


*О.С. Зайцев*

# Задачи и вопросы по химии

*«Рекомендовано для использования в учебном процессе Учебно-методическим управлением по высшему образованию Министерства высшего и среднего специального образования СССР»*



*Москва*
*«ХИМИЯ»*
*1985*

540

З-177

УДК 546(076)

**Зайцев О. С.**

Задачи и вопросы по химии: Учеб. пособие для вузов. — М.: Химия, 1985. — 304 с., ил.

Содержит задачи и вопросы, охватывающие важнейшие разделы общей химии: строение вещества, направление и скорость процессов, периодическое изменение свойств элементов и соединений. Предпочтение отдано задачам проблемного и качественного характера, формирующим химическое мышление, при решении которых требуется поиск дополнительных сведений. Для проверки химических знаний даются расчетные задачи традиционного типа.

Рекомендуется для углубленного изучения химии. Предназначено для студентов химико-технологических вузов и университетов при организации учебной деятельности на семинарских занятиях и в самостоятельной работе. Может быть использовано преподавателями на лекциях при проблемном методе обучения.

304 с., 43 рис.

Рецензенты: 1. Кафедра неорганической химии ЛГУ.
2. Канд. хим. наук Р. А. ЛИДИН.

З $\frac{1802000000\text{-}005}{050(01)\text{-}85}$ 5.85

© Издательство «Химия», 1985 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . . 4
Методические указания . . . . . 5

**Глава 1. Строение вещества** . . . . . 10

§ 1. Атомно-молекулярное учение . . . . . 10
§ 2. Атомное ядро . . . . . 20
§ 3. Атом . . . . . 26
§ 4. Молекула . . . . . 33
§ 5. Метод валентных связей . . . . . 39
§ 6. Метод молекулярных орбиталей . . . . . 45
§ 7. Межмолекулярные взаимодействия . . . . . 49
§ 8. Координационная частица . . . . . 53
§ 9. Частицы коллоидных систем . . . . . 60
§ 10. Кристалл . . . . . 64
§ 11. Теория кристаллического поля . . . . . 70

**Глава 2. Направление химических процессов** . . . . . 73

§ 12. Законы химической термодинамики . . . . . 73
§ 13. Тепловые эффекты химических процессов . . . . . 83
§ 14. Равновесие химических процессов. Константа равновесия 94
§ 15. Возможность протекания химических реакций . . . . 103
§ 16. Правило фаз и фазовые переходы . . . . . 116

**Глава 3. Скорость химических реакций** . . . . . 124

§ 17. Зависимость скорости реакции от концентрации . . . . 124
§ 18. Зависимость скорости реакции от температуры . . . . 139
§ 19. Механизм химической реакции . . . . . 152
§ 20. Каталитические процессы . . . . . 165

**Глава 4. Растворы** . . . . . 175

§ 21. Общие свойства растворов . . . . . 175
§ 22. Растворы электролитов . . . . . 187

**Глава 5. Химические процессы в растворах** . . . . . 201

§ 23. Нейтрализация. Диссоциация воды. pH растворов . . . 201
§ 24. Гидролиз. Буферные растворы. Амфотерность . . . . 213
§ 25. Процессы в растворах комплексных солей . . . . . 225
§ 26. Окислительно-восстановительные реакции . . . . . 237
§ 27. Электродные процессы . . . . . 257
§ 28. Процессы растворения и осаждения . . . . . 270
§ 29. Произведение растворимости . . . . . 274

**Глава 6. Заключительная** . . . . . 289

§ 30. Химия вокруг нас . . . . . 289
Рекомендуемая литература . . . . . 299
Приложение. Некоторые важнейшие постоянные . . 300

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Творческие способности человека формируются специально отобранным предметным содержанием обучения и соответствующей организацией познавательной деятельности по его усвоению. Основную роль в этой деятельности играет решение задач как лабораторно-практического, так и теоретического направления.

В настоящем задачнике вопросы и задачи отобраны и сгруппированы на основе системного подхода к обучению и отражают 1) систему современной химии (общей) как науки и как учебной дисциплины и 2) систему предмета изучения химической науки — реакции и вещества.

Собранные в пособии задачи — это следствие постоянного общения автора с преподавателями многих вузов страны, со студентами различных специальностей (химиками, геологами, биологами, географами и другими) и учителями химии средних школ.

Автор глубоко благодарен коллективу кафедры общей химии химического факультета Московского Государственного Университета им. М. В. Ломоносова (зав. кафедрой проф. Е. М. Соколовская) за многие методические и научные идеи, положенные в основу пособия в целом и отдельных его задач. Автор признателен чл.-корр. АПН СССР проф. Н. Ф. Талызиной за предложение воспользоваться системным подходом для построения курса химии и канд. пед. наук Т. А. Сергеевой за ряд советов в осуществлении рекомендаций системного подхода. В обсуждении теоретических вопросов содержания курса химии участвовали чл.-корр. АПН СССР проф. Л. А. Цветков, проф. В. С. Полосин и доц. Г. М. Чернобельская. Их пожелания способствовали работе над пособием. Искреннюю благодарность автор выражает чл.-корр. АПН СССР проф. Е. Д. Щукину за горячую поддержку методических нововведений в курсы химии. Большую помощь в работе над книгой оказали проф. А. В. Суворов и проф. С. И. Дракин.

Предложения и замечания по книге автор просит направлять по адресу: 119899, Москва, Ленинские Горы, МГУ, Химический факультет, кафедра общей химии.

*О. С. ЗАЙЦЕВ*

Формирование творческих способностей будущих специалистов — важнейшая задача современной высшей школы. Один из путей решения этой задачи состоит в использовании достижений современной психологической науки, в частности, системного подхода в обучении и методов проблемного обучения и при соответствующей организации собственной познавательной деятельности студентов*.

В традиционных задачниках, как правило, предлагаются задачи, решение которых заключается в подстановке числового материала в известные формулы и в получении результата, который сравнивается с ответом. В подавляющем большинстве случаев задача решается одним единственным способом и студент лишен возможности выбора пути решения задачи. Задачи подобного типа способствуют запоминанию формул, которые легко найти в любой справочной литературе. Подобные задачи нужны для закрепления опорных знаний и их проверки, но они не должны занимать слишком большого места в обучении.

В настоящем пособии собрано более 2000 задач и вопросов как расчетного характера, так и задач нестандартных и качественных, предназначенных для формирования творческих способностей студентов.

На основе системного подхода параграфы в предлагаемом сборнике подобраны соответственно выделенным разделам химии: 1) строение вещества, 2) направление химических процессов, 3) скорость химических процессов и 4) периодическое изменение свойств элементов и их соединений.

В традиционных задачниках по общей химии вопросам скорости химических реакций уделено очень мало внимания. В предлагаемом пособии этому разделу курса общей химии отдано значительно больше места. В используемых в настоящее время задачниках каждая задача обычно посвящена отдельной теме курса и не включает элементы из других тем. В данном пособии решение многих задач осуществимо с привлечением теоретических основ всех перечисленных разделов химии, чтобы выработать у обучающихся способность к комплексному использованию накопленных знаний и системному изучению и описанию химического объекта, явления или процесса.

В проблемном обучении задача или проблема возникает при отсутствии одного или нескольких элементов знания в системе имеющихся у обучаемого знаний, что вызывает потреб-

---

* 1) *Зайцев О. С.* Наши методические принципы преподавания общей химии. — Вестник высшей школы, 1983, № 7, с. 27—31.

2) *Зайцев О. С.* Пути формирования творческого химического мышления. — Журнал Всесоюзного химического об-ва им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 28, № 5, с. 35—40.

3) *Зайцев О. С.* Системно-структурный подход к обучению общей химии. М., изд-во Московского ун-та, 1983. 170 с.

ность в поисках необходимой информации, синтеза нового знания и разрешении проблемной ситуации. Этот принцип положен в основу подбора проблемных задач и вопросов. Многие из предлагаемых расчетных задач служат приобретению новых знаний, которые или же заложены в условии задачи, или выявляются после решения в виде ответа, содержащего в себе проблему и требующего объяснения с одновременным поиском недостающей информации.

Для формирования творческого мышления важно ознакомление обучаемых с основными методами научного познания, хотя бы в минимальном объеме. Поэтому в сборнике имеется ряд задач на осуществление важнейших действий и операций научного познания и исследования: сравнение, выделение существенных признаков, систематизация, классификация, формулирование определения понятия, предел применимости закона или теории и т. п. Подобного типа задачи не менее важны по сравнению с проблемными и расчетными.

Задачи в пособии расположены, как правило, в порядке прохождения материала и увеличения их сложности и трудности. Однако некоторые задачи, особенно те, которые требуют привлечения теоретических сведений из различных разделов и тем курса, расположены раньше, чем изучается требуемый для решения материал. Такие задачи допускают неполное решение с последующим возвращением. Кроме того, прием «забегания вперед» оказывается полезным, так как повышает познавательную активность студентов при более позднем изучении материала.

Задачи, относящиеся одновременно к различным темам курса заставляют обучающегося использовать системный, многосторонний подход к их решению, показывают научную значимость всех изучаемых разделов курса и кроме того, не позволяют забыть ранее пройденный материал. Следует обратить внимание на то, что иногда более сложная и трудная задача предшествует более простой и легкой. При таком расположении задач студенты, в случае затруднения в решении, должны просмотреть последующие (и предыдущие) задачи для получения недостающих сведений. Поэтому преподаватель должен заранее познакомиться со всеми задачами и распределить их в соответствии с конкретным графиком изучения материала.

В пособии имеются задачи одинакового содержания, но сформулированные различным образом. Цель такого приема — показать студентам богатые возможности современного научного языка и влияние формулирования условия задачи на возможность ее решения.

Для развития творческого мышления при обучении химии можно рекомендовать и использовать «химические сочинения». Темы сочинений самые разнообразные: описание химических объектов (вода, аммиак, метан, алмаз, графит), объяснение причин прохождения или неосуществимости процессов (синтез алмаза, синтез аммиака и т. п.), поиск проблем в заданных чис-

ловых данных, решение расчетной задачи с подробным описанием хода решения и анализом результатов, осуществление приемов систематизации и классификации беспорядочно предложенного фактологического или числового материала, выбор существенных признаков из ряда предложенных признаков и построение определения понятия и т. п. Подобного типа задания также приводятся в пособии.

Традиционные задачники по химии для средней школы и вузов предлагают обучаемым задачи с тем количеством информации, которое должно войти в расчетную формулу и привести к правильному результату. Это не способствует воспитанию творческого мышления. Когда предлагаются студентам задачи с недостатком или избытком информации, они оказываются для них в большинстве случаев нерешаемыми. Интересно отметить, что задачи с недостатком информации, требующие ее поиска из справочников, решаются легче, чем задачи с избытком информации.

В пособии почти отсутствуют однотипные задачи. Это исключает возможность обучения решению задач по образцам и показывает студентам огромное многообразие задач в реальной научно-исследовательской работе. Однако, для того чтобы задачник мог быть использован также при традиционных методах преподавания, часть задач написана по обычным образцам и рассчитана на запоминание расчетных формул.

Мы привыкли к четко поставленным задачам. Следует приучать к поиску решений нечетко сформулированных, сложных задач, условие которых не выражается в аналитической форме. В пособии имеется большое число задач, позволяющих давать различные по широте и глубине содержания ответы.

Рекомендуется следующая организация работы с пособием. Заранее (на предыдущем занятии) преподаватель дает группе студентов решить одну общую для всех задачу, и, кроме того, каждому студенту еще по одной задаче индивидуально. Давать большее число задач нецелесообразно. Студенты должны изложить письменно решения задач на отдельных листах, которые преподаватель собирает за день до семинара. На семинарском занятии группа под руководством преподавателя обсуждает общую задачу, причем преподавателю, заранее изучившему решения студентов, значительно легче организовать дискуссию и проанализировать удачные и неудачные решения. На этом же семинаре разбираются интересные решения остальных задач.

Некоторые задачи требуют длительных расчетов, причем ответы, полученные на отдельных стадиях, далее входят в заключительную стадию. В этом случае целесообразно отдельные операции (стадии) поиска решения распределить между студентами группы, а завершающий этап решения провести коллективно, всей группой (на семинарском занятии).

Необязательно всегда требовать от студентов решения всех расчетных задач, можно ограничиться подробным описанием

хода решения. Это часто оказывается намного полезнее, чем сводка арифметических действий. Такое описание решения принуждает студента заранее планировать деятельность и разбивать ее на последовательность действий и операций, четко формулировать общую и частные цели, а кроме того, что наиболее важно, развивает навыки письменной речи.

При выборе задач для обсуждения или же при самостоятельном создании новых задач преподаватель должен помнить, что проблема, поставленная перед студентом, должна быть для него значимой, т. е. в какой-то степени связанной с его будущей деятельностью по специальности. Желательно, чтобы преподаватель каждый раз объяснял студентам, где и как подобного рода задачи будут сопровождать их в будущей работе.

В пособии отсутствуют теоретические введения, что вызвано наличием большого числа учебников и пособий. Часто теоретические сведения, необходимые для успешного решения задачи, в очень сжатой форме приводятся в самом условии задачи. Так как одна задача объединяет в себе условия и методы решения нескольких других, студентам рекомендуется для поиска теоретических сведений просматривать условия нескольких предыдущих и последующих задач. Многие задачи не содержат необходимых для решения числовых данных. Эти данные могут быть найдены или в соседних задачах или в учебной и справочной литературе. В пособии отсутствуют обычно прилагаемые справочные таблицы. Студент должен учиться пользоваться справочной литературой (список справочных источников приводится в конце книги).

В данном пособии не даются ответы к задачам. Однако многие задачи построены так, что ответ может быть найден в условиях задач, расположенных до или после данной задачи. Поэтому, если студент не уверен в правильности ответа, он должен прочитать несколько предыдущих и последующих задач. Такой прием позволяет повысить познавательную активность студентов и приобрести дополнительную информацию. Кроме того, многие задачи представляют собой объединение двух или большего числа задач. Решение по крайней мере одной из них служит ответом на другие.

Отсутствие ответов к задачам изменяет отношение студентов (и преподавателей) к процессу решения задачи, требует критического отношения к получаемым результатам, усиливает общение студентов между собой.

Очень важна и другая причина отсутствия ответов. Коллективно обсуждать различные пути решения задачи и искать правильные можно только в том случае, если участники дискуссии не знают ответа.

Обычно оценка успешности выполнения расчетной задачи очень проста — достаточно сверить полученный числовой результат с ответом в конце задачника. Оценка за выполненную нестандартную качественную задачу — проблему часто оказыва-

ется очень трудной или даже невозможной и необъективной. Для увеличения объективности желательна проверка и оценка решенных задач одним преподавателем. Несомненно, что каждое новое предложение, каждая новая мысль, нестандартный ход решения и т. п. должны получить наивысшую оценку.

В то же время имеется ряд приемов, позволяющих приблизиться к количественной оценке качества решения нестандартной или творческой задачи. Критериями оценки ответа для качественных задач могут быть следующие.

1) Число обнаруженных и сформулированных проблем. Поиск проблемы намного более трудоемок и сложен, чем ее последующее решение. Это должно учитываться при оценке.

2) Число решений (правильных или близких к правильным) заданной проблемы, число подходов к решению и т. п.

3) Перечисление факторов, влияющих на процесс, свойства веществ, ответственных за поведение вещества в описываемом явлении и т. п.

4) Многосторонность подхода к решению задачи. Например, за число привлекаемых к решению теорий из основных учений химии (термодинамика; кинетика, строение вещества, периодичность).

5) Соблюдение внутренней логики науки (термодинамическая часть описания должна предшествовать кинетической, описание или изучение вещества осуществляется в последовательности закономерностей перехода с одного уровня организации вещества на другой и т. д.).

6) Осуществление операций систематизации или классификации предлагаемых данных.

7) Расположение признаков или факторов в порядке понижения их значимости, ответственности за прохождение процесса и т. п.

8) Обнаружение наибольшего числа признаков общности у казалось бы несравниваемых объектов и, наоборот, признаков различия у близких по некоторым показателям объектов.

9) Число критических замечаний, число выявленных недостатков, ошибок и т. п.

10) Качество научной речи (чаще всего письменной) легко оценивается по точности и числу использованных в описании или объяснении научных терминов.

Следует особо отметить, что студенты должны быть обязательно ознакомлены с критериями оценок их работы и предъявляемым к ним требованиям.

ГЛАВА 1

# СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

## § 1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

1-1. Как Вы думаете, какова цель изучения Вами химии?

1-2. Что изучает химия как наука?

1-3. Многочисленные определения химии, приводимые в учебниках, в основном можно разделить на две группы, определяющие химию как науку: а) о веществах и их превращениях и б) о превращениях веществ. Каково Ваше мнение относительно этих подходов к определению химии.

1-4. Химия — наука и учебный предмет содержит следующие учения: 1) о строении вещества, 2) о направлении химических процессов (химическая термодинамика), 3) о скорости химических процессов (химическая кинетика), 4) о периодическом изменении свойств элементов и соединений. Посмотрите содержание этого пособия и определите, насколько оно отвечает перечисленным учениям. Просмотрите другие учебники химии. Насколько их содержание отвечает этим учениям?

1-5. Системой называют определенную совокупность элементов (вещей, объектов, частиц, свойств, признаков, понятий, любых образований материального или духовного характера), находящихся в определенной взаимосвязи, которая придает данной совокупности целостный характер. Системный подход требует, чтобы в описании, объяснении и изучении химического явления или объекта использовались в равной мере идеи и методы основных учений химии, перечисленных в задаче 1-4. Опишите системно воду как химический объект. Дайте системное объяснение условиям синтеза аммиака.

1-6. Система — это такое множество, элементы которого взаимно влияют друг на друга и преобразуют друг друга. Укажите множества и системы среди следующих объектов: молекула, 10 молекул, $6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул, газ при низком давлении, газ при высоком давлении, газ при низкой температуре, газ при высокой температуре, куча песка, одна песчинка, кристалл $SiO_2$, молекула $SiO_2$, молекула $O_2$, атом кремния, атом кислорода. Как в зависимости от цели рассмотрения объекта система превращается в множество не связанных элементов и наоборот? Выделите элементы перечисленных систем.

