &= E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0}^0 - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{1}{c(\text{Hg}^{2+})} = \\ &= 0,85 - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{1}{1,25 \cdot 10^{-23}} = 0,174 \text{ В.} \end{aligned}$$

3. Рассчитаем значение потенциала $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2^0}$, допустив, что концентрация ионов H^+ равна концентрации HI и составляет 2 моль/л:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2^0} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2^0}^0 - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{1}{c^2(\text{H}^+)} = 0 - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{1}{2^2} = 0,018 \text{ В.}$$

4. Определим направление протекания реакции «а». Поскольку в данном случае более высоким является значение потенциала ртути, то ионы Hg^{2+} (образовавшиеся из $[\text{HgBr}_4]^{2-}$) окисляют молекулы водорода и реакция «а» протекает **справа налево**.

5. Рассчитаем концентрацию ионов Hg^{2+} , образующихся в результате диссоциации ионов $[\text{HgI}_4]^{2-}$. При этом допускаем, что концентрация ионов I^- в растворе равна концентрации HI и составляет 2 моль/л:

$$K_{(\text{нест})}[\text{HgI}_4]^{2-} = \frac{c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c^4(\text{I}^-)}{c([\text{HgI}_4]^{2-})} = 1,48 \cdot 10^{-30}.$$

Отсюда:

$$c(\text{Hg}^{2+}) = \frac{K_{(\text{нест})} \cdot c([\text{HgI}_4]^{2-})}{c^4(\text{I}^-)} = \frac{1,48 \cdot 10^{-30} \cdot 1}{2^4} = 9,25 \cdot 10^{-32} \text{ моль/л.}$$

6. Рассчитаем значение равновесного потенциала $E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0}$ при данной концентрации ионов Hg^{2+} :

$$\begin{aligned} E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0} &= E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0}^0 - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{1}{c(\text{Hg}^{2+})} = \\ &= 0,85 - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{1}{9,25 \cdot 10^{-32}} = -0,065 \text{ В.} \end{aligned}$$

7. Определим направление протекания реакции «б». Поскольку в данном случае более высоким является значение потенциала водорода, то ионы H^+ окисляют ртуть и реакция «б» протекает **слева направо**.

По этой же причине медь вытесняет водород из водных растворов цианидов.

Вопросы для самостоятельной подготовки

1. Что такое *степень окисления*? Какие значения она может принимать? Чему равна сумма степеней окисления атомов в молекуле; в ионе?
2. Какие реакции относятся к окислительно-восстановительным?
3. В чем заключаются с точки зрения электронной теории *процессы окисления и восстановления*? Как изменяются значения степеней окисления атомов в результате этих процессов?
4. Как зависят окислительно-восстановительные свойства веществ от значений степеней окисления атомов, входящих в их состав?
5. Приведите примеры типичных восстановителей.

6. Какие вещества являются типичными окислителями?
7. Приведите примеры веществ, которые в зависимости от условий могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства?
8. Как классифицируются окислительно-восстановительные реакции? Чем отличаются реакции межмолекулярного окисления-восстановления от реакций внутримолекулярного окисления-восстановления; реакции диспропорционирования от реакций компропорционирования?
9. Что является количественной характеристикой окислительно-восстановительных свойств веществ? Что представляет собой стандартный электродный (окислительно-восстановительный) потенциал?
10. Какие потенциалы называются равновесными? Как они связаны со стандартными электродными потенциалами? От каких факторов зависит величина равновесного потенциала?
11. Как связаны окислительно-восстановительные свойства веществ со значениями электродных потенциалов соответствующих полуреакций?
12. Как оценивается принципиальная возможность протекания ОВР в указанном направлении?
13. Как определяется направление протекания ОВР?
14. Как можно определить наиболее вероятную ОВР из нескольких возможных реакций?
15. Какова зависимость константы химического равновесия ОВР от значений электродных потенциалов полуреакций?
16. Какие факторы оказывают влияние на направление протекания ОВР? Охарактеризуйте влияние каждого из них.
17. Какова роль окислительно-восстановительных реакций в процессах жизнедеятельности?
18. В чем заключается принципиальное отличие ОВР, протекающих в живых организмах, от ОВР, протекающих в неживой природе?

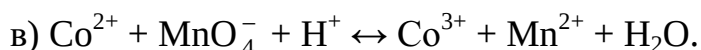
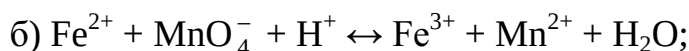
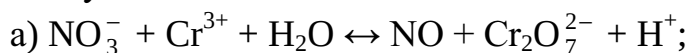
Задачи для решения

206. Методом электронного баланса расставить коэффициенты в уравнениях ОВР, указать окислитель и восстановитель:
- а) $\text{SnCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 $\rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$
 - б) $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}(\text{NO}_3) + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O};$
 - в) $\text{P}_4 + \text{Sr}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{PH}_3 + \text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O};$

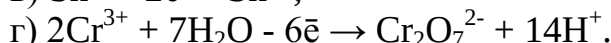
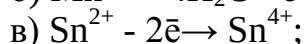
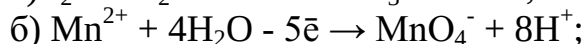
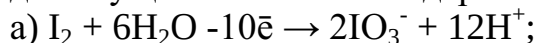
- г) $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 $\rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 + [(\text{Fe}(\text{OH})_2)_2\text{SO}_4];$
 д) $\text{Al} + \text{HClO}_3 \rightarrow \text{AlCl}_3 + \text{Al}(\text{ClO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O};$
 е) $\text{FeS}_2 + \text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O};$
 ж) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O};$
 з) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O};$
 и) $\text{P}_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O};$
 к) $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{N}_2 + \text{NH}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}.$
207. Закончить уравнения реакций, методом электронного баланса расставить коэффициенты, указать окислитель и восстановитель:
 а) $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \dots$
 б) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 + \dots$
 в) $\text{KMnO}_4 + \text{PH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \dots$
 г) $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{AsH}_3 + \dots$
 д) $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \dots$
208. Определить направление протекания в стандартных условиях следующих реакций:
 а) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOCl} \leftrightarrow \text{HCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O};$
 б) $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{HI} \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O};$
 в) $2\text{FeCl}_3 + \text{Cu} \leftrightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2;$
 г) $\text{SnCl}_4 + 2\text{KI} \leftrightarrow \text{SnCl}_2 + \text{I}_2 + 2\text{KCl};$
 д) $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}.$
209. Какие из указанных реакций могут протекать в стандартных условиях:
 а) $\text{MnO}_4^- + \text{Ag}^0 \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{Ag}^+;$
 б) $\text{MnO}_4^- + 3\text{Ag}^0 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 3\text{Ag}^+ + 4\text{OH}^-;$
 в) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Ag}^+ + 4\text{H}_2\text{O}?$
210. В водном растворе $c(\text{Hg}^{2+}) = 0,01$ моль/л, $c(\text{Fe}^{3+}) = 0,01$ моль/л, $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,001$ моль/л. Какая из реакций может протекать самопроизвольно:
 а) $2\text{FeCl}_3 + \text{Hg} \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{HgCl}_2;$
 б) $\text{HgCl}_2 + 2\text{FeCl}_2 \rightarrow \text{Hg} + 2\text{FeCl}_3?$
211. Закончить уравнения реакций дисмутации, расставить коэффициенты методом электронного баланса:
 а) $\text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{S} + \dots$
 б) $\text{HClO}_3 \rightarrow \text{ClO}_2 + \dots$
 в) $\text{P}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PH}_3 + \dots$
 г) $\text{NO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 + \dots$
 д) $\text{Se} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SeO}_3 + \dots$

212. Закончить уравнения реакций конмутации, расставить коэффициенты методом электронного баланса:
- $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$
 - $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + \text{HCl}_{(\text{конц.})} \rightarrow$
 - $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow$
 - $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
213. Можно ли хлоридом железа (III) в растворе окислить сульфид натрия до серы; до сульфита натрия; до сульфата натрия? Проведите соответствующие расчеты. Составьте уравнение возможной ОВР.
214. Будет ли окисляться фосфористая кислота при стандартных условиях по следующим схемам?
- $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}^0 +$
 - $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cd}^0 +$
 - $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Hg}^0 +$
- Закончите уравнения возможных реакций, расставьте коэффициенты.
215. Можно ли при стандартных условиях приготовить раствор, содержащий одновременно:
- KMnO_4 и KI ;
 - CuSO_4 и NaBr ;
 - H_2O_2 и H_2S ;
 - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и BaI_2 ;
 - Cl_2 и CrCl_2 ;
 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и K_2S ?
- Проведите соответствующие расчеты. Составьте уравнения возможных ОВР.
216. Рассчитайте значения констант равновесия реакций в стандартных условиях:
- $\text{SnCl}_4 + 2\text{TiCl}_3 = \text{SnCl}_2 + 2\text{TiCl}_4$;
 - $\text{SnCl}_4 + 2\text{CrCl}_2 = \text{SnCl}_2 + 2\text{CrCl}_3$.
- В какой из данных реакций происходит более полное восстановление ионов олова?
217. Какие из указанных ниже веществ могут проявлять только окислительные свойства; только восстановительные; как окислительные, так и восстановительные свойства:
- KMnO_4 ; MnO_2 ; V_2O_5 ; KI ;
 - PbO_2 ; NH_3 ; KNO_2 ; $(\text{NH}_4)_2\text{S}$;
 - K_2SO_3 ; HNO_3 ; CaCrO_4 ; P_4O_6 ?
218. Оценить возможность протекания ОВР между веществами:
- HNO_3 и P_2O_5 ;
 - H_2S и $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$;
 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и HClO_4 ;
 - H_2S и NH_3 ;
 - SnO и CrO_3 ;
 - CH_2O и O_2 .
- Написать уравнения возможных ОВР, расставить коэффициенты.

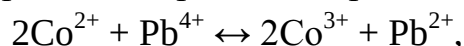
219. В каком направлении протекают указанные реакции в стандартных условиях:



220. Можно ли использовать оксид свинца (IV) в качестве окислителя для осуществления в стандартных условиях указанных реакций:



221. Определить направление протекания реакции в системе

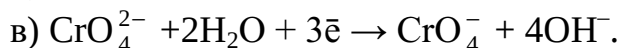
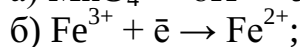
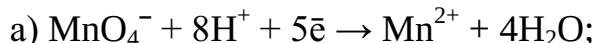


если концентрации ионов равны:

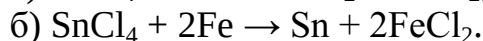
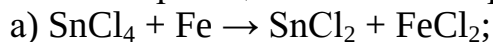
$$c(\text{Co}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}; c(\text{Co}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$c(\text{Pb}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; c(\text{Pb}^{4+}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

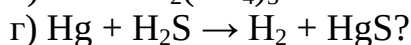
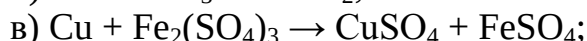
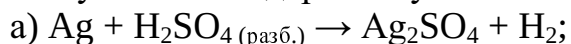
222. Как влияет понижение величины рН раствора на величину окислительно-восстановительного потенциала полуреакции:



223. Какая из реакций наиболее вероятна в стандартных условиях:



224. Могут ли в стандартных условиях протекать реакции:



225. С помощью соответствующих расчетов покажите, как изменится потенциал полуреакции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ при увеличении рН раствора от 0 до 2, если концентрации ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и Cr^{3+} равны 1 моль/л.

226. Какой из окислителей – KMnO_4 , PbO_2 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при стандартных условиях является наиболее эффективным по отношению к HCl при получении хлора? Проведите соответствующие расчеты, составьте уравнения реакций с участием указанных окислителей, расставьте коэффициенты.