1-7. Какая система сложнее — молекула воды или атом урана?

1-8. Определить какое-либо понятие — значит указать на существенные отличительные признаки объектов, охватываемых

этим понятием. Каждое определение состоит из двух частей — определяемого понятия (его существенные признаки отыскиваются) и определяющего понятия (им определяется неизвестное понятие). Наиболее распространен способ определения через ближайший род и видовое отличие. В определяющей части говорится о ближайшем роде определяемого понятия, т. е. о множестве объектов, к которому относится данный объект, и указывается видовое отличие, т. е. отличительные признаки, имеющиеся только у рассматриваемого вида объектов и отсутствующие у остальных видов, входящих в этот род.

Укажите в определении «Химический элемент — это вид атомов с одинаковым зарядом ядра» определяемое и определяющее понятия, род объектов, видовое отличие. Аналогично разберите определение «Сложное вещество — это вещество, состоящее из разных атомов». Предложите определения понятий следующих объектов: протон, изотоп, атом.

1-9. Часто изложение какого-либо материала строится на последовательности определений. Сначала формулируются определения наиболее общих понятий, затем при их помощи определяются менее общие понятия, далее еще более частные понятия, и т. д. Таким образом строится иерархия (подчиненность) определений в изложении. Распределите следующие понятия в иерархическом порядке: кислотный оксид, смесь, простое вещество, оксид, сложное вещество, основный оксид, элемент, молекула, атом, материя, вещество.

1-10. Любое научное понятие по мере развития науки непрерывно обогащается по смыслу. Вспомните известные Вам определения понятия «валентность». Покажите исторически изменяющуюся смысловую основу понятия. Как расширялось это понятие по мере изучения Вами химии?

1-11. Приведите характерные признаки металлов и неметаллов, которые могут быть использованы при построении определений этих понятий. Считаете ли Вы целесообразным деление элементов на металлы и неметаллы?

1-12. Дайте определение понятия «химическая формула». Какие сведения можно узнать из химической формулы?

1-13. Классификация — это распределение изучаемых объектов на классы (группы) согласно наиболее существенным признакам, присущим объектам данного класса и отличающим их от объектов других классов. Предложите различные способы классификации оксидов, кислот, оснований и солей.

1-14. Напишите как можно больше формул бинарных соединений водорода с различными другими элементами. Предложите различные признаки для классификации этих соединений (предложите различные принципы классификации).

1-15. Что выражает химическая структурная формула? Для какого агрегатного состояния вещества она пригодна и почему?

1-16. Предложите способы классификации соединений:

| | | |
|---|---|---|
| $H_2SO_4$ | $K_4[Fe(CN)_6]$ | $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ |
| $H_2O$ | $K_3[Fe(CN)_6]$ | $Na[Zn(OH)_3]$ |
| $SO_3$ | $Fe(CO)_5$ | $KI_3$ |
| $CuSO_4$ | $Ni(CO)_4$ | $Mn(CO)_5$ |
| $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ | $CO$ | $[Fe(H_2O)_6]SO_4$ |
| $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | $NH_3$ | $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ |
| $KCN$ | $H_2O$ | $KI$ |
| $Fe(CN)_2$ | $I_2$ | $CrCl_3$ |
| $Fe(CN)_3$ | $FeSO_4$ | $H_2CO_3$ |
| $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ | $Cr_2O_3$ | $NH_4OH$ |
| $CO_2$ | $NH_4Cl$ | $HCl$ |

1-17. Проведите классификацию реакций по различным признакам:

1) $Ca + O_2 = 2CaO$
2) $CaO + CO_2 = CaCO_3$
3) $2HgO = 2Hg + O_2$
4) $NH_4Cl = NH_3 + HCl$
5) $Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$
6) $2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$
7) $KCl + AgNO_3 = AgCl + KNO_3$

и дополните классы другими реакциями.

1-18. Ниже написаны формулы фосфорных кислот. Сгруппируйте их различным образом, пользуясь несколькими признаками. Укажите принципы их классификации.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $H_3PO_3$ | ортофосфористая | $H_5P_3O_{10}$ | трифосфорная |
| $H_3PO_4$ | ортофосфорная | $H_6P_4O_{13}$ | тетрафосфорная |
| $H_4P_2O_7$ | дифосфорная (пирофосфорная) | $H_4P_2O_5$ | пирофосфористая |
| | | $HPO_2$ | метафосфористая |
| $H_3P_3O_9$ | триметафосфорная | $H_3PO_2$ | фосфорноватистая |
| $H_4P_4O_{12}$ | тетраметафосфорная | $H_4P_2O_6$ | фосфорноватая |
| $HPO_3$ | метафосфорная | | |

1-19. Ниже приведены формулы и названия нескольких веществ:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $HCl$ | хлороводород | $CaH_2$ | гидрид кальция |
| $H_2S$ | сероводород | $PH_3$ | фосфид водорода |
| $H_2Se$ | селеноводород | | |

Сформулируйте правило построения названий подобных соединений водорода.

1-20. Ниже даны формулы и названия нескольких веществ:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Na_2O$ | оксид натрия | $CaH_2$ | гидрид кальция |
| $Na_2S$ | сульфид натрия | $H_2O_2$ | пероксид водорода |

Сформулируйте правило, согласно которому называются подобные соединения.

1-21. Укажите признаки различия и общности реакций:

$$CaO\ (к) + H_2O\ (г) = Ca(OH)_2\ (к)$$
$$CaO\ (к) + CO_2\ (г) = CaCO_3\ (к)$$

1-22. Обсудите согласно современной номенклатуре химических соединений следующие названия HF:

| | |
|---|---|
| фтористый водород | плавиковая кислота |
| гидрид фтора | фтороводородная кислота |
| фтороводород | фтористоводородная кислота |
| фторид водорода | |

1-23. Напишите уравнение реакции взаимодействия $Na_2O$ и $CO_2$. Составьте уравнение аналогичной реакции, заменив кислород в формулах веществ на серу ($Na_2S$, $CS_2$). Напишите уравнения реакции термического разложения полученного вещества и взаимодействия его с хлороводородной и серной кислотами.

1-24. По аналогии со следующими уравнениями реакций с участием воды:

$$H_2O = H^+ + OH^-$$
$$2H_2O = H_3O^+ + OH^-$$
$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$
$$H_2O + HClO_4 = H_3OClO_4\ (к)$$

напишите уравнения реакции для аммиака.

1-25. По аналогии с уравнениями реакций

$$BeO + Na_2O = Na_2BeO_2$$
$$BeO + SiO_2 = BeSiO_3$$

закончите следующие уравнения:

$$BeS + Na_2S =$$
$$BeS + SiS_2 =$$
$$BeF_2 + NaF =$$
$$BeF_2 + SiF_4 =$$

Назовите продукты реакций.

1-26. Вычислите массу $BaSO_4$, образующегося в результате реакции

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$$

если было взято

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $BaCl_2$, г | 208 | 350 | 208 | 104 | 208 |
| $H_2SO_4$, г | 98 | 98 | 150 | 98 | 49 |

Какой вывод можно сделать после изучения этих данных?

1-27. Закон сохранения массы вещества в химических реакциях подвергался многочисленным проверкам и не было экспериментально обнаружено отклонений от него. Укажите в самых общих чертах пути повышения точности (уменьшения погрешности) эксперимента.

1-28. Укажите, какими значениями — точными или приближенными выражается:

1) число миллилитров в 1 л
2) емкость колбы в миллилитрах
3) численное значение газовой постоянной
4) произведение $2\times2$, найденное по таблице умножения
5) произведение $2\times2$, вычисленное при помощи таблицы логарифмов
6) 5 г некоторого вещества
7) постоянная Авогадро
8) $\lg 10=1$
9) число научных сотрудников в лаборатории
10) число научных сотрудников в стране
11) валентное состояние элемента
12) атомная масса элемента
13) атомная масса изотопа элемента
14) порядковый номер элемента
15) число протонов и нейтронов в ядре атома

1-29. Получены следующие значения некоторой величины $x=10$, 11, —3, 14, 18. Проведите статистическую обработку результатов эксперимента.

1-30. В образце бромида калия было найдено анализом 67,03% брома. Вычислите абсолютную и относительную погрешности этого результата.

1-31. Опытным путем было найдено значение газовой постоянной $R=8{,}309$ Дж/(К·моль). Относительная погрешность составляет 0,01%. Определите пределы, между которыми заключается истинное значение $R$. Входит ли в эти пределы округленное значение $R=8$ Дж/(К·моль).

1-32. Если над нагретым оксидом меди CuO пропустить CO

$$CuO\,(к) + CO\,(г) = Cu\,(к) + CO_2\,(г)$$

и образовавшийся диоксид углерода пропустить через слой раскаленного угля, снова образуется CO:

$$C\,(к) + CO_2\,(г) = 2CO\,(г)$$

но его объем в два раза больше первоначального. Если образовавшийся оксид углерода снова ввести в описанные реакции, его объем возрастет в четыре раза. Предложите другие реакции «химического умножения».

1-33. В каких единицах СИ измеряются и какова размерность числа Авогадро и постоянной Авогадро?

1-34. Плотность паров брома по воздуху равна 5,37. Каков состав молекул брома?

1-35. Проба смеси кислорода с озоном (0 °С, $1{,}013\cdot10^5$ Па) объемом 750 мл после разложения озона занимает объем 780 мл. При прохождении 1 л этого озонированного кислорода через 200 мл 0,1 $M$ раствора KI выделилось 0,9 г иода. Каково содержание озона в газовой смеси?

1-36. Вычислите массы различных веществ, при действии на которые водой выделяется 1 м$^3$ водорода.

1-37. Шар объемом 5 л при давлении $1 \cdot 10^5$ Па и температуре 300 К поднят в верхние слои атмосферы, где давление $1 \cdot 10^3$ Па и температура 250 К. Вычислите объем шара в этих условиях (шар имеет легкорастяжимую оболочку).

1-38. При 300 К и $1{,}013 \cdot 10^5$ Па масса газообразного HF объемом 1,5 л составляет 4,755 г. О чем говорят эти данные?

1-39. Объясните, почему газ $NO_2$ ни при каких давлениях не подчиняется закону Бойля-Мариотта ($V \sim 1/p$). Назовите другие газы с подобным поведением.

1-40. Масса 1 л азота при 0 °С и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па равна 1,25050 г, а при 0 °С и $0{,}10133 \cdot 10^5$ Па составляет 0,125002 г. Вычислите из этих данных наиболее точное значение мольной массы азота.

1-41. В реакции между азотом и кислородом объем реакционной системы не изменяется. Какой оксид получается в результате реакции?

1-42. В автомобильной шине объемом 0,5 м$^3$ воздух находится под давлением $1{,}8 \cdot 10^5$ Па. Сколько воздуха выйдет из шины, если открыть клапан?

1-43. Масса 1 л воздуха при $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па и 20 °С равна 1,2 г. Вычислите среднюю мольную массу воздуха.

1-44. Газ в количестве $n$ молей занимает объем $V$ и находится под давлением $p$. Какова будет концентрация газа, если его давление увеличится в два раза?

1-45. По данным 1970 г. (Автоматическая межпланетная станция «Венера-7») на поверхности Венеры давление составляет $100 \cdot 10^5$ Па и температура близка к +500 °С. Представьте себе, что сосуд емкостью 1 л наполнен на поверхности Венеры газовой атмосферой, герметически закрыт и доставлен на Землю. Вычислите объем газа при земных условиях.

1-46. В закрытой комнате объемом 100 м$^3$ пролили 10 мл ацетона. Пользуясь справочными данными, определите давление паров ацетона в помещении (20 °С). Насколько опасна создавшаяся концентрация паров ацетона для дыхания? Возможен ли взрыв или пожар? (Посмотрите справочник по технике безопасности).

1-47. Самая низкая температура, наблюдаемая на Земном шаре —89,2 °С, самая высокая +58 °С. При стандартном давлении ($1{,}01326 \cdot 10^5$ Па) сосуд наполнили воздухом при самой низкой температуре, герметично закрыли и перенесли в область с самой высокой температурой. Какое давление устанавливается в сосуде?

1-48. Вычислите, сколько азота содержится в 1 кг следующих соединений: $KNO_3$, $NaNO_3$, $NH_4NO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $CaCN_2$, $CO(NH_2)_2$.

1-49. При растирании иода с порошком железа образуется вещество состава $Fe_3I_8$. Считая, что железо находится в двух-

и трехвалентном состоянии, выведите формулу этого соединения. Предложите общий метод составления химических формул. Проверьте метод на примере соединения $Fe_2F_5$.

1-50. Напишите формулу соединения с соотношением атомов O : Cl : I = 4 : 1 : 1. Почему Вы предлагаете такую формулу? Назовите предложенное Вами соединение.

1-51. По возможности кратко опишите порядок операций для установления формулы химического вещества по известному его составу (в %). Ответ оценивается по степени краткости и универсальности применения созданного Вами предписания (алгоритм действия). Если Вам трудно составить алгоритм, воспользуйтесь числовыми данными и проведите по ним расчет; например, при анализе медного колчедана найдено (в % по массе): 34,64% Cu, 30,42% Fe и 34,94% S.

Написанный алгоритм проверьте, предложив решить задачу студенту, не знакомому с решением такого типа задач.

1-52. Три различных вещества имеют одинаковый состав: 85,7% C и 14,3% H. При нормальных условиях 1 л каждого вещества имеет массу 1,87; 2,50 и 3,75 г. Каковы формулы этих веществ?

1-53. Вещество имеет состав: 36,36% O, 9,12% H, 54,52% C. При сжигании 1,21 г вещества в избытке кислорода было получено 0,99 г $H_2O$ и 2,31 г $CO_2$. Пары вещества были взвешены в колбе при 20 °C и $9{,}33 \cdot 10^4$ Па. Емкость колбы 293 мл, масса колбы с воздухом 48,369 г, масса колбы с парами вещества 48,537 г. Вычислите мольную массу вещества.

1-54. Запишите химические формулы следующих минералов через формулы составляющих их оксидов:

| | |
|---|---|
| Тальк | $Mg_3H_2Si_4O_{12}$ |
| Мусковит | $K_2H_4Al_6Si_6O_{24}$ |
| Нефелин | $Na_2Al_2Si_2O_8$ |

Рассчитайте содержание (в %) элементов и оксидов в каждом минерале.

1-55. Соединение содержит 28,2% K, 69,0% F, 2,9% H. Составьте его химическую формулу.

1-56. Известны соединения водорода, хлора и кислорода следующих составов:

| %H | %Cl | %O | %H | %Cl | %O |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,92 | 67,59 | 30,49 | 1,19 | 41,98 | 56,83 |
| 1,47 | 51,79 | 46,74 | 1,00 | 35,29 | 63,71 |

Составьте простейшие формулы веществ. Как доказать, что простейшая формула совпадает с истинной? Как изменяются свойства соединений при увеличении числа атомов кислорода в молекуле?

1-57. Минерал альбит (натриевый полевой шпат) содержит 32,1% Si, 48,8% O, остальное — алюминий и натрий. Какова его формула?

1-58. Ниже приведены мольные массы и составы некоторых соединений элемента А:

| | Мол. масса, г | Содержание А, % | | Мол. масса, г | Содержание А, % |
|---|---|---|---|---|---|
| Оксид | 109,94 | 56,34 | Хлорид | 208,22 | 14,87 |
| Оксид | 141,94 | 43,64 | Оксохлорид | 153,33 | 20,20 |
| Хлорид | 137,33 | 22,55 | Оксобромид | 286,70 | 10,80 |

Найдите его атомную массу и вычислите погрешность определения.

1-59. Минерал бирюза содержит 2,3% H, 14,2% P, 24,8% Al, 58,7% O и примеси меди (вызывающие окраску). Выведите простейшую формулу вещества. Запишите формулу минерала в виде формул возможных его составляющих компонентов (соль, гидроксид, вода).

1-60. Минерал изумруд содержит 5% Be, 10% Al, 31% Si, 54% O и примесь хрома (вызывающую зеленую окраску). Выведите простейшую формулу изумруда. Запишите формулу минерала в виде формул оксидов.

1-61. Сплав содержит 85% Mg и 15% Al. Навеску 8,52 г сплава обработали хлороводородной кислотой. Вычислите объем выделившегося водорода. Навеску 6,89 г сплава обработали щелочью. Вычислите объем выделившегося водорода. Вычисления проведите для нормальных условий и для 21 °C и $9{,}88 \cdot 10^4$ Па.

1-62. При обработке 50 г смеси порошков алюминия и меди 6*M* раствором гидроксида натрия ($\rho = 1{,}22$ г/см$^3$, раствор приготовлен растворением 240 г NaOH в воде и разбавлением до 1 л) образовалось 8,2 л водорода (при нормальных условиях). Вычислите содержание каждого металла в смеси.

1-63. При сжигании 0,310 г некоторого соединения азота с водородом получено 0,348 г $H_2O$ и 216,7 мл азота при нормальных условий. Плотность пара этого вещества по воздуху 1,10. Какова формула этого соединения?

1-64. Для определения содержания $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в железном купоросе применяют следующую методику. Готовят раствор исходного вещества, окисляют $Fe^{2+}$ в $Fe^{3+}$ азотной кислотой, осаждают гидроксид железа. Затем гидроксид прокаливают, превращая его в $Fe_2O_3$.

Вычислите массу $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в исходной навеске, если масса прокаленного вещества составила 0,5026 г. Почему в ходе анализа нельзя сразу прокалить на воздухе сульфат железа?

1-65. Проба газа содержит озон. После разложения озона объем газа увеличился на 1%. Какое содержание озона в исходном газе?

1-66. Определите состав смеси железа и магния, если при обработке 8,0 г этой смеси 100 мл концентрированной хлороводородной кислоты (12 *M*, $\rho = 1{,}19$ г/см$^3$), разбавленной водой в

два раза, выделилось 4,48 л водорода (при нормальных условиях).

1-67. Для установления формулы газообразного углеводорода 5 л пробы были сожжены с 25 мл кислорода. Образовалось 15 мл диоксида углерода и 20 мл паров воды. Какова формула углеводорода?