227. Электродный потенциал цинка, помещенного в раствор нитрата цинка, равен $-0,85\text{ В}$. Вычислить значение молярной концентрации ионов цинка в данном растворе.
228. Определите наиболее вероятные продукты реакций в стандартных условиях:
- $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - $\text{NaNO}_2 + \text{NaI} + \text{HCl} \rightarrow$
 - $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HI} \rightarrow$
229. В какой среде перманганаты проявляют наиболее сильные окислительные свойства? Почему? Составьте уравнения ОВР взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия в разных средах, расставьте коэффициенты.
230. Допишите приведенные ниже схемы, в которых указаны ионы только исходных веществ. Подберите коэффициенты и напишите соответствующие уравнения реакций в молекулярной форме:
- $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- \rightarrow$
 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow$
 - $\text{NO}_3^- + \text{Zn} + \text{H}^+ \rightarrow$
231. Рассчитайте массу перманганата калия, необходимого для приготовления раствора объемом $0,5\text{ дм}^3$ с молярной концентрацией эквивалента данной соли $0,025\text{ моль/л}$, если известно, что приготовленный раствор будет использован для окисления в нейтральной среде.
232. Вычислите молярную концентрацию эквивалента дихромата калия в растворе с массовой долей его 10% и плотностью раствора 1070 кг/м^3 , если дихромат-ион восстанавливается до Cr^{3+} .
233. Какой из окислителей: MnO_2 ; PbO_2 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ является наиболее эффективным по отношению к HCl при получении хлора?

Г Л А В А Х

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ представляют комплексные, или координационные соединения (КС). В последнее время в научной литературе наряду с термином *комплексные соединения* часто употребляется тождественный ему термин *координационные соединения*. Однако, термин *комплексное соединение* в научной химической литературе продолжает широко применяться. В настоящее время его чаще применяют к ионам – *комплексный ион*». Процесс образования комплексных соединений называют процессом *комплексобразования*. По мере того, как к координа-

ционными относили все новые типы соединений, становилось все труднее дать им определение. Безусловно, безусловное определение координационному соединению дать очень трудно. Тем не менее, можно предложить следующее: *Координационными называются соединения, в узлах кристаллических решеток которых находятся комплексные частицы, способные к существованию в растворах.* Эти частицы образованы за счет координации электронодефицитным атомом или катионом (акцепторы электронов) электронейтральных частиц или анионов (доноры электронов).

Основные положения координационной теории. Типы комплексных соединений

Строение и свойства координационных соединений объясняются координационной теорией, основы которой были заложены в 1893 году А. Вернером. Он пришел к заключению, что в состав комплексного соединения входит сложная частица, состоящая из **центрального атома**, также называемого **комплексообразователем** (ион металла), вокруг которого располагаются (координируются) нейтральные молекулы или анионы, называемые **лигандами**. Число координированных лигандов чаще всего равно 6, 4 или 2. Координация («удерживание») лигандов около центрального атома осуществляется за счет образования химических связей. Эти связи называют **координационными связями**. Количество координационных связей, которые образует один лиганд с комплексообразователем называется **дентатностью** лиганда (ди-, три-, тетрадентатный и т.д.). Общее число химических связей, которое комплексообразователь образует с лигандами, называется **координационным числом** комплексообразователя.

Совокупность иона металла и окружающих его лигандов была названа Вернером **внутренней сферой комплекса**. В формулах координационных соединений ее заключают в квадратные скобки. Все, что находится за квадратными скобками, составляет **внешнюю сферу**. В зависимости от знака заряда внутренней сферы различают **анионные** комплексы, например $K_2[Zn(CN)_4]$, где внутренняя сфера $[Zn(CN)_4]^{2-}$ – анион; **катионные** комплексы – $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, где внутренняя сфера $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ – катион; и **нейтральные** комплексы $[Pt(NH_3)_2Cl_2]^0$. Нейтральные комплексные соединения не имеют внешней сферы. Заряд внутренней сферы равен алгебраической сумме заряда центрального иона и заряда лигандов.

Пример 1. Рассмотрим строение комплексного соединения состава $K_4[Fe(CN)_6]$.

Решение:

Ионы K^+ – внешняя сфера ; $[Fe(CN)_6]^{4-}$ – внутренняя сфера комплексного соединения, состоящая из комплексообразователя (ион Fe^{3+}) и лигандов (ионов CN^-). Один лиганд CN^- связывается с комплексообразователем (Fe^{3+}) только одной связью, поэтому дентатность этого лиганда равна 1. Количество координационных связей, которыми комплексообразователь связан со всеми лигандами, равно 6, следовательно, координационное число железа в данном комплексном соединении равно 6.

В приведенной таблице рассмотрено строение некоторых комплексных соединений:

Структурный элемент	Комплексное соединение			
	$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	$K[Ag(CN)_2]$	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	$K_3[Ag(S_2O_3)_2]$
Внутренняя сфера	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	$[Ag(CN)_2]^-$	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$
Внешняя сфера	Cl^-	K^+	—	K^+
Центральный атом	Cr^{3+}	Ag^+	Pt^{2+}	Ag^+
Лиганд	H_2O	CN^-	$NH_3; Cl^-$	$S_2O_3^{2-}$
Дентатность	1	1	1, 1	2
Координационное число	6	2	4	4

При координации изменяются свойства как лигандов, так и иона металла-комплексообразователя. Часто координированные лиганды и ион металла невозможно обнаружить в растворе комплексного соединения при помощи химических реакций, характерных для них в свободном (некоординированном) состоянии, т. к. они находятся в связанном состоянии в составе комплексной частицы.

Номенклатура координационных соединений

Порядок названия комплексных соединений аналогичен названиям обычных солей, т. е. сначала указывается анион в именительном падеже, а затем катион в родительном падеже. Формулы комплексов читаются строго справа налево, соблюдая указанный в них порядок расположения лигандов.

Если соединение неэлектролитного типа (внутрикомплексное соединение), то его называют в *одно слово*. Катионные или нейтральные КС не получают в названиях специальных окончаний, в названиях анионных комплексов комплексообразователь называют латинским термином с добавлением суффикса(-*ат*) и указанием римскими чис-

лами степени окисления центрального атома (если он может иметь переменные степени окисления).

Названия *нейтральных* лигандов *не изменяются*, а названия *анионных* лигандов оканчиваются на – *о*. Для обозначения числа *одинаковых* лигандов во внутренней сфере комплекса в качестве приставки перед названием лигандов используют греческие числительные: *ди-*; *три-*; *тетра*; *пента*; *гекса-* и т. д. Приставку *моно* не употребляют. Название внутренней сферы записывают в одно слово.

Вода и аммиак являются нейтральными лигандами и называются соответственно *аква-* и *аммин*.

Как показано в названиях, если лиганд связан с центральным атомом несколькими способами, это различие отмечается с помощью символов атомов, через которые образуется координационная связь комплексообразователя с лигандом.

Названия нейтральных лигандов, кроме H_2O , NH_3 , NO , NO_2 , CO и CS , заключаются в круглые скобки и перед скобкой приводят числовые приставки.

Пример 2. Привести примеры координационных соединений различных типов и назвать их.

Решение:

Катионные комплексы:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\text{Cl}_3$ – хлорид гексаамминкобальта (III);

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}\text{Cl}_3$ – хлорид аквапентаамминкобальта (III).

Анионные комплексы:

$(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]^{2-}$ – тетрахлоропалладат (II) аммония;

$\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Br}_5]^-$ – пентабромоамминплатинат (IV) калия;

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (II) калия.

Нейтральные комплексы:

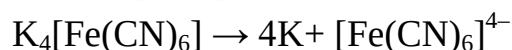
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{ClO}_4)(\text{SCN})_2]$ – дитиоцианоперхлоратотриакважелезо (III);

$[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{NO}_2)_2]$ – динитритодигидразинкобальт (II);

$[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_2]$ – диизотиоцианодиаквартуть (II).

Координационные соединения в водных растворах

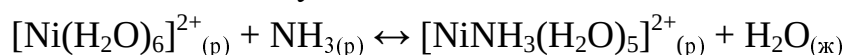
При растворении кристаллического координационного соединения в воде его кристаллическая решетка разрушается, а координационная сфера и внешнесферные ионы гидратируются дипольными молекулами воды. Этот процесс протекает по механизму диссоциации сильных электролитов. Например:



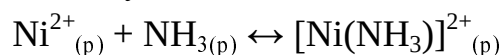
Комплексный ион в водном растворе не обладает абсолютной устойчивостью. Лиганды его координационной сферы могут замещаться молекулами воды, которая также является лигандом. Точно так же при взаимодействии аквакомплекса с другими лигандами в растворе может происходить постепенное замещение молекул воды координационной сферы аквакомплекса на эти лиганды. Такой процесс в химии комплексов называется *лигандным обменом*.

Рассмотрим взаимодействие газообразного аммиака с водным раствором соли никеля. В водном растворе катион Ni^{2+} существует в виде комплексного иона $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Взаимодействие этого аквакомплекса с аммиаком происходит в шесть стадий, каждая из которых представляет собой обратимую реакцию и характеризуется собственной константой равновесия. *Константы равновесия* каждой из стадий образования комплексной частицы называются частными *константами устойчивости*.

На каждой стадии место одной молекулы воды во внутренней сфере занимает одна молекула аммиака:



Обычно для простоты записи формулы молекул воды в уравнениях подобных реакций опускают:

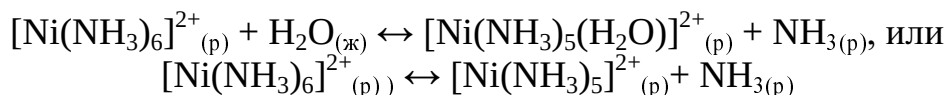


и частная константа устойчивости (константа равновесия) для первой ступени образования комплексного иона записывается так:

$$K_{1\text{уст}} = \frac{c([\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+})}{c(\text{Ni}^{2+}) \cdot c(\text{NH}_3)} \text{ и т. д., а общая } K_{\text{уст}} \text{ для } i\text{-стадий:}$$

$$K_{\text{уст}} = \frac{c([\text{Ni}(\text{NH}_3)_i]^{2+})}{c(\text{Ni}^{2+}) \cdot c^i(\text{NH}_3)}, \text{ или } K_{i\text{уст}} = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_i.$$

Реакция, обратная реакции комплексообразования (диссоциация комплекса) является реакцией лигандного обмена, в которой лиганды комплексного иона замещаются молекулами растворителя:



Для реакции диссоциации комплексного иона константу равновесия называют *константой нестойкости* $K_{\text{нест.}}$ по каждой стадии:

$$K_{1\text{нест}} = \frac{c([\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}) \cdot c(\text{NH}_3)}{c([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+})}, \text{ причем } K_1 > K_2 > \dots > K_i.$$

Произведение частных констант нестойкости дает общую константу нестойкости: $K_{\text{нест}} = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_i$. Константы устойчивости и нестойкости – это взаимно обратные величины:

$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}}.$$

Константы устойчивости и нестойкости внутренней сферы слабо зависят от температуры.

Пример 3. Напишите координационную формулу, укажите координационное число и заряд комплексообразователя, заряд внутренней сферы и выражение константы нестойкости следующего комплексного соединения: гексанитритокобальтат (III) кальция.

Решение:

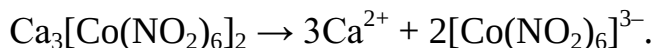
В условии приведено название анионного комплексного соединения. Лигандом является нитрит-ион, а центральным ионом – Co^{3+} . Внутренняя сфера – $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, следовательно, формула комплексного соединения будет: $\text{Ca}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$.

Координационное число равно – 6

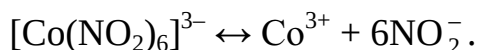
Заряд комплексообразователя – 3+

Заряд внутренней сферы – 3–

Уравнение первичной диссоциации (как сильный электролит):



Общее уравнение вторичной диссоциации (слабый электролит):



Выражение общей константы нестойкости (константа равновесия):

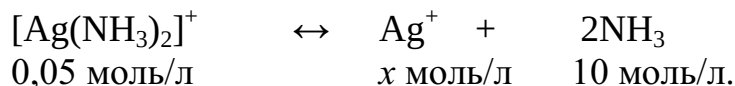
$$K_{\text{нест}} = \frac{c(\text{Co}^{3+}) \cdot c^6(\text{NO}_2^-)}{c([\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-})}.$$

Пример 4. Можно ли разрушить комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ с его молярной концентрацией в растворе 0,1 моль/л, добавлением равного объема раствора KCl с такой же концентрацией при наличии в конечном растворе избытка аммиака с его молярной концентрацией 10 моль/л?

Решение:

1. Рассчитаем молярную концентрацию ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ в растворе после добавления равного объема раствора KCl. Поскольку объем исходного раствора увеличился в 2 раза, то молярная концентрация ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ уменьшилась в 2 раза и составляет 0,05 моль/л.

2. Рассчитаем молярную концентрацию ионов Ag^+ в полученном растворе. Поскольку концентрацией аммиака, образовавшегося при диссоциации комплексного иона, можно пренебречь, допуская, что концентрация аммиака в полученном растворе равна его избыточной концентрации и составляет 10 моль/л. Искомую концентрацию ионов Ag^+ обозначим через x :



Значения концентраций ионов подставим в выражение константы нестойкости комплексного иона:

$$K_{(\text{нест})} = \frac{c(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{NH}_3)}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)} = 1 \cdot 10^{-8} = \frac{x \cdot 10^2}{0,05}.$$

Отсюда $x = 5 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

3. Рассчитаем значение ПК ионов Ag^+ и Cl^- в полученном растворе:

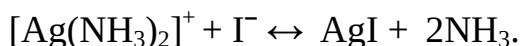
$$\text{ПК} = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 5 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-1} = 5 \cdot 10^{-13}.$$

4. Поскольку значение ПК меньше значения $\text{ПР}_{(\text{AgCl})}$, равного 10^{-10} , то осадок AgCl не выпадает и комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ в этих условиях ионами Cl^- не разрушается.

Пример 5. Будет ли разрушаться комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ в условиях примера 4 при замене KCl на KI ?

Решение:

Запишем уравнение реакции взаимодействия комплексного иона с иодид-анионами:



$\text{ПР}(\text{AgI}) = 1 \cdot 10^{-16}$. Так как $5 \cdot 10^{-13} > 1 \cdot 10^{-16}$, то осадок AgI выпадает и, следовательно, комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ в тех же условиях ионами I^- разрушается.

Вопросы для самостоятельной подготовки

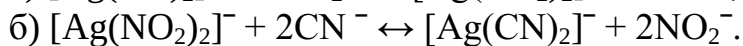
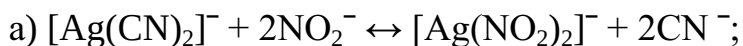
1. Сформулируйте основные положения координационной теории А. Вернера и проиллюстрируйте их на примерах.
2. Каково строение комплексных соединений?
3. Как определить заряд комплексного иона и заряд комплексообразователя?
4. Какова природа химической связи в комплексных соединениях?
5. Чем объясняется особая склонность d -элементов образовывать комплексные соединения?

6. На чем основаны способы классификации комплексных соединений?
7. Приведите уравнения реакций, которыми можно подтвердить нахождение ионов Cl^- и SO_4^{2-} во внутренней или внешней сферах комплексов.
8. Назовите типы изомерии и приведите примеры изомеров в комплексных соединениях.
9. От чего зависит величина координационного числа комплексообразователя?
10. Чем обусловлена дентатность лигандов?
11. На основании метода валентных связей объясните состав и строение аммиаката цинка, криолита, карбонила никеля.
12. Изобразите строение оксалатного и цитратного комплексов Fe^{3+} и Zn^{2+} .
13. В чем заключается различие между комплексными соединениями и двойными солями?
14. Какие факторы влияют на устойчивость комплексных соединений в растворах?
15. Что называется хелатным эффектом и чем он обусловлен?
16. Как можно объяснить высокую токсичность солей тяжелых металлов?
17. Какие свойства комплексов используют при подборе лекарств для лечения при отравлениях? Что такое *антидот*?
18. Почему можно ослабить с помощью комплексонов токсическое действие ионов тяжелых металлов на организм человека?
19. Что собой представляет *гем* крови? Почему гемоглобин равноценно взаимодействует как с кислородом, так и с угарным газом?

Задачи для решения

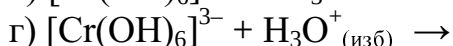
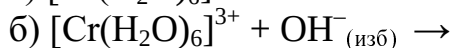
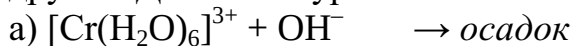
234. Из раствора соли состава $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ нитрат серебра осаждает весь хлор в виде хлорида серебра, а из раствора соли $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ — только 1/4 часть входящего в ее состав хлора. Написать координационные формулы и дать названия этих солей, определить координационное число платины в каждой из них. Как будут диссоциировать эти вещества в растворе?
235. Два координационных соединения кобальта с одинаковой эмпирической формулой $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$. Различия между ними проявляются в реакциях их взаимодействия в растворах с BaCl_2 и AgNO_3 . Одна соль дает осадок только с хлоридом бария, а вто-

- рая – только с нитратом серебра. Напишите: координационные формулы, дайте названия обеих солей и уравнения их электролитической диссоциации.
236. К раствору, содержащему 0,2335 г аддукта $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, добавили в достаточном количестве раствор AgNO_3 . Масса осадка составила 0,1435 г. Определите координационную формулу комплекса и назовите его.
237. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной формах уравнения обменных реакций, происходящих между: а) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и CuSO_4 ; б) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ и FeSO_4 ; в) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и AgNO_3 , имея в виду, что образующиеся координационные соли нерастворимы в воде. Приведите их названия.
238. Напишите уравнения реакций образования комплексных кислот и оснований при взаимодействии: PtCl_4 и HCl ; AgCl и HCl ; PbCl_2 и HCl ; SiF_4 и HF ; $\text{Fe}(\text{CN})_2$ и HCN ; BF_3 и HF ; $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и NH_3 ; $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и NH_3 . Приведите уравнения электролитической диссоциации полученных соединений.
239. Напишите координационные формулы следующих комплексных соединений: а) гексанитритокобальтат (III) калия; б) амминнитротетрахлорокобальтат (III) аммония; в) трифторогидроксобериллат галлия (III); д) тетратиоцианодиаминхромат (III) аммония. Укажите координационное число комплексообразователя и заряд внутренней сферы каждого комплекса.
240. Дайте названия следующих соединений: $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}$; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{CN}]\text{Br}_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{NO}_3$; $(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$; $\text{Na}_2[\text{PdI}_4]$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$; $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$. Напишите выражения констант нестойкости комплексов и укажите координационные числа комплексообразователей.
241. Как объяснить, что комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ разрушается уже при подкислении раствора, а аналогичный ион $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ сохраняется даже при действии концентрированной соляной кислоты?
242. Почему при одном и том же молярном избытке реагента: а) осадок AgCl не растворяется в соляной кислоте, но растворяется в растворе аммиака; б) осадок AgI не растворяется в растворе аммиака, но растворяется в растворе цианида натрия?
243. Чем определяется возможность замены одних лигандов в координационном соединении на другие? Определите направление реакций в растворах:

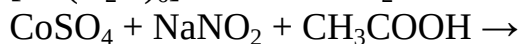
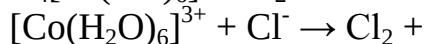
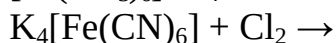
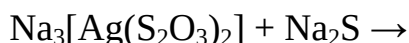
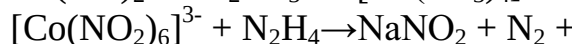
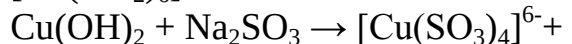
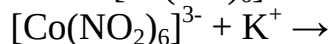
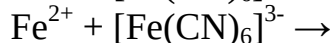
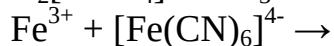
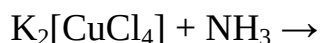


244. Можно ли из аммиачного комплекса серебра действием соответствующих лигандов получить $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$? Ответ мотивируйте.

245. Объясните процесс растворения осадков амфотерных гидроксидов в кислотах и щелочах, как превращение одних комплексов в другие. Допишите уравнения:



246. Допишите приведенные ниже уравнения реакций. Укажите, к какому типу относится каждая из них и чем определяется ее направленность?



247. Напишите уравнения реакций, характеризующие превращения:



Как объяснить возможность каждого из них?

II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПРИМЕРНАЯ СХЕМА ОПИСАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Общие сведения о химических элементах (положение в периодической системе, открытие, содержание в земной коре, основные природные соединения).
2. Электронные конфигурации атомов.
3. Характер изменения атомных характеристик элементов по группе (атомная масса, ковалентный, металлический и ионный радиусы, потенциалы ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, степени окисления).
4. Основные физико-химические свойства простых веществ (агрегатное состояние, цвет, плотность, температуры плавления и кипения, электропроводность).
5. Способы получения (промышленные и лабораторные) веществ.
6. Химические свойства простых веществ:
 - а) реакции с простыми веществами (водород, кислород, галогены, сера, азот, фосфор, углерод, металлы);
 - б) реакции с важнейшими реагентами (вода, кислоты, щелочи, оксиды, соли).
7. Получение, строение и химические свойства основных типов соединений.
 - А. Бинарные соединения:
 - а) соединения с водородом;
 - б) галогениды;
 - в) оксиды;
 - г) соединения с другими неметаллами;
 - д) соединения с металлами.
 - Б. Многокомпонентные соединения:
 - а) гидроксиды (кислоты, основания);
 - б) соли;
 - в) комплексные соединения.
8. Взаимосвязь между основными типами соединений.
9. Применение:
 - а) простых веществ;
 - б) соединений.
10. Биологическая роль элементов и их соединений в организме человека и животных. Применение соединений элементов в медицине.

Р-ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ

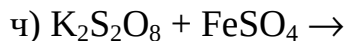
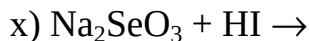
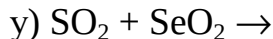
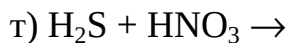
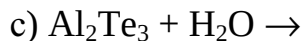
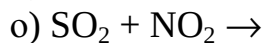
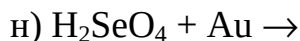
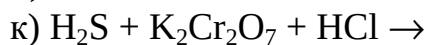
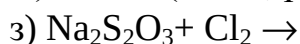
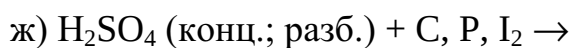
1. Проанализировать закономерности в изменении радиусов атомов, ионизационных потенциалов, сродства к электрону, электроотрицательности атомов, а также энергии химической связи и термической устойчивости молекул в ряду галогенов.
2. Какие степени окисления проявляют галогены в своих соединениях? Каковы особенности валентных состояний фтора?
3. Проиллюстрировать реакциями промышленные и лабораторные способы получения галогенов.
4. Дать сравнительную характеристику окислительно-восстановительных свойств галогенов на примерах различных реакций.
5. Написать уравнения реакций получения всех галогеноводородов. Каковы особенности этих процессов?
6. Как изменяются основные физические свойства и прочность молекул в ряду $\text{HF} - \text{HI}$?
7. Проанализируйте характер изменения окислительно-восстановительных и кислотных свойств в ряду галогеноводородов.
8. Написать уравнения реакций взаимодействия галогенов с водой и растворами щелочей (холодными и горячими).
9. Как идет разложение хлорноватистой кислоты под действием света, при нагревании, в присутствии водоотнимающего вещества?
10. Какие реакции используются обычно для получения хлоратов и перхлоратов?
11. Действием каких галогенов можно выделить свободный бром из растворов: а) бромида калия; б) бромата калия? Обосновать данными о стандартных электродных потенциалах и проиллюстрировать реакциями.
12. Как изменяются сила кислот и окислительные свойства в рядах: $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$ и $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HIO}$? Почему?
13. Что такое хлорная известь, жавелевая вода? Проиллюстрировать реакциями их свойства.
14. Сравнить гидролизуемость солей в рядах:
1) $\text{KClO} - \text{KClO}_2 - \text{KClO}_3 - \text{KClO}_4$;
2) $\text{KClO} - \text{KBrO} - \text{KIO}$?
15. Обосновать невозможность получения оксидов галогенов их прямым взаимодействием с кислородом.
16. Какую геометрическую конфигурацию имеют ионы ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- ?
17. Какие неорганические соединения хлора, фтора, брома и иода применяются в медицине?