1-68. При действии хлороводородной кислоты на 1,031 г сплава магния с алюминием выделяется 1,309 л водорода при 25 °С и $9{,}997 \cdot 10^4$ Па. При полном окислении навески 2,445 г сплава масса вещества увеличилась на 2,005 г. При действии щелочи на 0,0988 г сплава выделяется 95,97 мл водорода при 26,3 °С и $9{,}983 \cdot 10^4$ Па. Каков состав сплава? Оцените погрешность в определении состава.

1-69. При прохождении 1447 Кл электричества через раствор соли серебра на катоде осаждается 1,60 г серебра. Вычислите массу серебра, которая должна выделиться теоретически. Укажите причины различия между количеством практически осажденного серебра и рассчитанным.

1-70. При электролизе 200 мл раствора $FeSO_4$ на аноде выделилось 2712 мл кислорода (при +8 °С и $1{,}034 \cdot 10^5$ Па), а на катоде — 2 г железа. Можно ли по этим данным вычислить концентрацию раствора?

1-71. В течение какого времени следует пропускать ток силой 6 А и напряжением 8 В через 12 л 2,2 *М* раствора $Na_2SO_4$, чтобы получить 1,25 л газа (какого?) при 20 °С и $9{,}86 \cdot 10^4$ Па?

1-72. Через два последовательно соединенных электролизера, содержащих растворы $FeCl_2$ и $FeCl_3$ одинаковой концентрации, пропустили 96500 Кл электричества. Сколько хлора и железа может выделиться теоретически в каждом электролизере?

1-73. Три электролизера, содержащие растворы $FeCl_3$, $CuCl_2$ и NaCl соединены последовательно. Через цепь пропущено 9,6484 Кл электричества. Сколько хлора и металла могут выделиться теоретически в каждом электролизере?

1-74. Требуется измерить количество электричества (постоянный ток), прошедшего через раствор или какой-либо прибор. В распоряжении имеются только точный амперметр и секундомер. Сила тока во времени изменяется. Как осуществить измерение количества электричества?

1-75. Через раствор соли пропускается постоянный электрический ток. В результате электролиза (или каких-либо других процессов) сила тока во времени изменяется. Предложите способы измерения количества проходящего через раствор электричества.

1-76. Раствор сульфата меди подвергается электролизу. При силе тока 0,5 А за 214,3 мин выделилось 2,118 г меди. Каков заряд иона меди?

1-77. Медь образует два природных основных карбоната: азурит $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ и малахит $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Исследу-

ется один из этих карбонатов. Для этого прокалили 1,84 г карбоната и получили 13,26 г CuO, 3,67 г $CO_2$ и 1,5 г $H_2O$. При действии избытка хлороводородной кислоты на 0,463 г того же карбоната выделилось 238 мл $CO_2$ при 22 °С и 99480 Па. Полученный раствор подвергли электролизу и выделили 0,266 г меди. Какой карбонат изучался?

1-78. Определите атомную массу металла, если его удельная теплоемкость составляет 0,1276 Дж/(К·г), а оксиды содержат 13,98 и 7,16% кислорода. Назовите этот металл.

1-79. При взаимодействии 3,000 г железа с 985 г кислорода (22,5 °С и $1{,}004 \cdot 10^5$ Па) получается 4,289 г оксида. Зная, что удельная теплоемкость железа равна 0,447 Дж/(К·г), рассчитайте атомную массу железа.

1-80. При взаимодействии 6,000 г железа с кислородом образовалось 8,578 г оксида. Удельная теплоемкость железа равна 0,447 Дж/(К·г). Вычислите атомную массу железа.

1-81. Вычислите атомную массу цинка, зная, что 26,78 г его, реагируя с кислородом, дают 33,333 г оксида. Удельная теплоемкость цинка равна 0,389 Дж/(К·г). Какими другими методами можно определить атомную массу цинка?

1-82. Металл образует два оксида, содержащих 21,20 и 11,88% кислорода. Удельная теплоемкость металла 0,217 Дж/(К·г). Вычислите атомную массу металла и установите формулы оксидов.

1-83. При взаимодействии 0,563 г металла с водой выделилось 348,9 мл водорода при 24 °С и $9{,}943 \cdot 10^4$ Па. При окислении 1,830 г этого металла кислородом образовалось 2,560 г оксида. При нагревании полученного оксида в атмосфере диоксида углерода масса вещества увеличилась на 2,009 г. При нагревании 0,980 г металла в атмосфере влажного диоксида углерода масса вещества стала 3,963 г. Вычислите атомную массу металла, зная, что его удельная теплоемкость равна 0,647 Дж/(К·г). Назовите этот металл.

1-84. Через раствор соли двухвалентного металла в течение 10 ч при силе тока 2,68 А пропущено 96 484 Кл электричества. На электроде выделилось 12,15 г металла*. Какова его атомная масса?

1-85. Через раствор соли пропущен ток силой 2,00 А в течение 1 ч. Выделилось 0,910 г металла, его удельная теплоемкость равна 1,024 Дж/(К·г). При сжигании в кислороде 0,810 г металла образовалось 1,343 г оксида. При действии хлороводородной кислоты на 0,100 г металла из раствора выделилось 0,969 мл водорода, который собрали над водой при 19 °С и $1{,}051 \cdot 10^5$ Па. (Давление пара воды при этой температуре равно $2{,}2 \cdot 10^3$ Па).

Что это за металл и какая его атомная масса? Оцените по-

---

* Здесь и в других задачах предполагается, что выход по току равен 100%.

грешность измерений. Какой способ определения атомной массы дал результат, наиболее близкий к теоретическому?

1-86. При взаимодействии 0,1080 г металла с кислотой выделилось 53,46 мл водорода, который собрали над водой при 25 °С и $9{,}93 \cdot 10^4$ Па ($p_{H_2O}$ при 25 °С равно 3132 Па). Получившийся раствор подвергли электролизу. Для выделения 0,92 г металла потребовалось ток силой 0,947 А пропускать в течение 1 ч 30 мин. Удельная теплоемкость металла 0,449 Дж/(К·г). Вычислите атомную массу металла.

1-87. При восстановлении водородом 5,422 г оксида было получено 4,331 г металла. Растворили 10,5 г оксида в 100 мл хлороводородной кислоты и из половины полученного раствора выделили хлорид, который содержал 52,73% хлора. Через вторую часть раствора пропустили постоянный ток напряжением 6 В. При силе тока 1,55 А за 8 мин 22 с выделилось 1,02 г металла. Определите, какой это металл и какова его атомная масса, зная, что удельная теплоемкость металла равна 0,384 Дж/(К·г).

1-88. Определите металл и его атомную массу на основании следующих сведений. При электролизе соли металла током силой 4,4 А за 1 ч 12 мин 22 с выделилось 1,782 г металла. Это количество металла было превращено в компактный кусок, который нагрели от 20 до 100 °С, при этом было затрачено 128,8 Дж теплоты. При растворении 0,395 г металла в 15 мл 20%-ной HCl выделилось 540,8 мл водорода (объем измеряли при 20 °С и давлении 98 686 Па). При окислении кислородом 1,387 г этого металла получилось 2,62 г оксида. Какова погрешность в определении атомной массы (сравните с табличными данными)?

1-89. Определите металл и его атомную массу на основании следующих данных: а) при сжигании в кислороде 3,35 г металла получено 4,26 г оксида; б) при прокаливании в хлоре из 4,02 г металла получено 8,87 г хлорида; в) при электролизе раствора соли током силой 0,78 А за 96 мин 43 с выделилось 1,376 г металла; г) удельная теплоемкость металла 0,444 Дж/(К·г). Вычислите погрешность в определении атомной массы.

1-90. Вычислите атомную массу железа, исходя из следующих данных: 3,000 г железа прореагировали с 985 мл кислорода при 22,5 °С и $1{,}004 \cdot 10^5$ Па; б) кусок железа массой 50,12 г перенесли из кипящей воды в 250 мл воды с температурой +21,30 °С, в результате температура воды поднялась до +23,15 °С. [Теплоемкость жидкой воды 75,31 Дж/(К·моль)].

## § 2. АТОМНОЕ ЯДРО

2-1. Возможность бесконечного деления тела приводит к заключению, что оно состоит из бесконечно большого числа бесконечно малых частиц, т. е. частиц, не имеющих размера. Тог-

да кажется невероятным, что из таких частиц получается тело конечных размеров. Эти рассуждения лежат в основе знаменитой теории атомов Демокрита, согласно которой каждое тело состоит не из бесконечно большого, а из очень большого числа весьма малых частиц. Из этой теории следует, что вывод о делимости тел до бесконечности неверен, т. е. существуют границы делимости. Каково Ваше мнение?

2-2. Где содержится большее число частиц — в 1 моль алюминия или в 1 моль хлора?

2-3. Что тяжелее: атом водорода или нейтрон?

2-4. Перечислите все известные Вам методы определения атомной массы элемента.

2-5. Подробно опишите, как при помощи электролиза можно определить атомную массу элемента.

2-6. В чем причины замены терминов атомный и молекулярный вес на атомную и молекулярную массу?

2-7. В каких единицах выражается атомная масса и атомный объем?

2-8. Сравните модели атома Томсона, Резерфорда и Бора с современной моделью атома. Укажите признаки, присущие всем этим моделям.

2-9. Дж. Дж. Томсоном была предложена модель атома, в которой протоны и электроны ядра окружены электронами. Как определяется атомный номер в этой модели атома? Как объяснить явление изотопии в этой модели? Какие экспериментальные данные подтверждают и опровергают эту модель? Как было доказано, что в атоме ядро занимает незначительную долю объема?

2-10. Было предложено три модели атомного ядра: а) ядро состоит из протонов и электронов; б) ядро состоит из протонов и нейтронов; в) ядро состоит из нейтронов и позитронов. Укажите преимущества и недостатки этих моделей. Определите число частиц в ядре атома каждой модели.

2-11. Изотопы элемента и частицы принято обозначать следующим образом:

$$^{10}_{5}\mathrm{B},\ ^{27}_{13}\mathrm{Al},\ ^{1}_{0}n,\ ^{1}_{1}p$$

Сформулируйте правило написания формул, изотопов и частиц. Проверьте его, предложив товарищам несколько заданий.

2-12. $_{2}{}^{5}\mathrm{He}$, $_{3}{}^{6}\mathrm{Li}$, $_{4}{}^{7}\mathrm{Be}$, $_{5}{}^{8}\mathrm{B}$ — изотоны. Дайте определение понятия «изотон». Предложите другие примеры изотонов.

2-13. Вычислите атомную массу* углерода, если содержа-

---

* Атомная масса элемента вычисляется по формуле

$$A = \sum_{i} \frac{M_i N_i}{100}$$

где $M_i$ — масса $i$-го изотопа; $N_i$ — содержание $i$-го изотопа, %.

ние изотопа с атомной массой 12,00000 составляет 98,89%, а изотопа с массой 13,00332 составляет 1,11%.

2-14. Из 1000 л обычной воды получено 10 мл 98%-ной $D_2O$. Рассчитайте содержание тяжелой воды в обычной воде и дейтерия в водороде.

2-15. Атомная масса урана 238,03, хотя природный уран состоит из смеси изотопов $_{92}{}^{234}U$ (0,0058%), $_{92}{}^{235}U$ (0,715%) и $_{92}{}^{238}U$ (99,28%). Объясните, почему атомная масса урана превышает массовое число самого тяжелого изотопа.

2-16. Медь имеет два изотопа с массовыми числами 63 и 65, содержание которых составляют 73 и 27%. Предложите способ(ы) вычисления средней атомной массы меди. Предложите способ расчета средней атомной массы, если в смеси содержится более двух изотопов.

2-17. Почему верхний индекс в записи формулы изотопа не равен атомной массе? Например, $_{17}{}^{37}Cl$ имеет массу 36,966. Каков физический смысл верхнего индекса?

2-18. Чем объясняется, что атомные массы выражаются не целыми числами?

2-19. Природный алюминий состоит только из атомов $^{27}Al$, тем не менее его атомная масса выражена нецелым числом. Почему?

2-20. Атомная масса хлора равна 35,453. Хлор имеет два изотопа: $_{17}{}^{35}Cl$ с массой 34,969 и $_{17}{}^{37}Cl$ с массой 36,966. Как объяснить, что атомная масса хлора меньше атомных масс обоих изотопов?

2-21. Природный кислород имеет следующий изотопный состав: 99,759% $_8{}^{16}O$, 0,037% $_8{}^{17}O$ и 0,204 $_8{}^{18}O$. Атомные массы этих изотопов соответственно равны 15,99441; 16,99914 и 17,99916. Вычислите атомную массу природного кислорода. Опишите порядок вычисления атомных масс по изотопному составу.

2-22. Ниже приведены соотношения относительного содержания изотопов некоторых элементов:

$$^{16}O : {}^{18}O : {}^{17}O = 2670 : 5 : 1$$
$$^{1}H : {}^{2}H = 670 : 1$$
$$^{14}N : {}^{15}N = 270 : 1$$
$$^{12}C : {}^{13}C = 90 : 1$$

Какой вывод следует из этих данных? Какое исключение имеется в этих отношениях?

2-23. Ниже сопоставлены числа, выражающие заряды и массы ядер изотопов элементов и их распространенности (в ат. %) в земной коре:

| заряд ядра | четное число | нечетное число | четное число | нечетное число |
|---|---|---|---|---|
| масса | четное число | нечетное число | нечетное число | четное число |
| содержание изотопа, % | 73,17 | 25,77 | 1,03 | 0,03 |

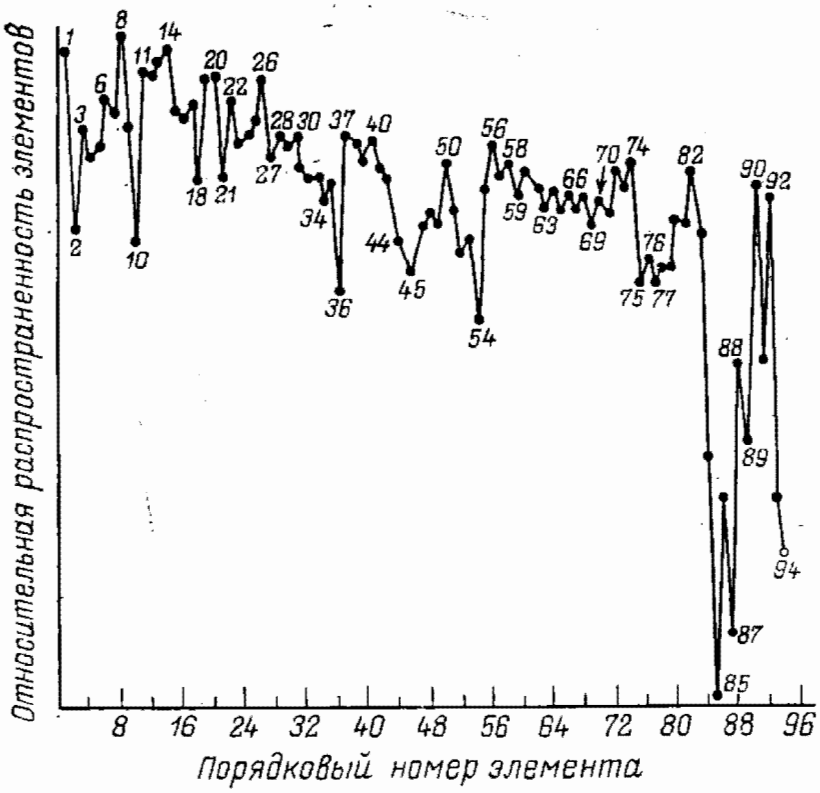



РИС. 2-1.

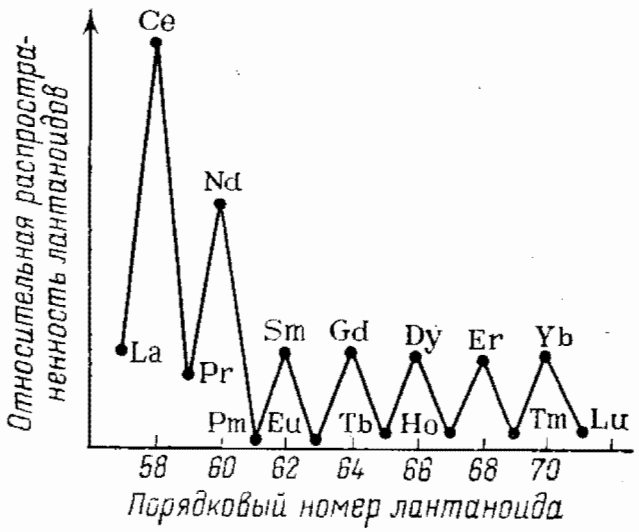
Какой можно сделать вывод относительно строения и устойчивости ядер?

2-24. Рис. 2-1 иллюстрирует относительную распространенность элементов земной коры (у точек некоторых максимумов и минимумов кривой дополнительно указан порядковый номер элемента). Предложите правило, которому подчиняется представленная зависимость. Попытайтесь объяснить причины действия этого правила. Какие имеются исключения из этого правила?

2-25. Объясните, почему *p*-элементы VIII группы (инертные или благородные газы), хотя и имеют четные атомные номера, распространены гораздо меньше, чем соседние с ними элементы.

2-26. На рис. 2-2 показана относительная распространенность лантаноидов в земной коре от их атомного номера. Какая закономерность прослеживается в этой зависимости и в чем состоит ее причина?

РИС. 2-2.




2-27. В 100 л воздуха содержится 0,524 мл He, 1,82 мл Ne, 934 мл Ar, 0,114 мл Kr и 0,0087 мл Xe. Почему, начиная с аргона, содержание этих газов уменьшается при переходе вниз по подгруппе? Почему гелий и неон выпадают из этой закономерности?

2-28. Какие выводы Вы можете сделать из данных, показывающих содержание некоторых элементов в земной коре и золе растений (в г/т):

| | В земной коре | В золе растений | | В земной коре | В золе растений |
|---|---|---|---|---|---|
| Мышьяк | 2 | 500 | Свинец | 16 | 100 |
| Бериллий | 2 | 45 | Серебро | 0,1 | 2 |
| Кобальт | 23 | 300 | Молибден | 1 | 50 |
| Никель | 80 | 700 | Уран | 2 | 400 |
| Кадмий | 0,15 | 5 | | | |

2-29. Природные урановые руды действуют на фотографическую пластинку сильнее, чем чистый оксид урана. Почему?