18. Неизвестный галогеноводород пропустили в раствор щелочи массой 100 г с массовой долей KOH 11,2 %. В образовавшемся нейтральном растворе массовая доля соли равна 13,89 %. Определить галогеноводород.
19. Рассчитать объем хлора (н.у.) и объем раствора гидроксида калия с его массовой долей 50 % и плотностью 1,538 г/мл, необходимых для получения бертолетовой соли массой 250 г, если ее массовая доля выхода равна 88 %.
20. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:
- а) $\text{PbBr}_2 \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBrO}_3 \rightarrow \text{HBrO}_3 \rightarrow \text{FeBr}_3$;
 - б) $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{HCl}$;
 - в) $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO}_3 \rightarrow \text{KClO}_4 \rightarrow \text{HClO}_4 \rightarrow \text{ClO}_2 \rightarrow \text{HClO}_3$.
21. Написать уравнения следующих реакций:
- а) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl}(\text{конц.}) \rightarrow$
 - б) $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow$
 - в) $\text{HBrO}_3 + \text{I}_2 \rightarrow$
 - г) $\text{I}_2 + \text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow$
 - д) $\text{HClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$
 - е) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) \rightarrow$
 - ж) $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S}(\text{p-p}) \rightarrow$
 - з) $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - и) $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow$
 - к) $\text{Cl}_2 + \text{KI} + \text{KOH} \rightarrow$
 - л) $\text{HClO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow$
 - м) $\text{CaOCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow$
 - н) $\text{HCl} + \text{PbO}_2 \rightarrow$
 - о) $\text{Br}_2 + \text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - п) $\text{HClO}_3 + \text{P} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

***P*-ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУППЫ**

1. Рассмотрите строение атомов и валентные состояния элементов главной подгруппы VI группы.
2. Как изменяются радиусы, ионизационные потенциалы, сродство к электрону и электроотрицательность в ряду кислород – полоний?
3. Как и почему изменяется агрегатное состояние и состав простых веществ в ряду O – Po?
4. Проиллюстрируйте соответствующими реакциями характер изменения окислительно-восстановительных свойств в ряду кислород – полоний.

5. Как изменяются температуры плавления, кипения и термическая устойчивость в ряду $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{Po}$?
6. Дать сравнительную характеристику изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств водородных соединений элементов VI группы.
7. Рассмотрите растворимость и гидролизруемость сульфидов различных металлов.
8. Рассмотрите способы получения оксидов серы. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства у этих соединений?
9. Сернистая кислота и ее соли. Строение, окислительно-восстановительные свойства, применение.
10. Как изменяется устойчивость, кислотные свойства и окислительно-восстановительная способность в ряду $\text{H}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{TeO}_3$?
11. Какую реакцию среды имеют растворы Na_2SO_3 и NaHSO_3 ? Вычислите K_r для сульфит- и гидросульфит-ионов, пользуясь значением констант диссоциации сернистой кислоты.
12. Серная кислота. Ее строение, получение, кислотные и окислительные свойства. Характер взаимодействия с металлами и неметаллами. Проиллюстрировать реакциями.
13. Каков характер изменения кислотных и окислительных свойств в ряду серная – теллуровая кислоты?
14. Что такое олеум? Какова его химическая природа? Что такое полисерные кислоты? Нарисовать структуру дисерной кислоты.
15. Дать характеристику политионовым кислотам и их солям.
16. Тиосерная кислота. Ее строение и окислительно-восстановительные свойства тиосульфат-иона.
17. Что такое пероксодисерная кислота? Способы ее получения, свойства и применение.
18. Смесь бертолетовой соли с катализатором (MnO_2) общей массой 125 г нагрели и получили смесь твердых веществ, в которой массовая доля катализатора равна 2,5 %. Вычислить объем газа (н.у.), выделившегося при прокаливании исходной смеси, если массовая доля MnO_2 в ней равна 2 %.
19. Написать уравнения следующих реакций:
 - а) $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$
 - б) $\text{S} + \text{NaOH} \rightarrow$
 - в) $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow$
 - г) $\text{Na}_2\text{S} + \text{S} \rightarrow$
 - д) $\text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow$
 - е) $\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.; разб.}) + \text{Fe, Al, Cu, Zn} \rightarrow$



20. Можно ли получить H_2O_2 непосредственным взаимодействием водорода и кислорода? Ответ обосновать.
21. Указать способы получения пероксида водорода, привести уравнения реакций.
22. Описать строение молекулы H_2O_2 . Почему эта молекула полярна?
23. Написать уравнение реакции разложения пероксида водорода. К какому типу окислительно-восстановительных реакций она относится?
24. Привести примеры окислительного и восстановительного действия H_2O_2 . На чем основано применение H_2O_2 в медицине.
25. Написать в ионно-молекулярной форме уравнение реакции гидролиза Na_2O_2 . Сохранит ли раствор пероксида натрия свои bleaching свойства в кипящем растворе?
26. Написать уравнения реакций взаимодействия пероксида водорода с перманганатом калия в кислой среде; иодидом калия в кислой среде; хромитом калия в щелочной среде.
27. Привести примеры и написать структурные формулы пероксокислот.
28. Какой из осушителей – концентрированную серную кислоту, твердую щелочь или безводный хлорид кальция – можно использовать для осушения сероводорода?

29. Какие соли серной кислоты и почему применяют в медицинской практике?
30. Закончить уравнения следующих реакций:
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaI} \rightarrow$
 - $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 \rightarrow$
 - $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow$
 - $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{As}_2\text{S}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$
 - $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - $\text{TeO}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
 - $\text{PoO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
 - $\text{TeO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - $\text{O}_3 + \text{CrCl}_3 + \text{KOH} \rightarrow$
 - $\text{O}_3 + \text{PbS} \rightarrow$
 - $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}_2 \rightarrow$
31. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:
- $\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_n \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{S};$
 - $\text{SO}_2 \rightarrow \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7;$
 - $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2;$
 - $\text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6.$

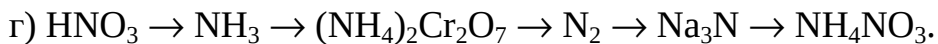
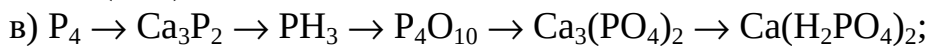
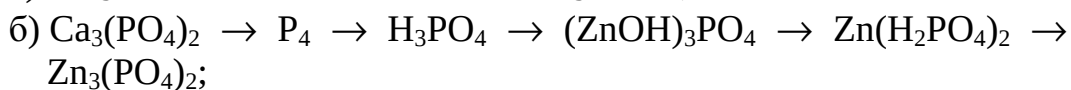
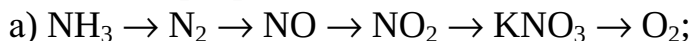
***P*-ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ**

1. Рассмотрите особенности строения атома азота и его валентных состояний в сравнении с таковыми для фосфора и остальных элементов подгруппы.
2. Как изменяются радиус атома и энергия его ионизации в ряду азот – висмут? Какова их взаимосвязь с физическими и химическими свойствами соединений этих элементов?
3. Как изменяется устойчивость соединений в степени окисления +5 в ряду фосфор – висмут?
4. Составьте уравнения реакций получения азота и фосфора из их соединений.
5. Каковы условия синтеза аммиака из простых веществ? Ответ мотивируйте.
6. Как изменяются энергия и полярность связи Э-Н в ряду аммиак – висмутин и каково их влияние на физические и химические свойства этих соединений?

7. Каковы особенности протекания реакции окисления аммиака кислородом воздуха?
8. Какие вещества образуются при пропускании через раствор аммиака газов: CO_2 , NO , NO_2 , SO_2 , SO_3 ?
9. Приведите характерные для аммиака реакции (присоединения, замещения).
10. Какие вещества можно использовать для осушки газообразного аммиака: фосфорный ангидрид, концентрированную серную кислоту, каустическую соду, твердый КОН? Ответ мотивируйте.
11. Составьте уравнения реакций термического разложения нитрата, нитрита, фосфата, хлорида и дихромата аммония. Как доказать, что перечисленные соли являются солями аммония?
12. Изобразите структуру оксидов азота и напишите уравнения реакций их взаимодействия с водой и раствором щелочи.
13. Относятся ли реакции взаимодействия диоксида азота с водой и с раствором щелочи к окислительно-восстановительным? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
14. Составьте уравнения реакций, в которых азотистая кислота является: а) восстановителем; б) окислителем.
15. Изобразите структуру азотной кислоты. Составьте уравнение реакции ее разложения.
16. Выделяется ли водород при взаимодействии разбавленной азотной кислоты с активными металлами?
17. Каково действие концентрированной азотной кислоты на металлы? До какой степени окисления при этом восстанавливается азот? Что такое пассивация металла?
18. Составьте уравнения реакций термического разложения нитратов калия, меди(II), свинца и серебра.
19. Чем обусловлена различная химическая активность белого и красного фосфора? Изобразите их структуру.
20. Составьте уравнения реакций горения фосфина и аммиака.
21. Составьте уравнения реакций взаимодействия с водой фосфидов кальция, алюминия и цинка, используемых в качестве ядохимикатов. Являются ли данные реакции окислительно-восстановительными?
22. Составьте графические формулы оксидов и кислот фосфора. Определите валентность, координационное число и степень окисления фосфора в этих молекулах, а также основность фосфорных кислот.

23. Составьте уравнения реакций получения фосфорной кислоты (двумя способами) в промышленности, а также фосфорных удобрений (простого и двойного суперфосфата, преципитата и аммофоса).
24. Напишите в ионной и ионно-молекулярной форме уравнения реакции гидролиза фосфата натрия. Какова реакция среды водных растворов фосфата и дигидрофосфата натрия?
25. Какие полимерные соединения фосфора играют важную роль в жизнедеятельности живых организмов?
26. Составьте уравнения гидролиза хлоридов фосфора. Что такое галогенангидрид?
27. Как изменяются кислотно-основные свойства гидроксидов *p*-элементов V группы?
28. В состав каких биомолекул организма входят фосфор и азот?
29. Все оксиды азота полностью реагируют с раскаленной медью, образуя CuO и N₂. Какова формула оксида азота, если масса полученного CuO составила 0,7105 г и азот выделился объемом 200 см³ (н.у.)?
30. Закончите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:
- а) $\text{Li} + \text{N}_2 \rightarrow$
 - б) $\text{Mg}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - в) $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$
 - г) $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$
 - д) $\text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - е) $\text{KNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - ж) $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - з) $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow$
 - и) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow$
 - к) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CuO} \rightarrow$
 - л) $\text{HNO}_3(\text{конц.}) + \text{Cu} (\text{Ag, Zn, Fe, Al, Mg}) \rightarrow$
 - м) $\text{HNO}_3(\text{разб.}) + \text{Cu} (\text{Ag, Zn, Fe, Al, Mg}) \rightarrow$
 - н) $\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - о) $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - п) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CaCl}_2 \rightarrow$
 - р) $\text{As}_2\text{S}_5 + \text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow$
 - с) $\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - т) $\text{HNO}_3 + \text{Cu}_2\text{S} \rightarrow$
 - у) $\text{NaBiO}_3 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - ф) $\text{Sb} + \text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow$

31. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:



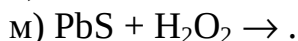
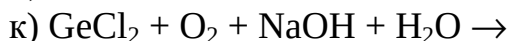
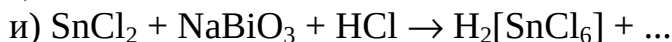
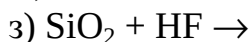
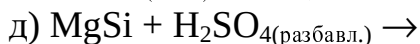
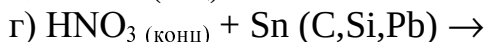
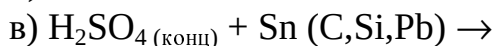
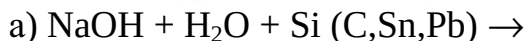
***Р*-ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ**

1. Рассмотрите строение атомов и возможные валентные состояния *р*-элементов IV группы. Какие степени окисления проявляют указанные элементы в соединениях?
2. Охарактеризуйте изменение атомных радиусов, энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности в ряду C – Pb.
3. Как и почему изменяется устойчивость соединений указанных элементов в их высшей степени окисления в ряду C – Pb?
4. Какие простые вещества образуют *р*-элементы IV группы? Какие типы кристаллических решеток характерны для них? Рассмотрите строение алмаза, графита, карбина, поликумулена, фуллеренов (виды связей, типы гибридизации атомных орбиталей, пространственное расположение атомов). Почему не существует графитоподобная модификация кремния?
5. Как и почему изменяется энергия связи Э – Э в ряду углерод – германий? Чем объясняется способность атомов углерода соединяться в длинные цепи?
6. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства простых веществ при переходе от углерода к свинцу? Охарактеризуйте их отношение к воде, кислотам, щелочам, солям. Напишите уравнения соответствующих реакций.
7. Рассмотрите строение молекул, устойчивость, окислительно-восстановительные свойства водородных соединений. Как изменяется температура кипения в ряду CH_4 – SnH_4 (сравнить с аналогичными зависимостями для гидридов *р*-элементов V–VII групп)? Возможно ли существование непредельных силанов при стандартных условиях?
8. Проанализируйте строение молекулы CO. Чем можно объяснить высокую энергию связи в ней? Как энергия связи сказывается на устойчивости и химической активности оксида углерода (II)?

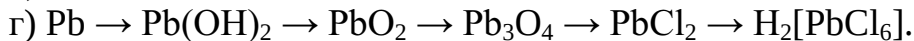
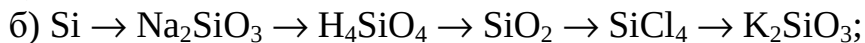
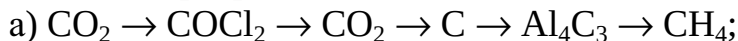
9. Почему энергия связи Si – O больше энергии связи C – O?
10. Почему оксид кремния (IV), в отличие от CO₂, – твердое вещество?
11. Охарактеризуйте зависимость кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов указанных элементов от степени их окисления. Как изменяются кислотно-основные свойства одготипных оксидов и гидроксидов в ряду углерод – свинец? Приведите соответствующие уравнения реакций.
12. Объясните различия в строении и в химических свойствах галогенидов *p*-элементов IV группы. К какому классу соединений относятся SiCl₄, GeCl₄, SnCl₄; SnCl₂, PbCl₂? Напишите уравнения реакций гидролиза SiCl₄ и SiF₄.
13. Какова степень окисления свинца в оксидах PbO, PbO₂, Pb₃O₄? Как эти соединения взаимодействуют с разбавленными и концентрированными растворами HCl, H₂SO₄?
14. Какие из соединений *p*-элементов IV группы используются в лабораторной практике в качестве типичных окислителей? В качестве восстановителей? Приведите примеры реакций с их участием.
15. Как получают CO₂ в лаборатории? Какие из приведенных веществ можно использовать для осушки углекислого газа: концентрированную серную кислоту, твердый едкий натр, фосфорный ангидрид?
16. Какие из указанных солей гидролизуются сильнее: Sn(NO₃)₂ или Pb(NO₃)₂; Na₂CO₃ или Na₂SiO₃? Почему?
17. Почему в водных растворах невозможно синтезировать карбонаты железа (III), хрома(III), алюминия? Какие вещества могут получиться при смешивании растворов Pb(NO₃)₂ и Na₂CO₃?
18. Возможно ли в условиях, близких к земным, возникновение жизни не на основе соединений углерода, а на основе соединений кремния?
19. Что представляет собой активированный уголь? Где он используется? Чем объясняется его высокая сорбирующая способность?
20. Смесь кремния с оксидом кремния (IV) обработали избытком раствора гидроксида натрия, в результате чего выделился газ объемом 6,72 л (н.у.). Из образовавшегося раствора был выделен метасиликат натрия массой 25 г. Вычислить значение массовой доли кремния в исходной смеси.
21. Смесь углерода со свинцом обработали при нагревании избытком концентрированного раствора азотной кислоты, в результате чего

выделилась смесь газов объемом 15,68 л (н.у.). При пропускании этой смеси через избыток известковой воды образовался осадок массой 10 г. Вычислить значение массовой доли углерода в исходной смеси.

22. Закончите уравнения следующих реакций:



23. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:



Р-ЭЛЕМЕНТЫ III ГРУППЫ

1. Охарактеризуйте строение атомов *p*-элементов III группы. Каковы электронные конфигурации их внешних энергетических уровней в основном и возбужденном состояниях? Какие орбитали в атомах указанных элементов являются валентными? Почему эти элементы относятся к семейству *p*-элементов?
2. Проанализируйте характер изменения атомных радиусов, энергий ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности атомов в ряду В – Al. Чем обусловлена немонотонность изменения этих атомных характеристик в отличие от других групп *p*-элементов?
3. Какие степени окисления проявляют указанные элементы в соединениях? Как и почему изменяется устойчивость однотипных соединений этих элементов в высших степенях окисления при переходе от бора к таллию?

4. Как можно объяснить резкое отличие физических и химических свойств простых веществ бора и алюминия? Сравните их отношение к воде, растворам кислот, щелочей и солей. Составьте уравнения соответствующих реакций.
5. Чем можно объяснить, что алюминий в обычных условиях совершенно не взаимодействует с чистой водой, хотя его электродный потенциал значительно меньше 0, но бурно вытесняет водород из водных растворов щелочей?
6. Как и почему изменяются восстановительные свойства металлов в ряду Al – Tl? Сравните характер их взаимодействия с водой, растворами кислот, щелочей и солей. Чем можно объяснить способность таллия реагировать с водой при комнатной температуре?
7. Чем по химическим свойствам отличаются оксид бора от оксида алюминия; гидроксид бора от гидроксида алюминия? У соединений какого элемента сильнее выражены кислотные свойства? Напишите уравнения соответствующих реакций.
8. Как можно объяснить, что при комнатной температуре алюминий практически не реагирует в растворе с CuSO_4 , но бурно взаимодействует с CuCl_2 ?
9. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов Al, Ga, In и Tl. Сравните их отношение к растворам кислот и щелочей. Присуща ли амфотерность соединениям таллия?
10. Какие процессы протекают при постепенном добавлении избытка раствора едкого натра к раствору нитрата алюминия? Напишите уравнения соответствующих реакций, назовите продукты. В виде каких частиц алюминий содержится в щелочных, нейтральных и кислых растворах?
11. Как и почему изменяется степень гидролиза солей в ряду $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{Ga}(\text{NO}_3)_3 - \text{In}(\text{NO}_3)_3 - \text{Tl}(\text{NO}_3)_3$ в растворах с их одинаковой концентрацией? Какая из солей, TlNO_3 или $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$, гидролизует сильнее? Почему?
12. Сульфат алюминия широко используется для очистки воды на водоочистительных станциях. На чем основано его применение в данном процессе? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионной и ионно-молекулярных формах.
13. Медицинский препарат «Алмагель» представляет собой стабилизированную суспензию гидроксидов алюминия и магния. На чем основано его применение при изжоге? Можно ли принимать данный препарат при гипоацидозе (пониженной кислотности желудочного сока)?

14. Каков химический состав алюмокалиевых квасцов? На чем основано использование этого вещества в медицине в качестве кровоостанавливающего средства?
15. Какие процессы протекают при опускании алюминия, взятого в избытке, в водный раствор хлорида алюминия? Напишите уравнения реакций, назовите продукты.
16. Можно ли получить сульфид алюминия смешиванием водных растворов сульфата алюминия и сульфида калия? Почему? Какие соли алюминия принципиально невозможно синтезировать в водных растворах? Напишите уравнения соответствующих реакций.
17. В чем принципиальное отличие водородных соединений бора от гидридов других *p*-элементов III группы? Каковы состав и строение простейшего гидрида бора? В чем особенность химических связей в нем? Как можно объяснить невозможность существования молекулы BH_3 ?
18. За счет чего молекулы BF_3 присоединяют к себе другие молекулы или ионы, например, H_2O , NH_3 , F^- ? Возможно ли присоединение молекулы CH_4 ? Почему? Как в результате присоединения изменяется тип гибридизации орбиталей бора и его геометрическое окружение?
19. В водном растворе борной кислоты присутствуют анионы $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$. Учитывая это, напишите уравнение электролитической диссоциации борной кислоты в растворе. Чему равна ее основность?
20. Что образуется при взаимодействии борной кислоты с раствором гидроксида натрия? Что такое «бура»? Каков ее химический состав? Напишите уравнения реакций гидролиза тетрабората натрия; взаимодействия его с серной кислотой в растворе.
21. Какие вещества образуются при гидролизе фторида и хлорида бора? Напишите уравнения соответствующих реакций.
22. Охарактеризуйте биологическую роль бора в процессах жизнедеятельности растений, животных и человека. Какие соединения бора используются в медицине, в сельском хозяйстве, в быту?
23. Соединения какого из рассматриваемых элементов наиболее токсичны? Где они находят применение? Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с ними?
24. Смесь алюминия с сульфидом алюминия разделили на 2 равные части. При внесении одной из них в воду выделился газ объемом 0,672 л (н.у.). При внесении другой части смеси в раствор хлоро-

водорода, взятый в избытке, выделилась смесь газов объемом 1,344 л (н.у.). Рассчитать массу исходной смеси и массовые доли веществ в ней.

25. Для подкормки комнатных растений используется раствор, в 1 мл которого содержится бор массой $5 \cdot 10^{-4}$ г. Рассчитайте массу буры, необходимой для приготовления такого раствора объемом 10 л.
26. Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты:

- а) $B + HNO_3 \text{ (конц.)} \rightarrow$
- б) $B_2H_6 + NaH \rightarrow$
- в) $Na[BH_4] + H_2O \rightarrow$
- г) $H_3BO_3 + NaOH \text{ (раствор)} \rightarrow$
- д) $Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow$
- е) $Al + KOH + H_2O \rightarrow$
- ж) $Al + NaOH \text{ (расплав)} \rightarrow$
- з) $Al + HNO_3 \text{ (оч. разбавл.)} \rightarrow$
- и) $Al + NaNO_3 + NaOH + H_2O \rightarrow$
- к) $Al_2O_3 + K_2CO_3 \xrightarrow{t} \rightarrow$
- л) $Al_2O_3 + KOH + H_2O \rightarrow$
- м) $Na_3[Al(OH)_6] + CO_2 \rightarrow$
- н) $Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] \xrightarrow{t} \rightarrow$
- о) $K_3AlO_3 + H_2O \rightarrow$
- п) $AlN + HCl \text{ (избыток)} \rightarrow$
- р) $Al(OH)_3 + NaF \text{ (избыток)} \rightarrow$
- с) $Al_2(SO_4)_3 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow$
- т) $Al(NO_3)_3 \xrightarrow{t} \rightarrow$
- у) $Al(OH)_3 + Al_2(SO_4)_3 \rightarrow$
- ф) $Al_2S_3 + KOH \text{ (избыток)} + H_2O \rightarrow$
- х) $Al_4C_3 + H_2O \rightarrow$

27. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

- а) $Al \rightarrow Na_3AlO_3 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow [Al(OH)_2]_2SO_4 \rightarrow AlCl_3$;
- б) $Na_3[Al(OH)_6] \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3$;
- в) $Al(NO_3)_3 \rightarrow AlCl_3 \rightarrow Na_3[Al(OH)_6] \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2S_3$;
- г) $Al \rightarrow AlN \rightarrow Al(NO_3)_3 \rightarrow Al \rightarrow KAlO_2 \rightarrow Al_2O_3$.

S-ЭЛЕМЕНТЫ I И II ГРУПП

1. С учетом электронной структуры атомов охарактеризуйте возможные валентные состояния s-элементов I и II групп. В чем состоит особенность валентных состояний s-элементов по сравнению с p-элементами?