2-30. Объясните, почему ядра $^4$He очень стабильны, а $^4$H и $^4$Li не существуют.

2-31. Какое атомное ядро обладает наибольшей стабильностью (с термодинамической и кинетической точек зрения)?

2-32. Период полураспада свободного нейтрона составляет $\tau_{1/2} = 12$ мин. Почему образующиеся при распаде протон и электрон разлетаются в разные стороны не под углом 180°, а под некоторым иным углом.

2-33. α-Частицы $_2{}^4$He легко поглощаются веществом, они не могут пройти даже через лист бумаги. Однако вещества, испускающие α-частицы, очень опасны для человека. Почему?

2-34. Скорость α-частиц примерно в 15 раз меньше скорости β-частиц, однако α-частицы значительно слабее отклоняются магнитным полем. Найдите объяснения.

2-35. Объясните, почему нейтроны поглощаются наиболее интенсивно соединениями, содержащими водород (вода, парафин). Так, они проходят через слой свинца в 50 см, но слой парафина в 20 см их полностью задерживает.

2-36. Серебряный сосуд, в котором находится источник нейтронов, поместили в свинцовый ящик. Объясните, почему активность серебра зависит от положения сосуда в ящике (в центре, у стенок или в углу) и от того, стоит ли сосуд на металлической или деревянной подставке, причем в последнем случае активность серебра выше. Предскажите, как можно повысить активность серебра при облучении его нейтронами.

2-37. Критическая масса куска урана $^{235}$U (93,5%) в форме открытого шара $\approx 50$ кг, шара с отражателем нейтронов $\approx 20$ кг, а для водного раствора менее 1 кг. Почему критическая масса в водном растворе намного меньше?

2-38. Ниже приведены примеры полной и сокращенной записей уравнений ядерных реакций:

$$^{53}_{24}\mathrm{Cr} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} = {}^{54}_{25}\mathrm{Mn} + {}^{1}_{0}n \quad \text{или} \quad {}^{53}\mathrm{Cr}\,(\mathrm{D}, n)\,{}^{54}\mathrm{Mn}$$

$$^{19}_{9}\mathrm{F} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} = {}^{20}_{10}\mathrm{Ne} + \gamma \quad \text{или} \quad {}^{19}\mathrm{F}\,(p, \gamma)\,{}^{20}\mathrm{Ne}$$

Сформулируйте правила сокращенной записи уравнений ядер-

ных реакций и напишите сокращенным способом уравнение реакции

$$^{226}_{88}Ra = ^{222}_{86}Rn + ^{4}_{2}He$$

и полным способом:

$$^{70}Zn\ (p, n)\ ^{70}Ga$$

2-39. Как изменится атомная масса и номер элемента при поглощении ядром электрона из ближайшего электронного слоя (*K*-захват)?

2-40. В атомном ядре электронов нет, тем не менее при β-распаде они излучаются ядрами. Откуда они берутся?

2-41. Закончите уравнения реакций образования и распада $^{14}C$:

$$^{1}_{0}n + \ldots = ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H$$
$$^{14}_{6}C = \ldots + \beta^-$$

2-42. Как узнать, какие из ядерных реакций более вероятны:

1) $^{10}_{5}B + ^{2}_{1}H = ^{11}_{5}B + ^{1}_{1}p$
$^{10}_{5}B + ^{2}_{1}H = ^{11}_{6}C + ^{1}_{0}n$
2) $^{10}_{5}B + ^{4}_{2}He = ^{12}_{6}C + ^{2}_{1}H$
$^{10}_{5}B + ^{4}_{2}He = ^{13}_{6}C + ^{1}_{1}p$
$^{10}_{5}B + ^{4}_{2}He = ^{13}_{7}N + ^{1}_{0}n$
3) $^{27}_{13}Al + ^{2}_{1}H = ^{25}_{12}Mg + ^{4}_{2}He$
$^{27}_{13}Al + ^{2}_{1}H = ^{28}_{13}Al + ^{1}_{1}p$
$^{27}_{13}Al + ^{2}_{1}H = ^{28}_{14}Si + ^{1}_{0}n$
4) $^{27}_{13}Al + ^{1}_{0}n + ^{27}_{12}Mg + ^{1}_{1}p$
$^{27}_{13}Al + ^{1}_{0}n = ^{28}_{13}Al + \gamma$

2-43. Для формулы Эйнштейна

$$E = mc^2$$

где $E$ — энергия тела; $m$ — масса тела; $c$ — скорость распространения света в вакууме.

укажите взаимосвязь величин (какая величина зависит от другой) и какую величину можно считать коэффициентом пропорциональности.

2-44. Преобразуйте формулу Эйнштейна в выражение для расчета энергии ядерной реакции.

2-45. Какая реакция сопровождается бóльшим выделением энергии:

$$^{6}Li + ^{2}H = 2^{4}He$$

или

$$^{7}Li + ^{1}H = 2^{4}He$$

2-46. Вычислите энергетический эффект ядерной реакции

$$^{7}Li + ^{1}H = 2^{4}He$$

если атомные массы изотопов лития, водорода и гелия состав-

ляют соответственно 7,01655, 1,00733 и 4,00297 у. е. Сколько угля потребовалось бы сжечь для получения того же количества теплоты?

2-47. Вычислите, какому количеству энергии эквивалентно изменение массы на 1 г.

2-48. Вычислите, какому изменению массы отвечает изменение энергии, равное 1000 кДж/моль.

2-49. Известны случаи, когда атомные ядра с одинаковыми массовыми числами и одинаковыми порядковыми номерами переходят в один и тот же продукт распада с различными периодами полураспада, например:

$$^{49}_{20}\mathrm{Ca} \xrightarrow{30\ \text{мин}} {}^{49}_{21}\mathrm{Sc} + e^-$$

$$^{49}_{20}\mathrm{Ca} \xrightarrow{2{,}5\ \text{ч}} {}^{49}_{21}\mathrm{Sc} + e^-$$

О каком явлении это говорит?

2-50. Ядра некоторых элементов с одинаковым зарядом и массой могут распадаться различным образом, например, 1/3 ядер $_{83}{}^{212}\mathrm{Th}$ подвергается α-распаду, а 2/3 ядер — β-распаду. Какой вывод можно сделать из этого факта?

2-51. Приведите объяснения, почему одно из многих ядер радиоактивного изотопа в данный момент времени распадается, а остальные продолжают существовать.

2-52. Термоядерные реакции в дейтериевой плазме идут с одинаковой вероятностью двумя путями:

$$\mathrm{D} + \mathrm{D} \begin{cases} \nearrow {}^3\mathrm{He} + n \\ \searrow {}^3\mathrm{H} + p \end{cases}$$

Дайте возможные объяснения причины равновероятности обеих реакций.

2-53. Перечислите факторы, определяющие путь реакций (химической и ядерной):

$$\mathrm{C} + \mathrm{O} = \mathrm{CO}$$
$$\mathrm{C} + \mathrm{O} = \mathrm{Si}$$

2-54. Приведите все известные Вам отличия ядерных реакций от химических.

## § 3. АТОМ

3-1. Приведите как можно больше прямых и косвенных доказательств существования атомов.

3-2. На рис. 3-1 показана видимая область спектра водорода. Что можно сказать о поведении электрона в атоме водорода?

3-3. Как можно объяснить тот факт, что области максимальной вероятности нахождения электрона около ядра располагаются на расстояниях, относящихся, как $1^2 : 2^2 : 3^2 : 4^2$ и т. д.

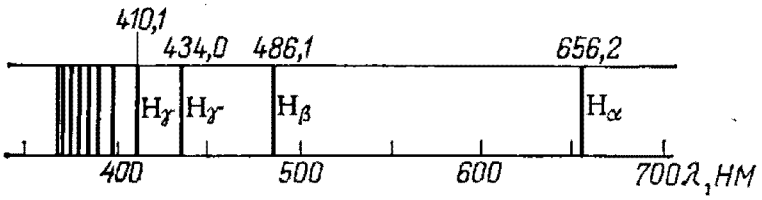



РИС. 3-1

3-4. Вспомните последовательность расположения цветов в радуге. Совпадает ли она с последовательностью полос спектра водорода?

3-5. Все без исключения элементы имеют в рентгеновском спектре $K_\alpha$-линию. У всех элементов, кроме самых легких (водорода и гелия) имеются $L_\alpha$-линии. Какие из этого можно сделать выводы (даже не зная, что означает $K_\alpha$ или $L_\alpha$-линии спектров).

3-6. Перечислите те свойства электрона, которым присуща и не присуща макроскопическая определенность.

3-7. Объедините соотношения

$$E = mc^2 \quad \text{и} \quad E = h\nu$$

где $E$ — энергия кванта излучения; $m$ — масса частицы; $h$ — постоянная Планка, $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; $c$ — скорость света, $2{,}998 \cdot 10^8$ м/с; $\nu$ — частота колебаний излучения.

учитывая, что

$$c = \lambda\nu$$

где $\lambda$ — длина волны.

и выведите уравнение Де-Бройля, связывающее длину волны излучения с массой.

3-8. Проведите мысленно следующий эксперимент: на полупрозрачное зеркало *1* посылается один фотон (рис. 3-2). На каком экране, *2* или *3*, или одновременно на обоих, он будет зарегистрирован?

3-9. Перечислите признаки общности и различия двух частиц — фотона и нейтрино. Почему фотоны проходят только через ряд веществ (каких?), а нейтрино проходят через все вещества без затруднений?

3-10. Рассчитайте скорость движения светового зайчика, отраженного на экран, который расположен в 1 км от зеркала вращающегося со скоростью 100 000 об/с. Сформулируйте вывод о максимально достижимых скоростях.

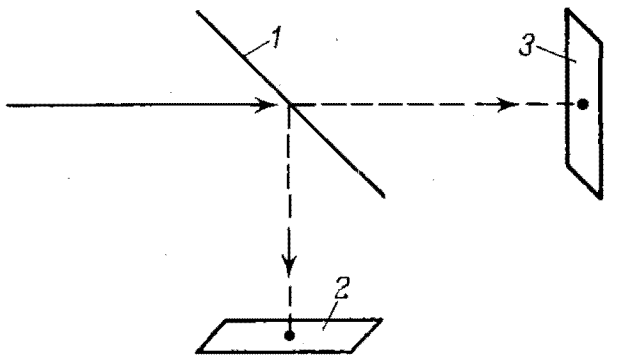



РИС. 3-2

3-11. Масса Земли составляет $5{,}98 \cdot 10^{27}$ г. Средняя линейная скорость ее движения по ор-

бите равна $3{,}0 \cdot 10^4$ м/с. Вычислите неопределенность* положения Земли. Предполагая, что электрон атома водорода вращается по орбите с радиусом 0,053 нм ($0{,}53 \cdot 10^{-10}$ м), вычислите неопределенность скорости и сравните ее со скоростью электрона, равной $2{,}2 \cdot 10^6$ м/с. Сделайте необходимые выводы.

3-12. Воспользовавшись соотношением неопределенности Гейзенберга, выведите формулу для вычисления неопределенности плотности газа.

3-13. Сейчас уже никто не говорит о вращении электрона вокруг ядра и собственной оси. Мы рассматриваем области наибольшей вероятности нахождения электронов на том или ином расстоянии от ядра. Тем не менее понятие спина электрона и спинового квантового числа существуют. Различным знаком спинового квантового числа, как иногда говорят, отвечают различные направления его вращения (по и против часовой стрелки). Придумайте модели электрона или какие-либо аналогии для объяснения природы спинового квантового числа.

3-14. Перечислите доводы в пользу того, что одну орбиталь могут занимать только два электрона.

3-15. Принцип Паули является эмпирическим и до сих пор еще не получил ясного теоретического объяснения. Предложено много его формулировок, например: а) в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковы; б) одна атомная орбиталь может быть занята не более чем двумя электронами, которые должны иметь противоположные спины; в) волновая функция многоэлектронного атома должна быть антисимметричной по отношению к перестановке координат любых двух электронов; г) любые два электрона в атоме должны различаться значениями по крайней мере одного квантового числа.

Выберите наиболее Вам понятную формулировку. Докажите, что приведенные формулировки идентичны.

3-16. Представьте себе, что принцип Паули не соблюдается. Изменится ли от этого форма Периодической системы элементов?

3-17. Представьте себе мир, где у атомов в одной электронной орбитали может находиться только один электрон. Постройте Периодическую систему элементов в этом мире. Какие элементы должны стать инертными газами, галогенами, пере-

---

* Согласно принципу неопределенности Гейзенберга произведение неопределенности в скорости $\Delta u_x$ (м/с) движущегося вдоль оси $x$ тела с массой $m$ (кг) на неопределенность в положении $\Delta x$ (м) не может быть меньше чем $h/(2\pi m)$

$$\Delta u_x \Delta x \geqslant h/(2\pi m)$$

где $h$ — постоянная Планка $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

ходными элементами? Напишите формулы простейших молекул этого воображаемого мира. Точно так же попытайтесь представить себе мир, где в одной орбитали разрешалось бы находиться трем электронам.

3-18. Как при помощи электролиза определить заряд электрона?

3-19. Какова форма и размер электрона, находящегося в пространстве, лишенном каких-либо полей? Чему равно главное квантовое число $n$ такого электрона?

3-20. Какие значения может принимать главное квантовое число $n$? Объясните смысл значений $n=0$ и $n=\infty$. При каких значениях $n$ электрон обладает наибольшей и наименьшей энергией? При каких значениях $n$ энергия связи электрона с ядром наибольшая и наименьшая?

3-21. Может ли частица, состоящая из двух или более атомов, иметь неспаренные $s$-электроны?

3-22. Воспользовавшись правилом Клечковского (правило суммы $n+l$), предскажите энергетический подуровень, на который поступает электрон, добавляемый к электронным структурам следующих атомов: Ca, Zn, Kr, Sr, Cd, Ba, Yb, Hg, Ra. Изобразите схемами исходные и образующиеся электронные структуры.

3-23. Составьте диаграммы распределения электронов по уровням и подуровням в атомах Ca, Y, In, Hf и Pb.

3-24. Может ли свободный электрон излучать энергию? Может ли он поглотить квант света?

3-25. По теории строения атома поглощение света веществом вызывает переход электронов на более высокие энергетические уровни. При возвращении электронов на исходные энергетические уровни энергия выделяется. Если предположить, что энергия поглощенного света равна энергии испускаемого света, то вещество должно быть бесцветным. Почему же вещества бывают цветными?

3-26. В сторону какого электрода отклоняется пламя, помещенное в электрическое поле?

3-27. Постоянная Планка равна $h=(6{,}626176\pm0{,}00027)\times\times10^{-34}$ Дж·с. Укажите верные цифры в этом числе.

3-28. Ниже приведены длины волн (в м) различных видов излучения:

| | |
|---|---|
| Радиоволны | $10^{3}-10^{-3}$ |
| Инфракрасные лучи | $10^{-3}-7{,}6\cdot10^{-7}$ |
| Видимый свет | $7{,}6\cdot10^{-7}-3{,}8\cdot10^{-7}$ |
| Ультрафиолетовые лучи | $3{,}8\cdot10^{-7}-10^{-8}$ |
| Рентгеновские лучи | $10^{-8}-10^{-11}$ |
| Гамма излучения | $10^{-11}-10^{-14}$ |

Рассчитайте энергии (в Дж/моль) квантов различных видов излучения*.

3-29. Цвет — это результат воздействия на глаз электромагнитного излучения в диапазоне длин волн от $3{,}8 \cdot 10^2$ до $7{,}6 \cdot 10^2$ нм. Излучения с разной длиной волны воспринимаются глазом в виде различных цветов. Цвета и соответствующие длины волн (в нм) спектра видимого солнечного света:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Красный | $(7{,}60—6{,}20) \cdot 10^2$ | Зеленый | $(5{,}50—5{,}10) \cdot 10^2$ |
| Оранжевый | $(6{,}20—5{,}85) \cdot 10^2$ | Голубой | $(5{,}10—4{,}80) \cdot 10^2$ |
| Желтый | $(5{,}85—5{,}75) \cdot 10^2$ | Синий | $(4{,}80—4{,}60) \cdot 10^2$ |
| Желто-зеленый | $(5{,}75—6{,}50) \cdot 10^2$ | Фиолетовый | $(4{,}50—3{,}80) \cdot 10^2$ |

Рассчитайте энергии излучений (в Дж/моль) различных участков спектра.

3-30. Окрашивание пламени при внесении в него щелочных металлов или их соединений вызвано электронными переходами предварительно возбужденных атомов. При обратном переходе электронов возникает излучение, которое воспринимается в виде окраски пламени. Например, за счет теплоты пламени атомы натрия поглощают 200,8 кДж/моль теплоты, при этом происходит возбуждение атома и переход электронов на более высокие энергетические уровни. Желтая линия спектра натрия имеет $\lambda = 5{,}893 \cdot 10^2$ нм и возникает при переходе электрона с уровня $3p$ на уровень $3s$. Проверьте расчетом соответствие длины волны и энергии излучения.

Ниже приведены длины волн (в нм) полос спектра излучения щелочных металлов, приходящиеся на видимую часть спектра:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Li | $6{,}708 \cdot 10^2$ | Rb | $4{,}202 \cdot 10^2$ |
| Na | $5{,}893 \cdot 10^2$ | Cs | $4{,}555 \cdot 10^2$ |
| K | $4{,}044 \cdot 10^2$ | | |

В какой цвет окрашивается пламя, в которое внесены указанные металлы? Рассчитайте энергии электронных переходов и предскажите их тип ($s \longrightarrow s$, $s \longrightarrow p$ и т. п.).

3-31. Ниже указаны длины волн (в нм) некоторых спектральных линий атомов элементов главных подгрупп I и II групп

---

* Энергия излучения определяется соотношением

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

В расчете на 1 моль квантов:

$$E = N_A hc/\lambda$$

где $N_A$ — постоянная Авогадро, $6{,}022 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$; $h$ — постоянная Планка, $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; $\nu$ — частота колебаний излучения, с$^{-1}$; $\lambda$ — длина волны, м; $c$ — скорость света, $2{,}998 \cdot 10^8$ м/с.

Подставляя значения входящих в формулу величин, получаем:

$$E = \frac{1{,}1963 \cdot 10^{-1}}{\lambda} \text{ [Дж/моль]}$$

Периодической системы:

| | | | |
|---|---|---|---|
| K | $4{,}044 \cdot 10^2$ | Mg | $5{,}184 \cdot 10^2$ |
| Sr | $4{,}078 \cdot 10^2$ | Ba | $5{,}536 \cdot 10^2$ |
| H | $4{,}102 \cdot 10^2$ | Ba | $5{,}778 \cdot 10^2$ |
| Rb | $4{,}202 \cdot 10^2$ | Na | $5{,}893 \cdot 10^2$ |
| Ca | $4{,}227 \cdot 10^2$ | Li | $6{,}104 \cdot 10^2$ |
| H | $4{,}341 \cdot 10^2$ | H | $6{,}563 \cdot 10^2$ |
| Ca | $4{,}454 \cdot 10^2$ | Li | $6{,}708 \cdot 10^2$ |
| Cs | $4{,}555 \cdot 10^2$ | K | $7{,}664 \cdot 10^2$ |
| Sr | $4{,}607 \cdot 10^2$ | K | $7{,}699 \cdot 10^2$ |
| Sr | $4{,}832 \cdot 10^2$ | Rb | $7{,}800 \cdot 10^2$ |
| Mg | $5{,}173 \cdot 10^2$ | Rb | $7{,}948 \cdot 10^2$ |

Проведите классификацию линий спектров по элементам. Предскажите цвета их спектров. Какие элементы мешают друг другу при их определении по окраске пламени? Каким способом можно ослабить мешающее влияние других атомов?

3-32. Калий (соли калия, ионы калия) окрашивают пламя горелки в фиолетовый цвет. Однако в присутствии даже ничтожных количеств натрия фиолетовый цвет маскируется желтым. Предложите любые способы качественного определения калия и натрия при их совместном присутствии.

3-33. Почему в спектрах наблюдается быстрое сближение отдельных линий при подходе к границе серии спектральных линий?

3-34. Диаметр ионов, получающихся в результате отщепления валентных электронов от атомов, лежит в пределах 0,02—0,35 нм. Диаметр протона, образующегося при отрыве электрона от атома водорода, равен 0,000001 нм. К каким характерным свойствам водорода приводит столь малый диаметр его атомного ядра?

3-35. От какой частицы труднее оторвать электрон — от атома водорода или молекулы водорода?

3-36. Ионы $Li^+$ и $H^-$ имеют одинаковое число электронов. Какой ион больше?

3-37. Постройте график изменения первых энергий ионизации атомов элементов II группы (главная и побочная подгруппы). Обсудите характер изменения энергий ионизации.

3-38. Первые энергии ионизации атомов

$$Э - e^- = Э^+$$

элементов главных подгрупп I, VII и VIII групп следующие:

| | эВ | кДж/моль | | эВ | кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|
| Ne | 21,559 | 2080,0 | Br | 11,84 | 1142,3 |
| F | 17,418 | 1680,4 | I | 10,44 | 1007,3 |
| Ar | 15,755 | 1520,0 | Li | 5,39 | 520,0 |
| Kr | 13,996 | 1350,3 | Na | 5,138 | 495,7 |
| H | 13,595 | 1311,6 | K | 4,339 | 418,6 |
| Cl | 13,01 | 1255,2 | Rb | 4,176 | 402,9 |
| Xe | 12,127 | 1170,0 | Cs | 3,893 | 375,6 |

Выведите соотношение, связывающее выражения энергии в эВ и кДж/моль. Как изменяются энергии ионизации атомов элементов при переходе вниз по группе и вдоль по периоду? Определите направление реакций, проходящих в газовой фазе и вычислите их тепловой эффект:

1) $H + Li^+ = H^+ + Li$
2) $Li^+ + F = F^+ + Li$
3) $F + Cl^- = F^- + Cl$
4) $Cl + Br^- = Cl^- + Br$
5) $F^+ + Ne = Ne^+ + F$
6) $F^+ + Ar = Ar^+ + F$
7) $Cl^+ + Xe = Cl + Xe^+$

Сформулируйте правило возможности обмена электронами между атомами и ионами.

3-39. Первые энергии ионизации атомов водорода и фтора составляют

$$H\,(г) - e^- = H^+\,(г); \qquad \Delta H_1 = 1311{,}6 \text{ кДж}$$
$$F\,(г) - e^- = F^+\,(г); \qquad \Delta H_2 = 1680{,}4 \text{ кДж}$$

Перепишем второе уравнение в противоположном направлении и просуммируем с первым:

$$H\,(г) + F^+\,(г) = H^+\,(г) + F\,(г);$$
$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = 1311{,}6 - 1680{,}4 = -368{,}8 \text{ кДж}$$

Отрицательное значение $\Delta H$ свидетельствует о выделении теплоты ($-\Delta H = +Q$) и возможности протекания процесса.

Сформулируйте правило расчета теплового эффекта $Q$ (и $\Delta H$ реакции) подобных процессов. Определите, возможен ли процесс:

$$F\,(г) + Cs^+\,(г) = F^+\,(г) + Cs\,(г)$$

3-40. Первые энергии ионизации атомов элементов 2 периода таковы (в эВ): Ne 21,56, F 17,42, N 14,53, O 13,62, C 11,26, Be 9,23, B 8,30, Li 5,39. Проанализируйте данные и сформулируйте соответствующие выводы. Можно ли на основании этих данных показать проявление принципа Паули?

3-41. Ниже приведены значения сродства к электрону

$$Э + e^- = Э^-$$

атомов некоторых элементов:

| | эВ | кДж/моль | | эВ | кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|
| Be | +2,5 | +241,2 | H | —0,75 | —72,4 |
| Ne | +0,30 | +28,9 | C | —1,27 | —122,5 |
| He | +0,22 | +21,2 | O | —1,47 | —141,8 |
| N | 0 | 0 | I | —3,06 | —295,2 |
| B | —0,24 | —23,2 | F | —3,34 | —322,2 |
| Na | —0,55 | —53,1 | Br | —3,36 | —324,2 |
| Li | —0,62 | —59,8 | Cl | —3,61 | —348,3 |

Как изменяется сродство к электрону при переходе элементов вниз по подгруппе и вдоль по периоду? Учитывая, что запись

$$H + e^- = H^-; \qquad \Delta H = -0{,}75 \text{ эВ}$$

означает, что в процессе присоединения электрона теплота выделяется ($\Delta H < 0$), рассчитайте $\Delta H$ реакции (или ее тепловой эффект):

$$H^-(г) + F(г) = F^-(г) + H(г)$$

Возможна ли эта реакция?

3-42. Воспользовавшись данными предыдущих задач, найдите среди приведенных примеров атомы, обладающие наиболее сильными и слабыми окислительными и восстановительными свойствами.

3-43. Атомы цезия и золота на внешнем энергетическом уровне содержат по одному электрону. Первая энергия ионизации цезия (№ 55) 3,89 эВ, а золота (№ 79) намного больше — 9,22 эВ. Объясните причину этого факта.

3-44. Перечислите основные различия свойств свободных атомов *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов.

## § 4. МОЛЕКУЛА

4-1. Приведите как можно больше доказательств существования молекул.

4-2. Имеется 22,4 л азота при нормальных условиях. Объем газа делится на 10 частей, каждая часть делится на 10 частей и т. д. Сколько раз можно повторять операцию десятикратного уменьшения объема при условии сохранения каждой частью газа первоначальных свойств (химических, физических)?

4-3. Молекула — наименьшая частица вещества, сохраняющая свойства всего вещества в целом. Какие из приведенных ниже свойств веществ можно использовать для подтверждения этой формулировки: плотность, энергия связи, электрический момент диполя, масса, твердость, угол между связями, энтальпия образования из атомов, энтропия, растворимость, вкус, цвет, межъядерные расстояния, скорость движения, размер, кинетическая энергия, температура, давление, магнитный момент. Если Вы считаете, что предложенное выше определение молекулы неточно или неправильно, дайте свое собственное определение.

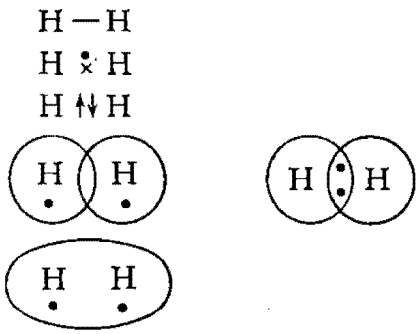
4-4. Можно ли говорить, что инертные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe) состоят из молекул?

4-5. Силы кулоновского притяжения ионов $H^+$ и $Cl^-$ и $H^-$ и $Cl^+$ на одном и том же расстоянии одинаковы, однако структура $H^+Cl^-$ более устойчива, чем $H^-Cl^+$. Из каких данных это следует?

4-6. Как можно объяснить, что атомы, не имеющие противоположных зарядов, могут прочно соединяться?

4-7. Объясните тот факт, что, несмотря на взаимное отталкивание электронных орбиталей (как несущих одинаковые заряды), они все же притягиваются и образуют химические связи.

4-8. Ниже приведено несколько моделей молекул водорода:




Что описывают эти модели? Каковы их преимущества и недостатки?

4-9. Изучая типы соединений элементов с кислородом и водородом, Д. И. Менделеев пришел к выводу, что сумма максимальных значений валентностей элемента по водороду и по кислороду для многих элементов равняется восьми. Объясните физический смысл этого явления.

4-10. В соединениях с лантаноидами в образовании химической связи участвуют их наружные, *s*-, *d*- и *f*-электроны. Почему не могут участвовать все *s*-, *d*- и *f*-электроны? (В этом случае элементы были бы максимум 3+14=17 валентными).

4-11. Определите валентное состояние и степень окисления кислорода в следующих соединениях: $Na_2O$, $Na_2O_2$, $CaO$, $BaO_2$, $K_2O$, $CsO_2$, $MnO_2$. Каков был бы заряд иона кислорода при ионном строении этих веществ?

4-12. Представьте себе, что существует восьмиатомная молекула, в которой каждый атом связан с тремя другими равными по длине связями. Предложите наиболее устойчивую конфигурацию такой молекулы.

4-13. Из шести спичек сложите четыре равносторонних треугольника, длина сторон которых равна длине спички. Как называется полученная фигура? Какие молекулы и ионы имеют конфигурацию этой фигуры?

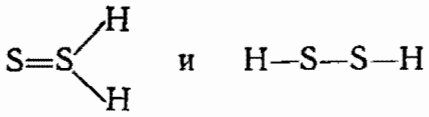
4-14. Приведите необходимые признаки тетраэдра, как одной из распространенных структур в химии.

4-15. Какую структурную формулу Вы предложите соединению HCNS: H—C≡N=S, H—S—C≡N, H—N=C=S или другую?

4-16. Структурные формулы кислот HOCl, $HClO_2$, $HClO_3$ и $HClO_4$ можно представить так: H—O—Cl, H—O—O—Cl, H—O—O—OCl и H—O—O—O—O—Cl.

Какие имеются данные против подобных цепочечных структур?

4-17. Для молекулы дисеродиводорода $H_2S_2$ можно записать две формулы:



Какой формуле Вы отдадите предпочтение?

4-18. Ниже приведены свойства двух изомеров $C_2H_6O$:

| | | |
|---|---|---|
| $t_{пл}$, °C | —114 | —141 |
| $t_{кип}$, °C | 78,3 | —24,8 |
| Электрический момент диполя, Кл·м | $5{,}61 \cdot 10^{-30}$ | $4{,}31 \cdot 10^{-30}$ |
| Растворимость в воде | неограниченная | ограниченная |
| Взаимодействие с металлическим натрием | 1 моль Na выделяет 11,2 л $H_2$ | не реагирует |

Предложите их формулы.

4-19. Ниже приведены примеры формул первичного, вторичного и третичного спиртов:

$$CH_3—CH_2—OH$$
$$CH_3—CH(OH)—CH_3$$
$$CH_3—C(OH)CH_2—CH_3$$

Сформулируйте определения понятий первичных, вторичных и третичных спиртов. Воспользовавшись примерами первичных, вторичных и третичных спиртов, приведите примеры первичных, вторичных и третичных аминов. Дайте определения понятий этих аминов.

4-20. Как объяснить, почему при обычных условиях атом хлора в свободном состоянии не существует, а ион $Cl^-$ существует (в водном растворе).

4-21. Почему соединение $SF_6$ существует, а $SH_6$ — нет, $TiCl_4$ — существует, а $TiH_4$ — нет? Приведите другие аналогичные примеры. В чем заключается главная причина этих фактов?

4-22. Объясните почему молекула $C(OH)_4$ (или $H_4CO_4$) не существует, хотя четырехвалентное состояние углерода самое устойчивое, а связь С—ОН очень распространена и энергетически выгодна.

4-23. Какая структура более предпочтительна для молекулы SCO: S=C=O или C=S=O?

4-24. Могут ли существовать молекулы с ионной связью в газообразном состоянии?

4-25. В чем причина того, что аллотропные модификации у галогенов не известны?

4-26. Какая формула оксида урана $U_3O_8$ более правильна: $UO_2 \cdot 2UO_3$ или $U_2O_5 \cdot UO_3$?

4-27. Вещество с эмпирической формулой $H_2PO_3$ диамагнитно. Укажите истинную формулу этого вещества.

4-28. В молекуле $O_2$ имеется два неспаренных электрона. Почему не образуется молекула $O_4$?

4-29. В сильно сжатом или сжиженном кислороде обнаружены молекулы $(O_2)_2$. Какие силы ответственны за образование этих молекул?

4-30. Как объяснить тот факт, что производные этилена $C_2H_4$ имеют геометрические изомеры, тогда как производные этана $C_2H_6$ их не имеют?

4-31. Электрические моменты диполей* молекул галогеноводородов имеют следующие значения (в Кл·м):

| | | | |
|---|---|---|---|
| HF | $6{,}38 \cdot 10^{-30}$ | HBr | $2{,}67 \cdot 10^{-30}$ |
| HCl | $3{,}61 \cdot 10^{-30}$ | HI | $1{,}40 \cdot 10^{-30}$ |

Почему электрические моменты диполей этих молекул при переходе элементов вниз по подгруппе уменьшаются (хотя расстояния между ядрами атомов в молекулах возрастают)?

4-32. Изомеры $C_2H_2Cl_2$ имеет следующие электрические моменты диполей: 0, $4{,}01 \cdot 10^{-30}$ и $6{,}34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Укажите формулы этих изомеров.

4-33. Электрический момент диполя $CH_2ClCH_2Cl$ при 298 К равен $3{,}67 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. При повышении температуры он возрастает и при 550 К составляет $5{,}01 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Какова причина его увеличения с повышением температуры?

4-34. Электрические моменты диполя изомеров трихлорбензола равны 0, $4{,}21 \cdot 10^{-30}$ и $7{,}78 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Укажите эти изомеры.

4-35. Почему молекула $CO_2$ неполярна, а $COCl_2$ — полярна?

4-36. Электрические моменты диполя молекул $CO_2$ и $CS_2$ равны нулю. Почему момент молекулы COS довольно высок $(6{,}61 \cdot 10^{-30}$ Кл·м)?

4-37. Электрический момент диполя молекулы $H_2O$ равен $6{,}21 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, а молекулы $CO_2$ — нулю. Объясните такое различие. Нарисуйте модели молекул, указав векторами электрические моменты диполя (принято направление от отрицательного заряда к положительному).

4-38. Предскажите характер изменения электрических моментов диполя в рядах соединений

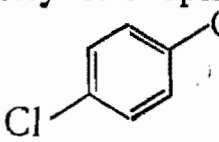
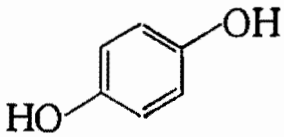
$$CH_3Cl—CH_2Cl_2—CHCl_3 \quad \text{и} \quad SiH_3Cl—SiH_2Cl_2—SiHCl_3$$

4-39. Молекула $NF_3$ имеет меньший электрический момент диполя, чем молекула $NH_3$ (соответственно $0{,}70 \cdot 10^{-30}$ и $4{,}88 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Чем объясняется такое различие в значениях моментов этих молекул.

---

* В молекуле, состоящей из двух различных атомов, положительный и отрицательный заряды не уравновешены в одной точке. Такая молекула полярна, и мерой ее полярности является электрический момент диполя. Электрический момент диполя есть векторная величина, направленная от отрицательного заряда к положительному и равная произведению заряда на расстояние между центрами зарядов. Согласно СИ единица электрического момента диполя Кл·м, равна моменту диполя, заряды которого по 1 Кл расположены на расстоянии 1 м. Раньше электрический момент диполя измерялся в дебаях ($1\ D = 3{,}34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м).

4-40. Может ли молекула, состоящая из двух одинаковых атомов, быть полярной? Может ли молекула, состоящая из разных атомов, быть неполярной?

4-41. Почему электрический момент диполя молекулы дихлорбензола  равен нулю, а молекулы дигидроксибензола (гидрохинона)  $5{,}48 \cdot 10^{-30}$ Кл·м?

4-42. Для разрыва H—H связи в молекуле водорода требуется 435 кДж/моль. Рассчитайте длину волны света*, достаточную для диссоциации молекулы водорода на атомы. В какой области спектра лежат эти длины волн?

4-43. Молекулы иодида натрия (газообразное состояние) распадаются (фотодиссоциируют) на иод и натрий под действием излучения с $\lambda = 3{,}240 \cdot 10^2$ нм. Вычислите энергию связи в молекуле NaI.

4-44. Цепная реакция

$$H_2\,(г) + Cl_2\,(г) = 2HCl\,(г)$$

начинается с разрыва связей в молекуле хлора:

$$Cl_2\,(г) = 2Cl\,(г); \qquad \Delta H = 243 \text{ кДж}$$

Вычислите максимальную длину волны света, под действием которого происходит разрыв связи Cl—Cl.