2. Как в группах s-элементов изменяются радиусы атомов, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность? Как эти атомные характеристики изменяются при переходе от I ко II группе в пределах одного периода?
3. Привести примеры соединений щелочных металлов с различными типами химической связи.
4. Охарактеризуйте способность s-элементов образовывать координационные соединения.
5. Объясните взаимное расположение щелочных металлов в электрохимическом ряду напряжений металлов.
6. Исходя из положения Be и Mg в электрохимическом ряду напряжений металлов охарактеризуйте их способность к взаимодействию с водой.
7. Обоснуйте возможность получения щелочных металлов химическим путем. Напишите соответствующие уравнения реакций.
8. Как изменяются основные свойства оксидов и гидроксидов s-элементов по мере увеличения порядкового номера элемента? Напишите реакции, характеризующие амфотерные свойства оксида и гидроксида бериллия.
9. Рассмотрите химические свойства гидридов s-элементов. Какие особенности строения гидроксида бериллия? Напишите уравнения реакций взаимодействия LiH и BaH_2 с водой и разбавленной HCl .
10. Какие процессы протекают при электролизе расплава NaCl ; при электролизе раствора NaCl ?
11. Какие соединения образуются при взаимодействии s-элементов с кислородом? Какие ионы находятся в узлах кристаллических решеток Li_2O , Na_2O_2 , KO_2 , KO_3 , BaO , BaO_2 ? Определите степень окисления элементов в этих соединениях. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства соединений s-элементов с кислородом.
12. Сплав натрия с неизвестным щелочным металлом общей массой 6,2 г растворили в воде массой 200 г. В результате реакции выделился газ объемом 2,24 л (н.у.) и образовался раствор, в котором массовая доля NaOH равна 1,94 %. Определить неизвестный металл.
13. Смешали 1 моль оксида кальция, 2 моль карбида кальция и 3 моль фосфида кальция. Какой объем воды прореагирует с 16 г такой смеси? Чему равна масса образовавшегося основания?
14. Закончите уравнения следующих процессов:
 - а) $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

- б) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{p}) \rightarrow$
 в) $\text{BaO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 г) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow$
 д) $\text{BeCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
 е) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \xrightarrow{t}$
 ж) $\text{Be} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$.

15. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

- а) $\text{Na} \rightarrow \text{NaN} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaOH}$;
 б) $\text{K} \rightarrow \text{KO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{KHSO}_4 \rightarrow \text{KCl}$.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА *d*-ЭЛЕМЕНТОВ

1. Сопоставьте изменение атомных радиусов, энергии ионизации и электроотрицательности элементов в главных и побочных подгруппах.
2. Чем объясняется близость атомных радиусов *d*-элементов V периода и *d*-элементов VI периода одной группы?
3. Рассмотрите особенности изменения основных характеристик атома для *d*-элементов III группы.
4. Почему многие из *d*-элементов проявляют переменную степень окисления? Какие из *d*-элементов проявляют постоянную степень окисления?
5. Как изменяются устойчивость и окислительные свойства соединений *d*-элементов в высших степенях окисления в подгруппах?
6. Рассмотрите особенности химии *d*-элементов в сравнении с химией *s*- и *p*-элементов.
7. Как изменяются кислотно-основные свойства гидроксидов одного и того же *d*-элемента в зависимости от степени окисления?
8. Как изменяются кислотные свойства кислот *d*-элементов V–VIII групп в высших степенях окисления?
9. Чем обусловлена большая склонность к комплексообразованию у *d*-элементов? Для каких из *d*-элементов она проявляется в наибольшей (наименьшей) степени?
10. Рассмотрите координационный, ионизационный, гидратный, цис-транс- и оптический (зеркальный) типы изомерии комплексных соединений.
11. Какие (катионные или анионные) формы более характерны для *d*-элементов:
 - а) в низших степенях окисления; б) в высших степенях окисления?

D-ЭЛЕМЕНТЫ VIII ГРУПЫ

1. Какие степени окисления характерны для железа, кобальта и никеля? Приведите по два примера соединений этих элементов в характерных степенях окисления и назовите их.
2. Как взаимодействуют железо, кобальт и никель с азотной, серной и соляной кислотами? Как эти металлы взаимодействуют с водой, с водными растворами солей?
3. Рассмотрите процессы коррозии оцинкованного и луженого железа. Влияет ли на коррозию присутствие O_2 и CO_2 в окружающей среде?
4. Объясните значительное уменьшение стандартного электродного потенциала системы $Co^{3+} + e = Co^{2+}$ в щелочных средах и растворах, содержащих CN^- .
5. Используя значения констант нестойкости ионов $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и $[Co(CN)_6]^{3-}$, определите возможность протекания процесса:
$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Co(CN)_6]^{3-} + 6NH_3$$
6. Рассмотрите состояние ионов Fe^{3+} в водных растворах при различных pH.
7. Проанализируйте гидролизуемость FeS и $FeSO_4$. Для $FeSO_4$ напишите уравнения первой ступени гидролиза.
8. Что больше гидролизуется:
 - а) $FeCl_3$ или $FeCl_2$;
 - б) $FeCl_3$ или $K_3[Fe(CN)_6]$;
 - в) $FeCl_3$ или $K_3[Fe(OH)_6]$;
 - г) $FeCl_3$ или K_2FeO_4 .
9. Проанализируйте с точки зрения термодинамики алюмотермический способ получения железа. Где находит применение этот способ? Можно ли использовать цинк и магний для восстановления железа?
10. Как изменяется устойчивость к окислению в ряду $Fe(II) - Co(II) - Ni(II)$? Как изменяется окислительная способность в ряду $Fe(III) - Co(III) - Ni(III)$? Охарактеризуйте условия получения гидроксидов $Me(OH)_2$ и $Me(OH)_3$.
11. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:
 - а) $Fe \rightarrow FeCl_2 \rightarrow Fe(OH)_2 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Na_2FeO_4$;
 - б) $Na_2FeO_4 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow NaFeO_2 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow FeO$;
 - в) $Fe_3O_4 \rightarrow Fe \rightarrow FeCl_3 \rightarrow FeS \rightarrow Fe(NO_3)_3$.

12. Закончите уравнения реакций:
- а) $\text{Fe} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - б) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - в) $\text{FeSO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - г) $\text{FeSO}_4 + \text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - д) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HCl} \rightarrow$
 - е) $\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{HCl} \rightarrow$
 - ж) $\text{Ni}(\text{OH})_3 + \text{HCl} \rightarrow$
 - з) $\text{FeCl}_3 + \text{KI} \rightarrow$
 - и) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
 - к) $\text{FeS}_2 + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) \rightarrow$
 - л) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - м) $\text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - н) $\text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{HCl} (\text{конц.}) \rightarrow$
 - о) $\text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
13. Приведите характерные реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .
14. Какие реакции лежат в основе демонстрационного опыта «порез руки», «исцеление»?
15. Рассмотрите структуру гемоглобина. Каков принцип действия гемоглобина в живом организме?

***d*-ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ**

1. Какие степени окисления характерны для *d*-элементов VII группы? Приведите по два примера соединений этих элементов в характерных степенях окисления и назовите их.
2. Приведите примеры катионной и анионной форм соединений марганца (III) и марганца (IV).
3. Укажите различия в строении атомов элементов подгруппы марганца и галогенов. В какой степени окисления марганец и хлор проявляют наибольшее сходство в свойствах? Приведите соответствующие примеры.
4. Напишите уравнения реакций, в которых соединения марганца проявляют
 - а) окислительные, б) восстановительные свойства, в) окислительные и восстановительные одновременно. Какие соединения марганца могут проявлять окислительно-восстановительную двойственность?

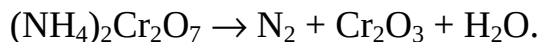
5. Охарактеризуйте положение Mn, Tc, Re в ряду напряжений и их отношение к воде, кислотам, щелочам.
6. Проанализируйте кислотно-основные свойства гидроксидов (оксидов) марганца (II, IV, VII).
7. Рассмотрите окислительные свойства KMnO_4 в различных средах. Что представляют собой продукты восстановления KMnO_4 в кислых, нейтральных и щелочных средах? Как изменяется окраска растворов в процессе восстановления KMnO_4 ?
8. Охарактеризуйте взаимодействие соляной кислоты с оксидами марганца MnO , MnO_2 , Mn_2O_7 .
9. Что больше гидролизует:
 - а) MnCl_2 или MnCl_4 ;
 - б) K_2MnO_4 или KMnO_4 .
10. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:
 - а) $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnCl}_2 \rightarrow \text{HMnO}_4 \rightarrow \text{KMnO}_4$;
 - б) $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{MnCO}_3 \rightarrow \text{MnO} \rightarrow \text{Na}_2\text{MnO}_4$;
 - в) $\text{Na}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{NaMnO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{MnO}_4$.
11. Закончите уравнения реакций, укажите окислитель, восстановитель и тип окислительно-восстановительной реакции:
 - а) $\text{MnCl}_2 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
 - б) $\text{MnSO}_4 + \text{NaBiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - в) $\text{MnO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
 - г) $\text{MnO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - д) $\text{KMnO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - е) $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{S} + \text{KOH} \rightarrow$
 - ж) $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - з) $\text{KMnO}_4 + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - и) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - к) $\text{KMnO}_4 + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - л) $\text{KMnO}_4 \xrightarrow{t}$
 - м) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
12. Рассмотрите биологическую роль марганецсодержащих соединений. Укажите биологические эффекты ионов Mn^{2+} .

D-ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУПЫ

1. Какие степени окисления характерны для d-элементов VI группы? Приведите по два примера соединений этих элементов в характерных степенях окисления и назовите их.
2. Сравните электронную структуру атомов хрома и серы. Какие степени окисления реализуются для этих элементов? В какой степени окисления эти элементы проявляют сходство в свойствах?
3. Какие оксиды образуются при прокаливании хрома, молибдена и вольфрама на воздухе?
4. Охарактеризуйте отношение хрома, молибдена и вольфрама к воде, кислотам и щелочам. Почему хром не растворяется в воде, хотя $E^{\circ}_{Cr^{3+}/Cr} = -0.74 \text{ В}$?
5. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов в ряду $CrO - CrO_3$? Приведите реакции, показывающие амфотерность гидроксида хрома(III). Как взаимодействуют оксиды хрома (II, III, VI) с соляной и серной кислотами?
6. Как изменяются кислотные свойства в ряду $H_2CrO_4 - H_2WO_4$?
7. Напишите координационные формулы соединений:
 $CrCl_3 \cdot 2KCN \cdot NH_3$;
 $Cr(NO_3)_3 \cdot 2NaI \cdot NaBr$;
 $K_2SO_3 \cdot Cr_2(SO_3)_3 \cdot 4H_2O$.
Назовите эти комплексные соединения. Напишите уравнения первичной и вторичной электролитической диссоциации этих соединений. Напишите выражение константы нестойкости для иона $[Cr(NO_3)_3BrI_2]^{3-}$.
8. В каких формах находится Cr^{3+} в водных растворах при различных pH? Приведите и назовите возможные комплексные соединения Cr^{3+} , которые могут при этом образовываться.
9. Напишите уравнения гидролиза $Cr_2(SO_4)_3$ по первой и второй ступеням. Какие условия необходимо соблюдать при приготовлении растворов солей Cr^{3+} , чтобы уменьшить гидролизуемость катиона? Можно ли получить в водных растворах Cr_2S_3 ?
10. Почему водные растворы дихромата щелочного металла имеют кислую среду? Как изменится окраска такого раствора при добавлении щелочи? Проиллюстрируйте соответствующими уравнениями реакций состояние равновесия:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$
11. Почему при взаимодействии солей бария с растворами хромата и дихромата калия выпадают осадки одинакового состава? Рассмотрите окислительные свойства $K_2Cr_2O_7$ при различных pH растворов.

12. Проведите термодинамический анализ реакции:



Проанализируйте условия проведения этой реакции.

13. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:
- а) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] \rightarrow \text{K}_3\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{CrPO}_4$;
 - б) $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$;
 - в) $\text{CrSO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$.
14. Что больше подвергается гидролизу: CrCl_2 или CrCl_3 ; CrCl_3 или $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$; CrCl_3 или $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$; CrCl_3 или MoCl_3 ; K_2CrO_4 или K_2WO_4 .
15. Закончите уравнения соответствующих реакций:
- а) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow$
 - б) $\text{CrCl}_3 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - в) $\text{Mo} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
 - г) $\text{Cr} + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$
 - д) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
 - е) $\text{NaCrO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
 - ж) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$
 - з) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - и) $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{HCl} \rightarrow$
 - к) $\text{MoS}_2 + \text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow$
 - л) $\text{CrO}_3 + \text{HCl}(\text{конц.}) \rightarrow$
 - м) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} \rightarrow$
16. Какую роль выполняет молибден в составе молибденсодержащих ферментов?