4-45. Ниже приведены энергии связи (в кДж/моль) в молекулах водорода, галогенов и галогеноводородов:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | 432,07 | HF | 566,28 |
| $F_2$ | 154,81 | HCl | 427,77 |
| $Cl_2$ | 239,22 | HBr | 362,50 |
| $Br_2$ | 190,10 | HI | 294,64 |
| $I_2$ | 148,82 | | |

---

* Энергия химической связи может быть определена по спектру молекулы. Электронные молекулярные спектры состоят из ряда линий, расстояния между которыми уменьшаются в области больших частот или высоких энергий света. Линии спектра сливаются при некоторой определенной частоте — частоте, при которой энергия перестает квантоваться и начинается диссоциация молекул на атомы. По положению границы между линейным спектром и сплошным можно определить минимальное количество энергии, необходимое для разрыва связи, т. е. саму энергию связи. Приравняем энергию связи энергии излучения, при которой появляется сплошной спектр:

$$\Delta H_{св} = N_A h\nu = \frac{N_A hc}{\lambda}$$

где $N_A$ — постоянная Авогадро, $6{,}022 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$; $h$ — постоянная Планка, $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; $\nu$ — частота колебаний, с$^{-1}$; $\lambda$ — длина волны, м; $c$ — скорость света, $2{,}998 \cdot 10^8$ м/с; откуда

$$\lambda = \frac{N_A hc}{\Delta H_{св}} = \frac{6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot 6{,}626 \cdot 10^{-34} \cdot 2{,}998 \cdot 10^8}{\Delta H_{св}} = \frac{1{,}1963 \cdot 10^{-1}}{\Delta H_{св}} \text{ [м]}$$

Рассчитайте длины волн света и отвечающие им частоты. Укажите участки спектров света, вызывающего диссоциацию этих молекул. Диссоциация какой молекулы обнаруживается человеческим глазом? Проанализируйте значения энергий связи в молекулах галогенов.

4-46. Молекулы кислорода диссоциируют на атомы при облучении ультрафиолетовым светом с длиной волны $2{,}4 \cdot 10^2$ нм. Вычислите энергию связи в молекуле кислорода.

4-47. Энергия связи в $C_2$ равна 602 кДж/моль, а в $O_2$ составляет 494 кДж/моль. Почему молекула $C_2$ не существует в атмосфере Земли, хотя она прочнее?

4-48. Почему некоторые химические связи с участием фосфора прочнее химических связей с участием азота?

4-49. Межъядерное расстояние C—H в $CH_4$ равно 0,1093 нм, а расстояние C—D в $CD_4$ равно 0,1089 нм. Почему расстояние C—D меньше?

4-50. В ионах $N_3^-$ и $NCO^-$ все межъядерные расстояния N—N, N—C и C—O одинаковы и равны 0,116 нм. Приведите кажущиеся Вам разумными объяснения.

4-51. Парамагнетизм газообразного $NO_2$ сильно уменьшается с понижением температуры при одновременном ослаблении окраски. Объясните это явление.

4-52. Приведите возможные доказательства тому, когда вещество типа $ЭO_2$ является пероксидом, а когда диоксидом.

4-53. У молекулы $NF_3$ связи более полярны, чем у $NCl_3$. Каковы продукты взаимодействия $NF_3$ и $NCl_3$ с водой?

4-54. Объясните причины различий свойств молекул, содержащих обычный водород и дейтерий.

4-55. Объясните, почему соли обычно прочнее соответствующих кислот, например $H_2CO_3$ и $Na_2CO_3$, $HNO_2$ и $KNO_2$.

4-56. На основании реакций

$$2NF_3 + 3H_2O = 6HF + N_2O_3$$
$$NCl_3 + 3H_2O = 3HOCl + NH_3$$

укажите, у которого из соединений, $NF_3$ или $NCl_3$ связи более полярны?

4-57. Как объяснить, что термическая устойчивость молекулы HD больше, чем $H_2$ и $D_2$?

4-58. При гидролизе сернистых соединений азота образуются аммиак и кислородные кислоты серы, а при гидролизе сульфидов фосфора наряду с кислородными кислотами фосфора образуется сероводород. О чем это говорит? Какие можно сделать выводы о распределении электронных плотностей у N и P?

4-59. Объясните, почему при взаимодействии $NO_2$ с водой не образуется кислота, атом азота в которой имеет то же валентное состояние, что и в $NO_2$, а образуется смесь азотистой и азотной кислот.

4-60. На основании реакций гидролиза соединений азота сделайте вывод о характере химических связей в них:

$$Li_3N + 3H_2O = 3LiOH + NH_3$$
$$NCl_3 + 3H_2O = 3HClO + NH_3$$

Напишите уравнения реакций гидролиза $Mg_3N_2$, AlN, $Si_3N_4$, $P_3N_5$, $S_4N_4$.

4-61. Напишите уравнение реакции гидролиза IBr, считая, что иод в этом соединении является электроположительной составной частью.

4-62. Хлорид цинка гидролизуется по уравнению

$$ZnCl_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2HCl$$

Напишите по аналогии уравнение реакции взаимодействия диметилцинка $Zn(CH_3)_2$ с водой. Укажите главные отличия этих двух реакций.

4-63. Приведите примеры взаимодействия неорганических кислот с образованием солей. Каковы причины такого типа взаимодействия?

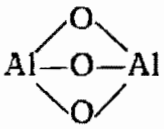
## § 5. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

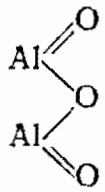
5-1. Приведите доказательства или же общие указания на то, что большинство химических связей осуществляется парами электронов. Какие Вы знаете исключения?

5-2. Д. И. Менделеев в «Основах химии» писал, что элементы способны соединяться с тем большим количеством кислорода, чем менее могут удержать водорода. Приведите примеры соединений и найдите объяснения этому явлению.

5-3. Формулу оксида алюминия в газообразном состоянии можно изобразить различными способами, например:

O=Al—O—Al=O

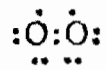



Какой формуле следует отдать предпочтение и почему? Приведите экспериментальные и теоретические доказательства реальности той или иной структуры?

5-4. У молекулы HD обнаружен небольшой дипольный момент ($3 \cdot 10^{-33}$ Кл·м). Укажите его направление.

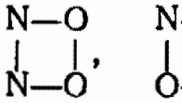
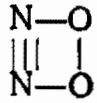
5-5. Предполагают, что в молекуле кислорода двойная связь O=O отсутствует, связь осуществляется парой электронов по одному от каждого атома:



Изобразите методом валентных связей модели молекулы кисло-

рода с двойной и одинарной связями. Обсудите недостатки и преимущества каждой модели.

5-6. Оксид азота NO способен давать неустойчивый димер $(NO)_2$. Какая из структур более вероятна

$O{=}N{-}N{=}O$, $O{=}N{\equiv}N{=}O$, , или  ?

5-7. На рис. 5-1 качественно отображено расположение энергетических уровней *s*- и *p*-атомных орбиталей. Покажите расположение гибридизованных *sp*-, $sp^2$-, $sp^3$-орбиталей.

5-8. Как Вы считаете, какая из двух задач сформулирована научно и методически более правильно:

а) в молекуле $CH_4$ валентные орбитали атома углерода находятся в состоянии $sp^3$-гибридизации. Каковы углы между связями?

б) в молекуле $CH_4$ углы между связями равны по 109,5°. Каково состояние гибридизации валентных орбиталей атома углерода?

5-9. В молекуле $P_4$ атомы фосфора расположены в вершинах правильного тетраэдра. Каково состояние гибридизации орбиталей фосфора?

5-10. Чем объясняется близость значений углов между связями в молекулах $CH_4$, $NH_3$ и $H_2O$ (угол, близкий к тетраэдрическому).

5-11. Укажите, какие из приведенных ниже признаков являются необходимыми для тетраэдра: а) четыре грани; б) каждая грань представляет собой правильный треугольник; в) площади граней равны; г) расстояния между вершинами равны; д) расстояния от центра до вершин равны. Какие признаки следует указывать при описании тетраэдрических молекул?

5-12. Углы между связями в молекулах газообразных гидридов элементов VI группы равны: в $H_2O$ 105°, в $H_2S$ 92°, в $H_2Se$ 91°, в $H_2Te$ 89°. Объясните числовые значения углов между связями и причины их изменения при переходе вниз по подгруппе элементов.

5-13. В молекулах $CH_4$, $NH_3$ и $H_2O$ валентные орбитали атомов C, N и O находятся в состоянии $sp^3$-гибридизации, однако углы между связями не равны: в $CH_4$ 109°, в $NH_3$ 107° и в $H_2O$ 105°. Как это объяснить?

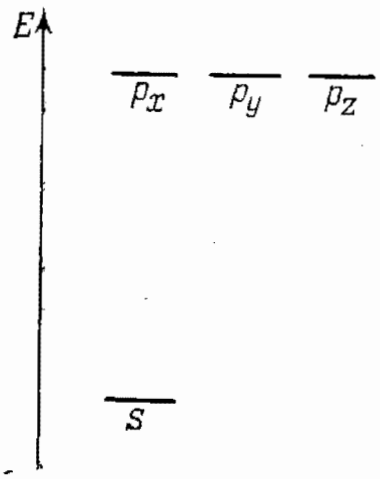


РИС. 5-1

5-14. Укажите общие признаки, присущие молекулам и ионам $CH_4$, $NH_3$, $H_2O$, $NH_4^+$, $H_3O^+$.

5-15. Каковы состояния гибридизации орбиталей центральных атомов в молекулах $NH_3$ и $BF_3$, если известно, что первая молекула имеет форму пирамиды с примерно тетраэдрическим углом у атома азота, а вторая молекула — плоская с углом между связями 120°.

5-16. Почему углы между связями в молекулах $CH_4$ и $SiH_4$ одинаковы, а у молекул $H_2O$ и $H_2S$ различны?

5-17. Углы между связями у гидридов элементов V группы изменяются в следующей последовательности: в $NH_3$ 107,3°, в $PH_3$ 93,3°, в $AsH_3$ 91,8°, в $SbH_3$ 91,3°. Как объяснить резкое различие значений углов у молекул $NH_3$ и $PH_3$? Чем объясняется уменьшение углов при переходе вниз по подгруппе элементов?

5-18. Ниже указаны углы между связями и состояния гибридизации орбиталей центрального атома в молекулах некоторых соединений с водородом элементов 2 и 3 периода:

| | 2 период | | | 3 период | |
|---|---|---|---|---|---|
| | угол, град | гибридизация | | угол, град | гибридизация |
| $CH_4$ | 109,5 | $sp^3$ | $SiH_4$ | 109,5 | $sp^3$ |
| $NH_3$ | 107,3 | $sp^3$ | $PH_3$ | 93,3 | нет |
| $H_2O$ | 104,5 | $sp^3$ | $H_2S$ | 92,3 | нет |

Предскажите состояние гибридизации валентных орбиталей атомов фтора и хлора в молекулах HF и HCl.

5-19. Нарисуйте модели молекулы HF в предположении, что валентные орбитали атома фтора находятся в негибридизованном состоянии и в состояниях *sp*-, $sp^2$-, $sp^3$-гибридизации. Обсудите эти модели и выберите наиболее, на Ваш взгляд, предпочтительную.

5-20. Сравните характеристики молекулы воды и иона $H_2O^+$:

| | $\angle$ HOH, град | $l_{O-H}$, нм |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 105 | 0,0957 |
| $H_2O^+$ | 111 | 0,0999 |

Объясните, почему отрыв электрона приводит к некоторым изменениям в строении молекулы воды.

5-21. Молекула хлорида бора $BCl_3$ имеет плоскую структуру, а хлорида азота $NCl_3$ — пирамидальную. Чем объясняется такое различие?

5-22. Молекула $TiF_4$ имеет тетраэдрическую структуру. Предскажите тип гибридизации валентных орбиталей титана.

5-23. Углы между связями в молекулах гидридов и фторидов азота и кислорода равны: в $NH_3$ 107°, в $H_2O$ 104,5°, в $NF_3$ 102°, в $F_2O$ 101,5°. Почему углы между связями в молекулах фторидов меньше, чем у гидридов?

5-24. Какова гибридизация валентных орбиталей в ионе $I_3^-$, если он линеен?

5-25. Молекула $HN_3$ линейна. Каково состояние гибридизации орбиталей атома азота в этой молекуле? Какова конфигурация молекулы азида аммония $(NH_4)N_3$?

5-26. Молекула NO содержит неспаренный электрон. Объясните, почему две молекулы NO не образуют прочного соединения?

5-27. Объясните, почему не существует молекула $ClH_3$, хотя энергия связи Cl—H велика, а состояние $Cl^{3+}$ устойчиво?

5-28. Каковы причины того, что молекула $BeF_2$ линейна, а молекула $MgF_2$ нелинейна?

5-29. Укажите существенные признаки сходства и различия в строении молекул $N_2$, CO и BF.

5-30. Молекула $NH_3$ имеет форму пирамиды, молекула $BH_3$ плоская. При взаимодействии этих молекул образуется молекула $H_3NBF_3$. Предскажите структуру этой молекулы.

5-31. На основании чего можно сделать выбор между плоскостной и пирамидальной структурами для молекул $BF_3$ и $NF_3$?

5-32. Молекулы $NH_3$ и $NF_3$ имеют одинаковые геометрические конфигурации. Однако их дипольные моменты сильно различаются: $5{,}01 \cdot 10^{-30}$ Кл·м для $NH_3$ и $0{,}67 \cdot 10^{-30}$ Кл·м для $NF_3$. Приведите возможные объяснения этого факта.

5-33. Почему молекула $CO_2$ линейна, а молекула $SiO_2$ имеет тетраэдрическую конфигурацию?

5-34. Молекула $NF_3$ представляет собой тригональную пирамиду с атомом азота в вершине, угол F—N—F = 103°. Каково состояние гибридизации орбиталей атома азота?

Фторид азота — очень устойчивое соединение. Несмотря на то что $NH_3$ также довольно устойчивое вещество, $NH_2F$ и $NHF_2$ чрезвычайно взрывчаты. В отличие от $NF_3$ остальные галогениды азота $NCl_3$, $NBr_3$ и $NI_3$ чрезвычайно взрывчаты. Объясните причины различной устойчивости галогенидов азота.

5-35. Ниже приведены сведения о строении молекул галогенидов главной подгруппы II группы элементов $MГ_2$ (л — линейная, у — угол между связями не равен 180°):

| | F | Cl | Br | I |
|---|---|---|---|---|
| $BeГ_2$ | л | л | л | л |
| $MgГ_2$ | у | л | л | л |
| $CaГ_2$ | у | л | л | л |
| $SrГ_2$ | у | у | л | л |
| $BaГ_2$ | у | у | у | у |

Проанализируйте приведенные данные и сделайте соответствующие выводы.

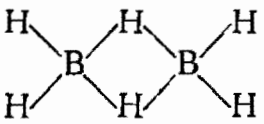
5-36. Объясните, почему молекула $CO_2$ не имеет электрического момента диполя, хотя связь C—O характеризуется высоким моментом диполя ($3{,}7 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). Объясните также, почему электрический момент диполя молекулы CO почти равен нулю.

5-37. Выберите необходимые признаки геометрической конфигурации молекулы $CH_4$: а) все углы H—C—H равны; б) все межъядерные расстояния C—H равны; в) все расстояния между ядрами атомов водорода равны.

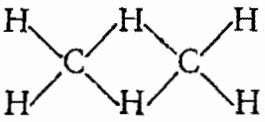
5-38. Молекулы $CГ_4$ имеют форму тетраэдра, $COГ_2$ и $CSГ_2$ — треугольника, а $CO_2$, COS, $CS_2$ — линейные молекулы. Каково

гибридное состояние валентных орбиталей атома углерода в этих молекулах?

5-39. В молекуле $B_2H_6$ связь между атомами бора осуществляется через атомы водорода:



Почему такая связь невозможна в молекуле $C_2H_6$



?

5-40. Приведите как можно больше фактов, указывающих на равноценность всех связей в молекуле метана.

5-41. Молекула $N_2H_4$ имеет межъядерные расстояния N—N 0,147 нм, N—H 0,104 нм и угол между связями $\angle HNN = 108°$. Каково состояние гибридизации орбиталей атома азота?

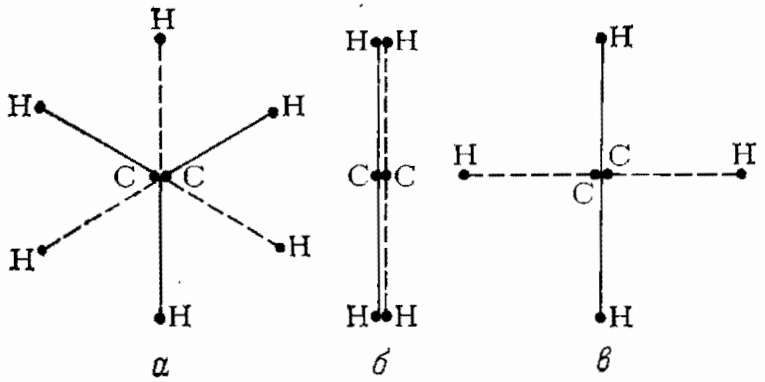
5-42. Ниже приведены значения углов между связями, энергии связей и межъядерные расстояния в молекулах этана, этилена и ацетилена:

| | $\angle$ HCC, град | $\Delta H_{C-C}$ кДж/моль | $l_{C-C}$, нм |
|---|---|---|---|
| $C_2H_6$ | 109,5 | 327 | 0,154 |
| $C_2H_4$ | 120 | 586 | 0,134 |
| $C_2H_2$ | 180 | 808 | 0,120 |

Предскажите состояние гибридизации валентных орбиталей атомов углерода и тип связи между атомами углерода. Нарисуйте модели молекул этих соединений.

5-43. Объясните, почему в молекуле этана $C_2H_6$ атомы водорода одной метильной группы расположены над промежутками между атомами водорода другой метильной группы (рис. 5-2, *а*) а в молекуле этилена $C_2H_4$ (рис. 5-2, *б*) атомы водорода одной группы $CH_2$ расположены точно над атомами водорода другой. Почему структура с расположением атомов, изображенном на рис. 5-2, *в* неизвестна?

5-44. В молекуле этилена орбитали атомов углерода находятся в состоянии $sp^2$-гибридизации. Угол между связями H—C—C равен 121,5°, а не 120°. Объясните причину такого отличия.



*а* *б* *в*

5-45. Как объяснить, что в молекулах этилена и 1,1-дифторэтилена



угол H—C—H (~117°) больше угла F—C—F (~110°).

5-46. Длины связей C—C и C—H в молекулах этана, этилена и ацетилена имеют следующие значения (в нм):

| | C—C | C—H |
|---|---|---|
| $C_2H_6$ | 0,154 | 0,110 |
| $C_2H_4$ | 0,134 | 0,109 |
| $C_2H_2$ | 0,120 | 0,106 |

Сформулируйте вопросы, вытекающие из этих данных, и ответьте на них.

5-47. Объясните, почему уменьшение межъядерных расстояний в связях C—C, C=C и C≡C приводит к одновременному уменьшению связи C—H?

5-48. Известно, что связь C≡C прочнее связи C=C, а связь H—H прочнее связи C—H. Объясните, почему проходит реакция $CH{\equiv}CH + H_2 = CH_2{=}CH_2$.

5-49. Энергия барьера вращения вокруг связи C—C в этане составляет 12,6 кДж/моль. Нарисуйте модели молекул этана, отвечающие минимальному и максимальному энергическим состояниям.

5-50. Из трех изомеров $C_4H_8$ один имеет электрический момент диполя, равный $1{,}0 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Какова его структурная формула?

5-51. Приведите как можно больше доказательств равноценности всех связей C—C в молекуле бензола.

5-52. Искусственно получен линейный полимер углерода — карбин. Связи в карбине можно изобразить двумя способами:

$$[=C=C=C=C=C=]_n$$

или

$$[-C{\equiv}C-C{\equiv}C-C{\equiv}]_n$$

Какая модель более предпочтительна? Какие сведения нужны для ответа на вопрос?

5-53. Ядро атома бора (формально) можно получить, отняв протон от ядра атома углерода. Представьте себе, что от ядер каждого атома углерода в молекуле этилена $C_2H_4$ отрывается по протону, которые остаются в молекуле. В результате образуется молекула $B_2H_6$

$$C_2H_4 \longrightarrow B_2H_6$$

Опишите все изменения, которые происходят между связями двух центральных атомов.

5-54. Структуру карбина можно изобразить двумя способами: только с двойными связями или с чередующимися одинарными и тройными связями. Определите, какая модель энергетически более выгодна, если энергии связи атомов углерода равны: в этане C—C 326 кДж/моль, в этилене C=C 586 кДж/моль, в ацетилене C≡C 808 кДж/моль. Предскажите свойства, которыми должен обладать карбин, соответствующий обеим моделям.

## § 6. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

6-1. Приведите факты, указывающие на существование молекулярных орбиталей.

6-2. Укажите различия между атомной и молекулярной орбиталями.

6-3. Ниже приведены свойства двухатомных молекул и молекулярных ионов элементов первого периода:

| | $\Delta H_{св}$ кДж/моль | $l$, нм | Магнитные свойства молекулы или иона |
|---|---|---|---|
| $(H_2^{2+})$ | — | — | — |
| $H_2^+$ | 260 | 0,106 | парамагнитный |
| $H_2$ | 432 | 0,074 | диамагнитная |
| $H^-_2$ | 17 | ? | парамагнитный |
| $(H_2^{2-})$ | — | — | — |
| $He_2^+$ | 250 | 0,108 | парамагнитный |
| $(He_2)$ | — | — | — |

Объясните причины проявления указанных свойств. Почему молекулярный ион $He_2^+$ существует, а молекула $He_2$ не существует? Какие две частицы имеют одинаковые молекулярные орбитали?

6-4. Некоторые свойства двухатомных молекул элементов второго периода:

| | $\Delta H_{св}$ кДж/моль | $l$, нм | Магнитные свойства |
|---|---|---|---|
| $Li_2$ | 107 | 0,267 | диамагнитная |
| $Be_2$ | 0(или 54) | $\infty$ (?) | — |
| $B_2$ | 274 | 0,159 | парамагнитная |
| $C_2$ | 603 | 0,124 | диамагнитная |
| $N_2$ | 942 | 0,110 | диамагнитная |
| $O_2$ | 494 | 0,121 | парамагнитная |
| $F_2$ | 155 | 0,142 | диамагнитная |
| $(Ne_2)$ | 0 | $\infty$ | — |

Нарисуйте энергетические диаграммы молекулярных орбиталей для этих соединений. Укажите число электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях. Объясните свойства молекул. Предскажите магнитные свойства положительно и отрицательно заряженных молекулярных ионов, а также, как изменяются энергия связи и межъядерное расстояние (увеличи-

ваются или уменьшаются) по сравнению с этими величинами у исходной молекулы.

6-5. Объясните, почему молекула $O_2$ парамагнитна.

6-6. Чем больше давление, тем слабее парамагнетизм кислорода. При высоких температурах парамагнетизм кислорода исчезает. Почему?

6-7. Вопрос о существовании молекулы $H_3$ до сих пор не решен, хотя ион $H_3^+$ обнаружен. Чем объяснить бо́льшую устойчивость иона $H_3^+$ по сравнению с молекулой?

6-8. Какова причина чрезвычайно большой энергии связи в молекуле $N_2$? Приведите примеры реакций с участием молекул $N_2$ и объясните, почему эти реакции протекают.

6-9. Назовите двухатомные молекулы элементов 1 и 2 периодов, у которых а) отрыв электрона приводит к усилению связи, б) прибавление электрона приводит к ослаблению связи. Объясните причины этих явлений. Постройте энергетические диаграммы молекулярных орбиталей ионов и молекул. Предскажите их магнитные свойства.

6-10. Почему отрыв одного электрона от молекулы $F_2$ приводит к усилению связи между атомами, а отрыв электрона от молекулы $N_2$ — к ослаблению связи?

6-11. В рядах следующих молекул и ионов выберите ту частицу, у которой наибольшая энергия связи:

1) $H_2^+—H_2—H_2^-$
2) $He_2^+—He_2—He_2^-$
3) $Li_2^+—Li_2—Li_2^-$
4) $Be_2^+—Be_2—Be_2^-$
5) $B_2^+—B_2—B_2^-$
6) $C_2^+—C_2—C_2^-$
7) $N_2^+—N_2—N_2^-$
8) $O_2^+—O_2—O_2^-$
9) $F_2^+—F_2—F_2^-$
10) $Ne_2^+—Ne—Ne_2^-$

6-12. Какими способами можно от атома или молекулы оторвать электрон? Как к атому или молекуле присоединить электрон? Напишите уравнения соответствующих процессов. Обсудите возможность их протекания с точки зрения термодинамики и кинетики.

6-13. Какие двухатомные молекулы, существующие при обычных температурах в газовой фазе, парамагнитны?

6-14. Объясните, почему при отрыве электрона от молекулы фтора наблюдается более значительное упрочнение связи, чем при отрыве электрона от молекулы кислорода, хотя из молекулы кислорода уходит один из двух разрыхляющих электронов, а из молекулы фтора — только один из четырех.

6-15. В молекулах кислорода и фтора число разрыхляющих электронов превышает число связывающих. При отрыве от молекулы разрыхляющего электрона связь между атомами упрочняется. Это, казалось бы, должно способствовать переходу молекулы в энергетически более выгодное состояние молекулярного иона:

$$O_2 = O_2^+ + e^-$$
$$F_2 = F_2^+ + e^-$$

Почему кислород и фтор существуют в виде молекул, а не в виде ионов?

6-16. Какая из реакций более предпочтительна для кислорода, какая — для азота:

$$Э_2 + h\nu = Э_2^+ + e^-$$
$$Э_2 + h\nu = 2Э$$

Какие данные необходимы для ответа?

6-17. Ниже приведены энергии диссоциации (в кДж/моль) двухатомных молекул водорода и элементов I и VII групп и их молекулярных ионов:

| | $Э_2^+$ | $Э_2$ | $Э_2^-$ |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | 255,7 | 432,1 | 14,6 |
| $F_2$ | 320,0 | 154,8 | 117,2 |
| $Cl_2$ | 387,9 | 239,2 | 120,1 |
| $Br_2$ | 316,3 | 190,1 | 82,4 |
| $I_2$ | 250,2 | 148,8 | 102,1 |
| $Li_2$ | 157,7 | 99,0 | — |
| $Na_2$ | 94,1 | 71,1 | — |
| $K_2$ | 87,9 | 53,6 | — |
| $Rb_2$ | 71,1 | 41,8 | — |
| $Cs_2$ | 46,0 | 38,0 | — |

Сравните изменения энергии диссоциации молекул и ионов по группам элементов. С каких молекулярных орбиталей (связывающих или разрыхляющих) отрывается электрон при образовании положительно заряженного иона? На какие орбитали входит электрон при образовании отрицательно заряженного иона? Укажите элементы, обладающие аномальными свойствами. Укажите другие особенности в поведении рассматриваемых частиц. Попытайтесь объяснить обнаруженные Вами закономерности и несоответствия.

6-18. Ниже приведены данные по энергиям связи, межъядерным расстояниям и магнитным свойствам двухатомных молекул элементов второго периода:

| | $\Delta H_{св}$, кДж/моль | $l$, нм | Магнитные свойства |
|---|---|---|---|
| $Li_2$ | 107 | 0,267 | диамагнитная |
| $Be_2$ | 0(или 54) | $\infty$ (?) | — |
| $B_2$ | 274 | 0,159 | парамагнитная |
| $C_2$ | 603 | 0,124 | диамагнитная |
| $N_2$ | 924 | 0,110 | диамагнитная |
| $O_2$ | 494 | 0,121 | парамагнитная |
| $F_2$ | 155 | 0,142 | диамагнитная |
| $Ne_2$ | 0 | $\infty$ | — |

Проанализируйте приведенные данные и сделайте как можно больше соответствующих выводов. Представьте данные графически в зависимости от положения элемента в периоде Периодической системы. Как на основании приведенных данных показать необходимость использования метода молекулярных орбиталей для описания этих молекул?

6-19. Согласно методу молекулярных орбиталей образование молекул $Be_2$, $Mg_2$, $Ca_2$, $Sr_2$ и $Ba_2$ невозможно из-за равенства числа связывающих и разрыхляющих электронов в таких молекулах. Тем не менее молекулы $Mg_2$ и $Ca_2$ обнаружены, а существование молекул $Be_2$, $Sr_2$ и $Ba_2$ ставится под сомнение. Нет убедительного объяснения этого явления. Дайте объяснение приведенным ниже значениям энергий диссоциации (в кДж/моль), предполагая, возможность двух различных значений энергии диссоциации $Be_2$:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Be_2$ | 0 (или 54) | $Sr_2$ | 0 |
| $Mg_2$ | 30 | $Ba_2$ | 0 |
| $Ca_2$ | 23 | | |

6-20. Перевод молекулы кислорода из нормального состояния с двумя неспаренными электронами (триплетное состояние) в состояние с двумя спаренными электронами (синглетное состояние) требуется значительных затрат энергии (97 кДж/моль). Несмотря на спаренные электроны, кислород в синглетном состоянии способен участвовать во многих реакциях, в которых обычный кислород не участвует, например, взаимодействовать с этиленом:

$$O_2\ (\text{синглетное состояние}) + C_2H_4 = \begin{matrix} O{-}O \\ | \quad | \\ H_2C{-}CH_2 \end{matrix}$$

Приведите возможные объяснения возможности протекания подобного вида реакций.

6-21. Сформулируйте правило построения энергетических диаграмм молекулярных орбиталей двухатомных молекул, состоящих из разных атомов.

6-22. Чем объяснить сходство физических свойств веществ очень различного химического характера, таких, как CO и $N_2$, $CO_2$ и $N_2O$?

6-23. Как предсказать, на какие частицы будут диссоциировать в газовой фазе следующие ионы: а) $NO^+$, б) $NO^-$, в) $NO_2^+$, г) $NO_2^-$, д) $NO_3^-$, е) $N_2O^+$, ж) $NH^+$, з) $NH_2^\oplus$, и) $NH_2^-$, к) $NH_3^+$, л) $NH_4^+$, м) $HN_3^+$, н) $NF^+$, о) $NF_2^+$, п) $NHD_2^\oplus$.

6-24. Постройте энергетические диаграммы молекулярных орбиталей NO, $NO^-$ и $NO^+$. Предскажите прочность связи молекулярных ионов и сравните ее с прочностью связи молекулы NO. Предскажите продукты диссоциации молекул и молекулярных ионов.

6-25. Ниже приведены энергии связи (в кДж/моль) атомов углерода и кремния с атомами водорода и галогенов:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| C — H | 413 | C — F | 461 | C — Cl | 334 |
| Si — H | 314 | Si — F | 565 | Si — Cl | 381 |

Сформулируйте вопрос о неожиданных свойствах связей. Попытайтесь на него ответить.

6-25. Объясните, почему отрыв одного электрона от молекулы CO приводит к ослаблению связи, а от молекулы NO — к ее упрочнению.

6-27. Почему молекула $CH_5$ не существует, а ион $CH_5^+$ существует?

6-28. Объясните, почему связь атомов галогенов с углеродом слабее, чем с кремнием. Какие методы (валентных связей, молекулярных орбиталей или др.) применимы для объяснения различия в прочности связей?

6-29. Иногда говорят, что электронные оболочки ионов и атомов могут деформироваться под действием других атомов, ионов или молекул. Как можно описать это явление, пользуясь представлением об энергетических уровнях?

6-30. Перечислите преимущества и недостатки методов валентных связей и молекулярных орбиталей.

## § 7. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

7-1. Перечислите типы связей (в порядке понижения их значимости), ответственных за образование связи между: а) двумя нейтральными частицами, б) нейтральной частицей и заряженной и в) двумя заряженными частицами.

7-2. Перечислите возможные причины, почему уравнение $pV=nRT$ только приближенно описывает поведение реальных газов.

7-3. Можно ли превратить идеальный газ в жидкость?

7-4. Объясните, почему объем газа, измеренный при температурах, близких к температуре кипения, всегда оказывается несколько меньше вычисленного.

7-5. Как известно, благородные газы действительно химически очень инертны. Вместе с тем их способность переходить в жидкое и кристаллическое состояние свидетельствует о взаимодействии между атомами. Учитывая, что при переходе вниз по подгруппе элементов температуры плавления и кипения повышаются, объясните природу взаимодействия атомов благородных газов в жидком и кристаллическом состояниях.

7-6. Почему устойчивость гидратов $Э \cdot 5{,}75H_2O$ повышается в ряду Ar—Kr—Xe?

7-7. Энергия связи в молекуле $Hg_2$ очень низка ($\approx 10$ кДж/моль). Каково соотношение чисел связывающих и разрыхляющих электронов в молекуле? За счет чего атомы образуют молекулу?

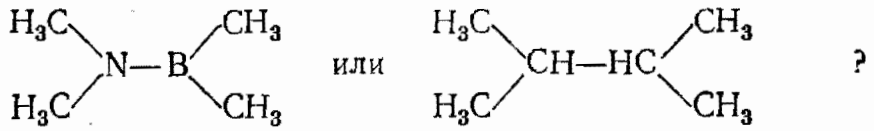
7-8. Почему среди неионных соединений соединения с бромом имеют более высокие температуры кипения по сравнению с неионными соединениями с хлором, в то время как для ионных соединений наблюдается противоположная зависимость. Проверьте это утверждение по справочным данным.

7-9. Проанализируйте справочные значения температуры кипения $CH_4$, $CH_3Cl$, $CH_2Cl_2$, $CHCl_3$ и $CCl_4$. Объясните Ваши выводы.

7-10. При разбавлении этанола водой наблюдается уменьшение объема и выделение теплоты. Какова причина этого явления? Попытайтесь охарактеризовать его химическими процессами.

7-11. Водородная связь — особый тип взаимодействия между молекулами — проявляется, когда полярная молекула, содержащая атом водорода, взаимодействует с атомами кислорода, азота или фтора. Энергия водородной связи 4—40 кДж/моль. Причина образования водородной связи состоит в том, что единственный электрон атома водорода участвует в связи с другим атомом и тем самым экранирование ядра атома водорода ослабляется, что дает возможность к взаимодействию протона с другими атомами. На основании сказанного выделите существенные признаки водородной связи и дайте определение понятия водородной связи.

7-12. Какое вещество имеет более высокие температуры кипения и плавления:




7-13. У какого соединения $C_2H_5OH$ или $C_2H_5SH$ выше температура кипения? Почему?

7-14. Расположите вещества в порядке повышения их температур кипения: $NH_3$, $PH_3$, $AsH_3$, $PbH_3$.

7-15. Почему водородная связь оказывает влияние на свойства $NH_3$, $H_2O$ и HF, но не оказывает заметного влияния на свойства $PH_3$, $H_2S$ и HCl?

7-16. Этанол кипит при 78 °С. Почему температура кипения этантиола $C_2H_5SH$ ниже (37 °С)?

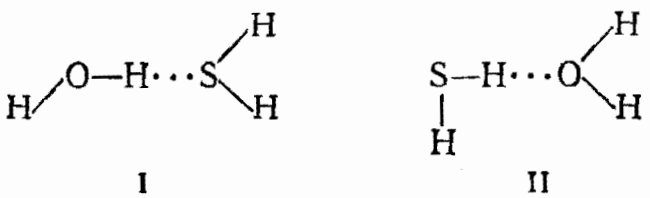
7-17. Молекулы воды и сероводорода могут связываться при помощи водородной связи. Нарисуйте модели возможных молекул $H_2O \cdot H_2S$.

7-18. Почему фтороводородная кислота слабее хлороводородной?

7-19. Расположите вещества в порядке повышения их температур кипения: $C_5H_{12}$, $C_4H_9NH_2$, $C_4H_9OH$, $C_4H_9SH$.

7-20. Почему анион $HCl_2^-$ не известен, а $HF_2^-$ — известен?

7-21. Молекулы сероводорода и воды могут образовать посредством водородной связи два типа молекул




I II

Какая из структур I или II более предпочтительна? Одинако-

вы или различны межъядерные расстояния S—H—O в этих молекулах?

7-22. Если через раствор фтороводородной кислоты пропустить 96 484 Кл электричества, то будет перенесено 2 моль ионов фтора. Почему?

7-23. Как объяснить чрезвычайно большую растворимость в воде хлороводорода и аммиака — веществ со столь различной химической природой (при обычных условиях в 1 объеме воды растворяется 450 объемов HCl и 700 объемов $NH_3$)?