D-ЭЛЕМЕНТЫ II ГРУППЫ

1. Охарактеризуйте строение атомов *d*-элементов II группы. Каковы их электронные конфигурации в основном и возбужденном состоянии? К каким электронным семействам можно отнести данные элементы и почему?
2. Проанализируйте характер изменения атомных радиусов, энергий ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности атомов в ряду Zn – Hg. Чем обусловлена немонотонность изменения указанных атомных характеристик? Почему радиус атома цинка ($Z = 30$) меньше атомного радиуса кальция ($Z = 20$)?

3. Какие орбитали в атомах рассматриваемых элементов могут принимать участие в образовании химических связей? Какие типы связей характерны для Zn, Cd и Hg в их соединениях?
4. Какие значения валентности и какие степени окисления характерны для указанных элементов? Как можно объяснить, почему они не проявляют степеней окисления больше + 2? Чему равны валентность и степень окисления ртути в ионах $(\text{Hg}_2)^{2+}$ и $(\text{Hg}_3)^{2+}$?
5. Как изменяются восстановительные (металлические) свойства простых веществ в ряду Zn – Hg? Каковы общие химические свойства этих металлов и в чем их различие? Охарактеризуйте отношение металлов к воде, растворам кислот, щелочей и солей, напишите уравнения соответствующих реакций.
6. Почему так сильно отличаются значения стандартных электродных потенциалов меди и цинка, хотя в таблице периодической системы элементы Cu и Zn расположены рядом?
7. Как изменяются кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксидов и гидроксидов в ряду Zn – Hg? Напишите уравнения реакций, характеризующих амфотерные свойства оксида и гидроксида цинка.
8. Как изменяется термическая устойчивость оксидов, гидроксидов и солей кислородсодержащих кислот в ряду Zn – Hg? Напишите уравнения реакций, протекающих при добавлении избытка раствора NaOH к раствору $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; к раствору $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.
9. Напишите уравнения реакций термического разложения $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; HgSO_4 .
10. Как изменяется комплексообразующая активность катионов в ряду Zn^{2+} – Hg^{2+} ? Напишите уравнения реакций взаимодействия хлоридов цинка, кадмия и ртути (I и II) с концентрированным раствором аммиака. В каких условиях образуются аммиачные комплексы ртути?
11. Напишите уравнение реакции взаимодействия оксида ртути (II) с иодидом калия в водном растворе. Назовите полученное соединение.
12. В чем заключается особенность электролитической диссоциации галогенидов цинка, кадмия и ртути (II)? Почему электропроводимость раствора HgCl_2 является очень низкой даже в разбавленных растворах?
13. Как и почему изменяется степень гидролиза нитратов цинка, кадмия и ртути (II) в растворах с их одинаковыми концентрациями?

Почему при приготовлении раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ рекомендуется вносить соль в заранее подкисленную воду? Напишите уравнения соответствующих реакций гидролиза.

14. Охарактеризуйте биологическую роль соединений цинка, кадмия и ртути. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе со ртутью и ее соединениями? Какие способы дезактивации ртути Вы знаете? Какие реакции лежат в их основе?
15. Где используются соединения цинка, кадмия и ртути? Какие из них находят применение в медицине? Что такое сулемá, кáломель, кíноварь? Какое из этих веществ чрезвычайно ядовито, а какое совершенно неядовито? Чем это можно объяснить?
16. Смесь оксида и сульфида цинка общей массой 33,15 г поместили в раствор массой 200 г, содержащий избыток HCl . После окончания реакций образовался раствор, в котором массовая доля соли цинка равна 21,35 %. Вычислить значения массовых долей соединений цинка в исходной смеси.
17. Смесь цинка и кадмия разделили на 2 равные части. Первую из них обработали избытком раствора HCl , в результате чего выделился газ объемом 6,72 л (н.у.). Вторую часть смеси поместили в горячий раствор, содержащий избыток KOH . При этом выделился газ объемом 4,48 л (н.у.). Рассчитать объем воздуха (н.у.), необходимого для полного сгорания исходной смеси металлов.
18. Закончить уравнения реакций, расставить коэффициенты:
 - а) $\text{Zn} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - б) $\text{Zn} + \text{NaOH}_{(\text{расплав})} \rightarrow$
 - в) $\text{ZnO} + \text{K}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t}$
 - г) $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow$
 - д) $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{CO}_2 \rightarrow$
 - е) $\text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{избыток}) \rightarrow$
 - ж) $\text{Zn} + \text{HNO}_3 (\text{оч. разб.}) \rightarrow$
 - з) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3 (\text{избыток}) \rightarrow$
 - и) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$
 - к) $\text{ZnSO}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - л) $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{ZnSO}_4 \rightarrow$
 - м) $\text{ZnSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - н) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{t}$
 - о) $\text{Cd} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \xrightarrow{t}$
 - п) $\text{CdCl}_2 + \text{NH}_4\text{I} (\text{избыток}) \rightarrow$
 - р) $\text{Hg} + \text{HNO}_3 (\text{конц}) + \text{HCl} (\text{конц}) \rightarrow$

- с) $\text{HgCl}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow$
- т) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow$
- у) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{t}$
- ф) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{KOH} \rightarrow$
- х) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
- ц) $\text{HgO} + \text{KI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

19. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

- а) $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})\text{NO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$;
- б) $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})]_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2$;
- в) $\text{CdSO}_4 \rightarrow \text{Cd} \rightarrow [\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 \rightarrow \text{CdS} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$;
- г) $\text{HgO} \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{K}_2[\text{HgI}_4] \rightarrow \text{HgS}$.

D-ЭЛЕМЕНТЫ I ГРУППЫ

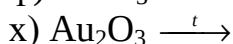
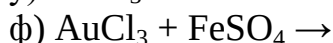
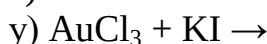
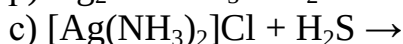
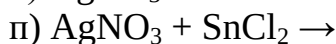
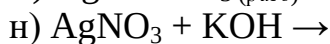
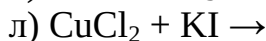
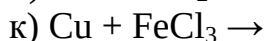
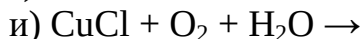
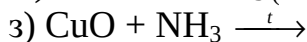
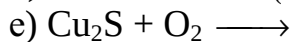
1. Охарактеризуйте строение атомов d-элементов I группы. Какова электронная конфигурация их предвнешних и внешних энергетических уровней в основном состоянии? Какие орбитали в атомах меди, серебра и золота являются валентными?
2. Рассмотрите изменение атомных радиусов, энергий ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности в ряду $\text{Cu} - \text{Au}$. Почему радиус атома меди ($Z=29$) меньше радиуса атома калия ($Z=19$)? Почему радиусы атомов серебра ($Z=47$) и золота ($Z=79$) практически одинаковы?
3. Какие степени окисления известны для атомов рассматриваемых элементов? Какие из них наиболее характерны для меди; для серебра; для золота?
4. Оцените восстановительные свойства простых веществ. Как они изменяются в ряду $\text{Cu} - \text{Au}$?
5. Какие свойства золота позволяют относить его к благородным металлам? Рассмотрите отношение указанных металлов к кислороду, галогенам, сере.
6. Объясните, почему медь не реагирует с чистой водой, но вытесняет водород из водного раствора цианида калия? Почему серебро и золото растворяются в водных растворах цианидов лишь в присутствии окислителей, например, кислорода? Какое практическое применение находит это свойство золота?
7. Охарактеризуйте отношение меди, серебра и золота к разбавленным и концентрированным растворам кислот, к растворам щело-

- чей и солей. Напишите уравнения соответствующих реакций, укажите условия их осуществления.
8. Какие реакции протекают при растворении золота в «царской водке», в концентрированной соляной кислоте, насыщенной хлором, в селеновой кислоте?
 9. Чем объясняется образование зеленого налета на медных изделиях и почернение серебряных предметов при длительном пребывании их на воздухе? Напишите уравнения соответствующих реакций.
 10. В виде каких частиц могут находиться в водных растворах медь, серебро и золото? Характерно ли для золота (III) образование гидратированных катионов?
 11. Сравните окислительные свойства катионов Cu^{2+} и Ag^+ в водных растворах. Какой из них восстанавливается на катоде при электролизе в первую очередь?
 12. Каково влияние степени окисления металла на кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов меди и золота? Какие из них обладают амфотерными свойствами? У какого гидроксида – $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или $\text{Au}(\text{OH})_3$ сильнее выражены кислотные свойства? Какое соединение золота называется «золотая кислота»? Напишите уравнения реакций, протекающих при растворении указанных гидроксидов в избытке раствора HCl ; в избытке раствора KOH .
 13. Почему влажный оксид серебра (I) окрашивает фенолфталеин в розовый цвет?
 14. Какова среда водных растворов AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$? Напишите уравнения соответствующих реакций.
 15. Сравните константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и оцените комплексообразующую способность катионов Ag^+ и Cu^{2+} . Обоснуйте Ваши выводы.
 16. Рассмотрите термическую устойчивость оксидов, гидроксидов и кислородсодержащих солей меди, серебра и золота. Напишите уравнения реакций термического разложения Ag_2O , AgNO_3 , Ag_2SO_4 , CuO , CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Au}(\text{OH})_3$, AuCl_3 .
 17. Охарактеризуйте биологическую роль меди в процессах жизнедеятельности.
 18. Где в организмах животных и человека концентрируются рассматриваемые *d*-элементы?
 19. Какие соединения *d*-элементов I группы находят применение в медицине?
 20. Медную пластинку массой 20 г опустили в раствор массой 200 г с массовой долей нитрата железа (III) 10 %. Через некоторое время

массовые доли нитратов железа (II) и железа (III) в образовавшемся растворе оказались равными. Рассчитать массу медной пластинки после реакции.

21. Смесь нитратов меди (II) и серебра общей массой 10,5 г прокалили до окончания реакции. Образовавшуюся смесь твердых веществ обработали избытком концентрированной серной кислоты, в результате чего выделился газ объемом 0,672 л. Рассчитать объем газов (н.у.), выделившихся при прокаливании исходной смеси.

22. Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты:



23. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

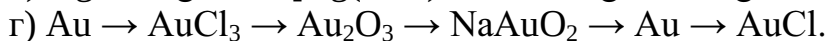
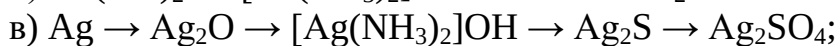
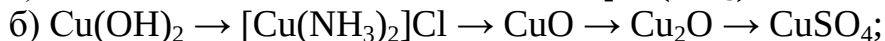
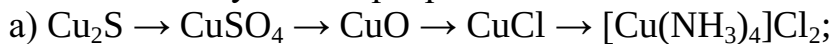


Таблица 1

**Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^\circ_{298}$
и энтропии S°_{298} некоторых веществ при 298 К (25 °С)**

Вещество	Состояние	$\Delta_f H^\circ_{298}$ кДж/моль	S°_{298} Дж/моль·К	Вещество	Состояние	$\Delta_f H^\circ_{298}$ кДж/моль	S°_{298} Дж/моль·К
Al ₂ O ₃	кр	-1673,7	51	KClO ₄	кр	-433,1	150,9
C _(графит)	кр	0	5,7	MgO	кр	-601,8	27,1
CH ₄	г	-74,9	186,2	MgCO ₃	кр	-1096,0	65,1
C ₂ H ₄	г	52,3	219,4	NaCl	кр	-412,2	72,7
C ₂ H ₆	г	-89,7	229,5	N ₂	г	0	191,5
C ₆ H ₆	ж	82,9	269,2	NH ₃	г	-46,2	192,6
C ₂ H ₅ OH	ж	-277,6	160,7	NH ₄ Cl	кр	-314,2	96,0
C ₆ H ₁₂ O ₆	кр	-1273,0	—	N ₂ O	г	82,0	219,9
CO	г	-110,5	197,5	NO	г	90,2	210,6
CO ₂	г	-393,5	213,7	N ₂ O ₃	г	83,6	—
CCl ₄	ж	-132,8	216,2	NO ₂	г	33,5	240,2
CaCO ₃	кр	-1207,0	88,7	N ₂ O ₄	г	9,6	303,8
CaO	кр	-635,1	38,1	N ₂ O ₅	кр	-42,7	178
Ca(OH) ₂	кр	-985,0	83,4	NH ₄ NO ₂	кр	-256,2	—
Cl ₂	г	0	222,9	NH ₄ NO ₃	кр	-365,4	151,0
Cr ₂ O ₃	кр	-1140,6	81,2	O ₂	г	0	205,0
CuO	кр	-162,0	42,6	PH ₃	г	17,1	210,2
Fe	кр	0	27,2	P ₄ O ₆	кр	-1097,0	142,0
FeO	кр	-264,8	60,8	P ₄ O ₁₀	кр	-1546,6	135,9
F ₂ O ₃	кр	-822,2	87,4	Pb	кр	0	64,8
Fe ₃ O ₄	кр	-1117,1	146,2	PbO	кр	-219,0	67,7
Ni	кр	0	29,76	S	кр	0	31,9
H ₂	г	0	130,5	SO ₂	г	-296,9	248,1
HBr	г	-36,3	198,6	SO ₃	г	-395,8	256,7
HCl	г	-92,2	186,8	SiH ₄	г	34,73	204,6
HF	г	-270,7	178,7	SiO ₂ кварц	кр	-910,9	41,8
HI	г	26,6	206,5	SiCl ₄	ж	-687,9	239,7
H ₂ O	г	-241,8	188,7	Ti	кр	0	30,6
H ₂ O	ж	-285,6	70,1	H ₂ O	кр	-286,1	44,1
H ₂ S	г	-20,2	205,5	H ₂ O ₂	ж	-187,9	109,6
KCl	кр	-435,6	82,4	TiO ₂	кр	-943,9	50,3
KClO ₃	кр	-390,8	142,8	ZnO	кр	-348,1	43,5

Таблица 2

**Константы диссоциации некоторых слабых электролитов
в водных растворах при 25 °С**

Название электролита	Формула	Стадия	$K_{\text{(диссоциации)}}$
Азидоводородная кислота	HN_3		$2,6 \cdot 10^{-5}$
Азотистая кислота	HNO_2		$4,0 \cdot 10^{-4}$
Аммиака раствор	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$1,8 \cdot 10^{-5}$
Борная кислота	H_3BO_3	1	$5,8 \cdot 10^{-10}$
Бромноватистая кислота	HBrO		$2,1 \cdot 10^{-9}$
Вода	H_2O		$1,8 \cdot 10^{-16}$
Метакремниевая кислота	H_2SiO_3	1	$2,2 \cdot 10^{-10}$
		2	$1,6 \cdot 10^{-12}$
Ортокремниевая кислота	H_4SiO_4	1	$1,3 \cdot 10^{-10}$
Муравьиная кислота	HCOOH		$1,8 \cdot 10^{-4}$
Мышьяковая кислота	H_3AsO_4	1	$5,6 \cdot 10^{-3}$
		2	$8,3 \cdot 10^{-8}$
		3	$3,0 \cdot 10^{-12}$
Мышьяковистая кислота	H_3AsO_3	1	$5,7 \cdot 10^{-10}$
Селенистая кислота	H_2SeO_3	1	$3,5 \cdot 10^{-3}$
		2	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Селеновая кислота	H_2SeO_4	2	$8,9 \cdot 10^{-3}$
Селеноводородная кислота	H_2Se	1	$1,7 \cdot 10^{-4}$
		2	$1,0 \cdot 10^{-11}$
Серная кислота	H_2SO_4	2	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Сернистая кислота	H_2SO_3	1	$1,6 \cdot 10^{-2}$
		2	$6,3 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная кислота	H_2S	2	$9,0 \cdot 10^{-8}$
		2	$1,0 \cdot 10^{-14}$
Угольная кислота	H_2CO_3	1	$4,5 \cdot 10^{-7}$
		2	$4,7 \cdot 10^{-11}$
Уксусная кислота	CH_3COOH		$1,8 \cdot 10^{-5}$
Хлорноватистая кислота	HClO		$5,0 \cdot 10^{-8}$
Фосфорная кислота	H_3PO_4	1	$7,5 \cdot 10^{-3}$
		2	$6,3 \cdot 10^{-8}$
		3	$1,3 \cdot 10^{-12}$
Фтороводородная кислота	HF		$6,6 \cdot 10^{-4}$
Циановодородная кислота	HCN		$7,9 \cdot 10^{-10}$
Щавелевая кислота	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1	$5,4 \cdot 10^{-2}$
		2	$5,4 \cdot 10^{-5}$

Таблица 3

**Произведения растворимости некоторых
малорастворимых электролитов при 25 °С**

Электролит	ПР	Электролит	ПР
Ag ₃ AsO ₄	$1,1 \cdot 10^{-22}$	Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	CrPO ₄	$1,0 \cdot 10^{-17}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
AgCH ₃ COO	$4,4 \cdot 10^{-3}$	Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$
Ag ₂ CO ₃	$1,2 \cdot 10^{-12}$	FeCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-11}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-38}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1,0 \cdot 10^{-10}$	FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
AgIO ₃	$3,0 \cdot 10^{-8}$	MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$
AgNO ₂	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Mg(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ O·H ₂ O	$1,6 \cdot 10^{-8}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-13}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$
Ag ₂ S	$6,0 \cdot 10^{-50}$	Mn(OH) ₂	$1,9 \cdot 10^{-13}$
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Al(OH) ₃	$1,1 \cdot 10^{-32}$	NiCO ₃	$1,3 \cdot 10^{-7}$
AlAsO ₄	$1,6 \cdot 10^{-16}$	Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$
AlPO ₄	$5,8 \cdot 10^{-19}$	NiS	$2,0 \cdot 10^{-26}$
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
BaSO ₃	$8,0 \cdot 10^{-7}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
Be(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-14}$	Pb(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-16}$
BiI ₃	$8,1 \cdot 10^{-19}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	Sb ₂ S ₃	$2,9 \cdot 10^{-59}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	SnS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Ca(OH) ₂	$1,4 \cdot 10^{-4}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	Zn(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-17}$
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Таблица 4

**Константы нестойкости комплексных ионов
при температуре 25 °С**

Формула	$K_{\text{нест.}}$	Формула	$K_{\text{нест.}}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,31 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	$2,2 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$8,0 \cdot 10^{-22}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$	$2,1 \cdot 10^{-21}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$5,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-28}$
$[\text{Ag}(\text{SO}_4)_2]^{3-}$	$5,9 \cdot 10^{-1}$	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
$[\text{AgCl}_2]^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$[\text{CuI}_2]^-$	$1,8 \cdot 10^{-9}$
$[\text{AgBr}_2]^-$	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	$7,6 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$
$[\text{AgI}_4]^{3-}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$6,3 \cdot 10^{-21}$
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$1,4 \cdot 10^{-20}$	$[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^-$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
$[\text{AlF}_4]^-$	$1,8 \cdot 10^{-18}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$5,0 \cdot 10^{-39}$	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$	$1,0 \cdot 10^{-23}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$	$1,0 \cdot 10^{-42}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-30}$
$[\text{AuCl}_4]^-$	$5,0 \cdot 10^{-22}$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$5,9 \cdot 10^{-22}$
$[\text{AuBr}_2]^-$	$4,0 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,6 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Mg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,1 \cdot 10^1$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,0 \cdot 10^3$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-19}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Cd}(\text{SCN})_6]^{4-}$	1,033	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$
$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
$[\text{CdCl}_6]^{4-}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
$[\text{CdBr}_4]^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$3,1 \cdot 10^{-33}$	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-64}$	$[\text{ZnCl}_4]^{2-}$	1
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-19}$	$[\text{ZnBr}_3]^-$	50
$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$[\text{ZnI}_4]^{2-}$	220

Таблица 5

Стандартные электродные потенциалы E°
в водных растворах при 25 °С

ЭЛЕ-МЕНТ	ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПРОЦЕСС	E° , В
Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}$	0,80
Al	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}$	– 1,66
Br	$\text{Br}_{2(\text{ж})} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,07
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cd}$	– 0,40
Cl	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$ $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,36 1,49
Co	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Co}^{2+}$	1,808
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}$ $\text{Cr}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	–0,74 – 0,407 –0,13 1,33
Cu	$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+$ $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \bar{e} \rightarrow \text{CuI}$ $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$	0,15 0,86 0,34
F	$\text{F}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{F}^-$	2,87
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}$ $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	–0,44

ЭЛЕ-МЕНТ	ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПРОЦЕСС	E°, В
	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Fe}$	0,77 -0,04
H	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$	0
Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Hg}$ $\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Hg}$	0,79 0,85
I	$\text{I}_{2(\kappa)} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{I}^-$ $\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightarrow \text{I}_{2(\kappa)} + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} \rightarrow \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$ $\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightarrow \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,54 0,99 1,19 1,08 1,14 0,21 0,26
Li	$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Li}$	-3,04
Mn	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ $\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}$ $\text{Mn}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,56 - 1,179 1,51 0,60 1,23 1,51

ЭЛЕ-МЕНТ	ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПРОЦЕСС	E°, В
	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn(OH)}_2 + 2\text{OH}^-$	2,26 — 0,50
N	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$ $\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{NO} + 4\text{OH}^-$ $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \bar{e} \rightarrow \text{NO} + 2\text{OH}^-$	0,87 0,80 0,94 0,957 0,10 — 0,14 — 0,46
Na	$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}$	—2,71
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}$	—0,25
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$ $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	0,68 1,23 0,40 0,68 2,07 1,24 1,78
P	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	—0,28

ЭЛЕ- МЕНТ	ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПРОЦЕСС	E°, В
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}$ $\text{Pb}^{4+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	 -0,13 1,694 1,449 1,685 0,28
S	$\text{S} + 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{2-}$ $\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ $\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	 - 0,48 0,17 0,231 0,311 0,15 0,17 - 0,93 0,45
Sn	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ $\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}$	 0,15 -0,14
Ti	$\text{Ti}^{4+} + \bar{e} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$	 - 0,04
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}$	-0,76

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шиманович И. Е., Павлович М. Л., Тикавый В. Ф., Малашко П. М.* Общая химия в формулах, определениях, схемах. Мн.: Университетское, 1996.
2. *Глинка Н. Л.* Общая химия. Л., 1987.
3. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988.
4. *Любимова Н. Б.* Вопросы и задачи по общей и неорганической химии. М.: Высшая школа, 1990.
5. *Глинка Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии. Л.: Химия, 1986.
6. *Свиридов В. В., Попкович Г. А., Васильева Г. И.* Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии. Мн.: Университетское, 1991.
7. *Князев Д. А., Смарыгин С. Н.* Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1990.
8. *Суворов А. В., Никольский А.Б.* Общая химия. СПб: Химия, 1994.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. ОБЩАЯ ХИМИЯ

Глава I.	Атомно-молекулярное учение.	
	Основные понятия и законы химии	3
Глава II.	Основные классы неорганических соединений	31
Глава III.	Энергетика химических реакций	39
Глава IV.	Основы химической кинетики.	
	Химическое равновесие	48
Глава V.	Количественный состав растворов	58
Глава VI.	Равновесия в растворах электролитов	67
Глава VII.	Строение атома и периодический закон	82
Глава VIII.	Химическая связь и межмолекулярное взаимодействие	83
Глава IX.	Окислительно-восстановительные реакции	85
Глава X.	Координационные соединения	

107

II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>p</i> – элементы VII группы	117
<i>p</i> – элементы VI группы	118
<i>p</i> – элементы V группы	121
<i>p</i> – элементы IV группы	124
<i>p</i> – элементы III группы	126
<i>s</i> – элементы I и II групп	130
<i>d</i> – элементы VIII группы	132
<i>d</i> – элементы VII группы	133
<i>d</i> – элементы VI группы	135
<i>d</i> – элементы II группы	136
<i>d</i> – элементы I группы	139
Приложение	142
Литература	150