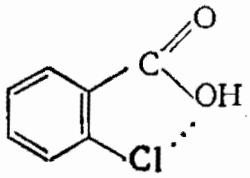
7-24. В чем состоит причина того, что $H_2O_2$ кипит при значительно более высокой температуре (150 °C) по сравнению с водой, хотя их температуры плавления близки (0 и —0,46 °C)?

7-25. Полярность связи в молекуле HF больше, чем в молекуле HCl. Тем не менее в воде HCl более сильная кислота. Почему?

7-26. Почему теплота испарения фтороводорода с уменьшением давления сильно возрастает?

7-27. Уксусная кислота растворяется в воде, бензоле, тетрахлориде углерода. Объясните причины ее растворения в веществах различной природы.

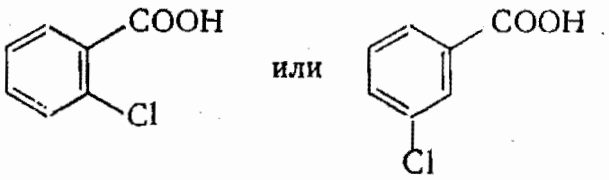
7-28. В молекулах *о*-изомера хлорбензойной кислоты



возникает внутримолекулярная водородная связь. К каким это должно привести последствиям? Сравните со свойствами других изомеров хлорбензойной кислоты.

7-29. Вязкость глицерина $CH_2(OH)CH(OH)CH_2(OH)$ в 75 раз больше вязкости этиленгликоля $CH_2(OH)CH_2(OH)$. Какова причина столь сильного различия в вязкости?

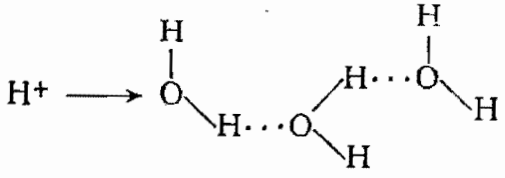
7-30. Какой из изомеров хлорбензойной кислоты



имеет более высокую температуру плавления и почему?

7-31. Предскажите характер структур (трехмерные, плоские, цепочечные), образуемых молекулами HF, $NH_3$ и $H_2O$ в жидком состоянии.

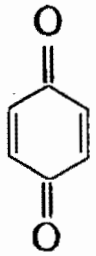
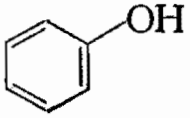
7-32. Ниже показан фрагмент структуры ассоциированных молекул жидкой воды:



К цепи молекул подходит протон, или ион $H_3O^+$ (показано стрелкой). Предположим, что в ассоциатах заряд переходит вдоль цепи молекул. Нарисуйте схему того же фрагмента, но с зарядом, перешедшим на другой конец цепи молекул. Какова роль водородных связей в процессе переноса протона в жидкой воде? Опишите процесс переноса протона в воде.

7-33. Укажите возможные способы установления наличия водородных связей.

7-34. Объясните, почему максимальная прочность водородной связи достигается при угле A—H···B, равном 180°.

7-35. Если к раствору хинона  приливать раствор гидрохинона , то выпадает осадок хингидрона, в котором отношение хинона и гидрохинона равно 1 : 1. Если же к раствору хинона приливать раствор фенола , то в осадок выпадает фенохинон в котором отношение хинона и фенола равно 1 : 2. Объясните причины образования хингидрона и фенохинона и напишите их структурные формулы.

7-36. Предложите возможные объяснения того факта, что наиболее прочная водородная связь образуется между атомами водорода и атомами азота, кислорода и фтора.

7-37. Просмотрите предыдущие задачи этого раздела, касающиеся водородной связи. Предложите определение понятия «водородная связь».

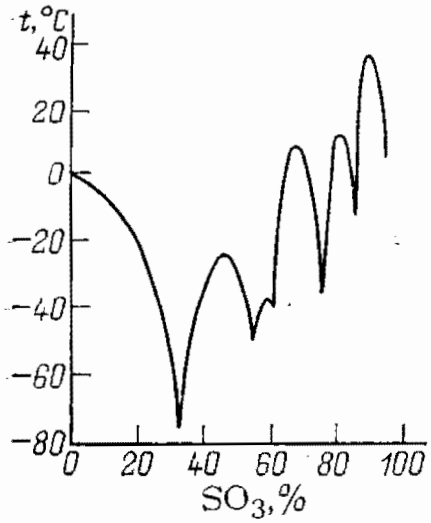



РИС. 7-1

7-38. В научной литературе сообщалось о существовании «литиевой» связи, близкой по природе к водородной. Предскажите возможные соединения на основе «литиевой» связи.

7-39. Молекулы $BH_3$ существуют только при высоких температурах. При низких температурах они димеризуются в $B_2H_6$. Обсудите возможные причины димеризации.

7-40. Почему $BH_3$ димеризуется, а $CH_4$ не способен к димеризации?

7-41. На рис. 7-1 показана зависимость температуры плавления в системе $H_2O$—$SO_3$ от содержания $SO_3$. Укажите химические соединения $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ и объясните причины их образования.

7-42. Плотность пара хлорида алюминия сильно изменяется с температурой:

| $t$, °C | 218 | 350 | 758 | 943 | 1117 | 1244 | 1260 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ρ, г/см³ | 9,19 | 9,34 | 4,80 | 4,56 | 4,27 | 4,25 | 4,28 |

Объясните причину такого изменения плотности.

## § 8. КООРДИНАЦИОННАЯ ЧАСТИЦА

8-1. Найдите основания для классификации частиц: $H_2SO_4$, $H_3O^+$, HF, $SO_3$, $H_2O$, $(H_2O)_n$, $HF_2^-$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $KAl(SO_4)_2$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $K_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_3O_{10}$, $Fe(CO)_5$, $Na[BF_4]$, $NH_4Cl$, $NH_3 \cdot H_2O$, $CrO_3$, CO, $NH_3$.

8-2. Укажите общие признаки реакций:

$$H_2O + H^+ = H_3O^+$$
$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$
$$NH_3 + BF_3 = H_3NBF_3$$

8-3. Почему существует соединение $HF \cdot BF_3$, но не существуют $H—H \cdot BF_3$ и $F—F \cdot BF_3$?

8-4. Перечислите различия, связанные с образованием и свойствами комплексов с незаряженными и заряженными лигандами, например CO и $CN^-$.

8-5. Предскажите влияние температуры на координационное число комплексообразователя.

8-6. Объясните, почему соединение аммиака с водой правильнее изображать $NH_3 \cdot H_2O$ (гидрат аммиака), а не $NH_4OH$, а соединение хлороводорода с аммиаком (хлорид аммония) следует записывать в виде $NH_4Cl$, а не $NH_3 \cdot HCl$?

8-7. Укажите донор и акцептор в реакциях:

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$
$$H_2O + H^+ = H_3O^+$$
$$BH_3 + H^- = BH_4^-$$
$$Fe + 5CO = Fe(CO)_5$$

8-8. Молекула гидразина $H_2N—NH_2$, подобно молекуле аммиака, способна присоединять протон или два протона и образовывать соли с кислотами (аналогичные $NH_4Cl$). Приведите примеры солей гидразиния.

8-9. Валентные орбитали кислорода в молекуле воды находятся в состоянии $sp^3$-гибридизации, причем две $sp^3$-гибридных орбитали свободны, поэтому возможно присоединение одного иона водорода по донорно-акцепторному механизму:

$$H_2O + H^+ = H_3O^+$$

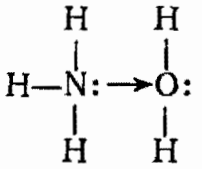
Объясните, почему не может присоединиться еще один ион водорода к оставшейся свободной $sp^3$-орбитали:

$$H_3O^+ + H^+ = H_4O^{2+}$$

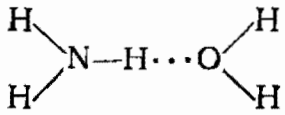
8-10. В водном растворе KCN находятся ионы $K^+$ и $CN^-$, в растворе $Fe(CN)_2$ — ионы $Fe^{2+}$ и $CN^-$. К 1 л 0,04 *M* раствора KCN прибавлен 1 л 0,01 *M* раствора $Fe(CN)_2$. Почему из указанных выше ионов в полученном растворе удается обнаружить только $K^+$?

8-11. Приготовлен 1 *M* (по хрому) раствор соли $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_x$. Определите значение *x* и валентное состояние хрома, исходя из следующих данных: для осаждения хлорида серебра на 50 мл этого раствора было израсходовано 100 мл 1 *M* раствора $AgNO_3$.

8-12. Как Вы считаете, какая связь преобладает при взаимодействии аммиака и воды — донорно-акцепторная



или водородная связь



8-13. При введении иодида калия в раствор хлорида ртути(II) выпадает красный осадок иодида ртути:

$$HgCl_2 + 2KI = HgI_2 + 2KCl$$

При дальнейшем прибавлении иодида калия осадок растворяется, и снова получается бесцветный раствор. Если из раствора испарить воду, то выделяются желтоватые кристаллы состава $HgI_2 \cdot 2KI$. Какое строение молекулы этого вещества более предпочтительно:



Обсудите каждую структуру или предложите другие. Найдите их недостатки и преимущества. Как экспериментально доказать правильность той или иной структуры?

8-14. Единственный галогенид серебра, образующий гидрат,— это AgF. Соли $AgNO_3$ и $Ag_2SO_4$ — безводные соли. Однако аммиакаты образуются со всеми солями серебра. Объясните причины различного поведения воды и аммиака.

8-15. Устойчивость комплексных ионов, содержащих $Fe^{3+}$, $U^{4+}$, $Zr^{4+}$ и галогенид-анионы в качестве лигандов, уменьшается в ряду $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$, а для ионов $Cu^{2+}$, $Ag^+$, $Cd^{2+}$,

$Hg^{2+}$, $Pt^{2+}$ устойчивость комплексов в том же ряду лигандов уменьшается: $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$. Укажите причины такой зависимости.

8-16. Устойчивость комплексных соединений с ионом щелочного металла в качестве комплексообразователя понижается вниз по подгруппе элементов. Устойчивость же комплексных соединений, у которых ионы щелочного металла располагаются во внешней сфере, возрастает вниз по подгруппе элементов (несмотря на увеличение размера ионов). Попытайтесь объяснить причины подобного поведения ионов щелочных металлов.

8-17. Объясните, почему при действии на раствор $CuSO_4$ водным раствором аммиака образуется комплексный ион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, а при действии раствором хлорида аммония этого не происходит.

8-18. Ион $SO_4^{2-}$ часто играет роль лиганда. Какой атом входит при этом в контакт с комплексообразователем?

8-19. Укажите различия в поведении солей $NiSO_4 \cdot 6NH_3$ и $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$.

8-20. Наряду с координационным числом 6 чаще всего встречаются комплексообразователи с координационными числами 4 и 3. Почему не с 2, 5 или 7?

8-21. $MgCl_2$ образует с водой гидраты, содержащие 2, 4, 6, 8 и 12 молекул воды. Какой гидрат наиболее устойчив и почему?

8-22. Попытайтесь объяснить, почему сульфаты меди и никеля имеют состав $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $NiSO_4 \cdot 7H_2O$.

8-23. В кислых водных растворах не образуются комплексные ионы, содержащие $H_3O^+$ в качестве лиганда. Например, не наблюдается процесс:

$$Fe^{3+} + 6H_3O^+ = [Fe(H_3O)_6]^{3+}$$

Объясните, почему не протекает такой процесс.

8-24. Объясните, почему в комплексах с нейтральными лигандами обычно координационное число больше, чем с заряженными, например $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ и $[NiCl_4]^{2-}$.

8-25. Почему комплексный ион $[AlF_6]^{3-}$ существует, а ион $[AlCl_6]^{3-}$ не обнаружен?

8-26. При действии на раствор комплексной соли состава $CoSO_4Cl \cdot 5NH_3$ нитратом серебра осадок не выделяется, а хлорид бария осаждает из раствора сульфат бария. Напишите координационную формулу соли.

8-27. Из раствора комплексной соли $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ нитрат серебра осаждает только 2/3 содержащегося в ней хлора. Напишите координационную формулу соли.

8-28. Из раствора соли $PtCl_4 \cdot 6NH_3$ нитрат серебра осаждает весь хлор в виде AgCl, а из раствора соли $PtCl_4 \cdot 3NH_3$ — только четверть входящего в ее состав хлора. Напишите координационные формулы солей.

8-29. Известны две комплексные соли кобальта, отвечающие составу $CoSO_4Cl \cdot 5NH_3$. Различие между ними проявляется в

том, что в водном растворе одна соль образует с хлоридом бария сульфат бария, выпадающий в осадок, но не дает осадка с нитратом серебра. Раствор другой соли, наоборот, дает осадок с нитратом серебра, а не с хлоридом бария. Напишите координационные формулы обеих солей.

8-30. Проанализируйте приведенные ниже уравнения реакции аммиакатов платины с нитратом серебра с выделением осадка хлорида серебра и сделайте как можно больше выводов:

$$PtCl_4 \cdot 6NH_3 + 4Ag^+ = 4AgCl + Pt(NH_3)_6^{4+}$$
$$PtCl_4 \cdot 5NH_3 + 3Ag^+ = 3AgCl + Pt(NH_3)_5Cl^{3+}$$
$$PtCl_4 \cdot 4NH_3 + 2Ag^+ = 2AgCl + Pt(NH_3)_4Cl_2^{2+}$$
$$PtCl_4 \cdot 3NH_3 + Ag^+ = AgCl + Pt(NH_3)_3Cl_3^{+}$$

В реакции с $PtCl_4 \cdot 2NH_3$ осадок не выпадает.

8-31. Приведенные ниже данные иллюстрируют поведение в водных растворах соединений платины различного состава:

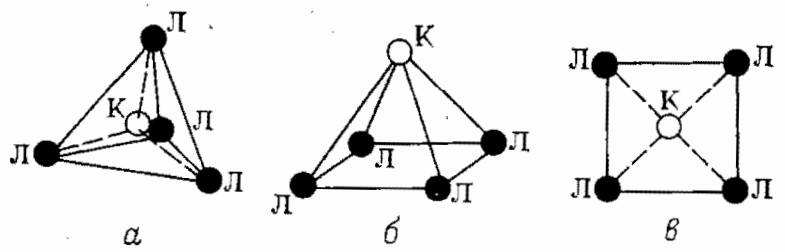
| | Число моль AgCl, осаждаемых $AgNO_3$ (на 1 моль ионов платины) | Электропроводность совпадает примерно с электропроводностью водных растворов солей той же концентрации (или воды) |
|---|---|---|
| $PtCl_2 \cdot 2KCl$ | 0 | $K_2SO_4$ |
| $PtCl_4 \cdot 6NH_3$ | 4 | $BaCl_2 + KCl$ |
| $PtCl_4 \cdot 2KCl$ | 0 | $K_2SO_4$ |
| $PtCl_2 \cdot 4NH_3$ | 2 | $BaCl_2$ |
| $PtCl_4 \cdot 5NH_3$ | 3 | $K_3PO_4$ |
| $PtCl_4 \cdot KCl \cdot NH_3$ | 0 | KCl |
| $PtCl_2 \cdot 2NH_3$ | 0 | $H_2O$ |
| $PtCl_4 \cdot 3NH_3$ | 1 | KCl |
| $PtCl_4 \cdot 2NH_3$ | 0 | $H_2O$ |
| $PtCl_2 \cdot 3NH_3$ | 1 | KCl |
| $PtCl_4 \cdot 4NH_3$ | 2 | $BaCl_2$ |
| $PtCl_2 \cdot KCl \cdot NH_3$ | 0 | KCl |

Составьте координационные формулы приведенных соединений и определите координационное число платины. Какой лиганд $NH_3$ или $Cl^-$ является более сильным? Сгруппируйте соединения по наиболее существенному признаку (какому?). Расположите соединения в последовательности, показывающей какие-либо зависимости.

8-32. Безводный хлорид хрома $CrCl_3$, присоединяя аммиак, может образовать две соли: $CrCl_3 \cdot 5NH_3$ и $CrCl_3 \cdot 6NH_3$. Напишите координационные формулы этих солей, учитывая, что из раствора одной соли нитрат серебра осаждает весь содержащийся в ней хлор, а из раствора другой — только 2/3 входящего в ее состав хлора.

8-33. Обычно уравнения ступенчатой диссоциации комплексных ионов записывают так:

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} = [Ni(NH_3)_5]^{2+} + NH_3$$
$$[Ni(NH_3)_5]^{2+} = [Ni(NH_3)_4]^{2+} + NH_3$$
$$[Ni(NH_3)_4]^{2+} = [Ni(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \text{ и т. д.}$$


Л
К
Л
Л
Л
К
Л
Л
Л
Л
Л
Л
Л
К
Л
Л
Л
Л
Л
Л
Л

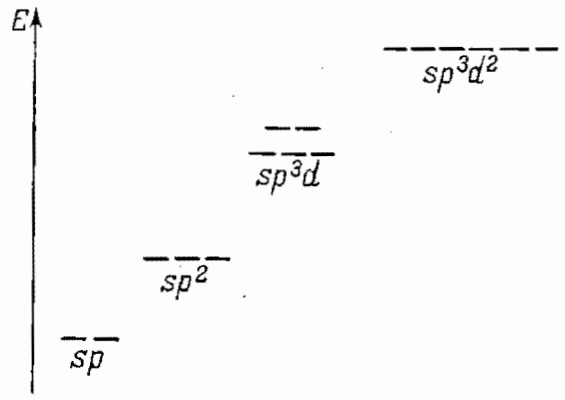



РИС. 8-3

ной скоростью. Определите, какова структура этих солей (тетраэдрическая или квадратная).

8-42. Соединение

$$[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$$

существует в виде двух изомеров: желтого и красного цвета. Оба изомера в водных растворах при действии $AgNO_3$ осаждают одинаковые количества хлора. Назовите тип проявляемой изомерии и напишите формулы изомеров.

8-43. Объясните, почему соединения $Pt^{4+}$ обычно имеют октаэдрическую структуру, а соединения $Pt^{2+}$ — квадратную.

8-44. На рис. 8-3 даны энергетические уровни для различных типов гибридизации орбиталей. Почему орбитали $sp^3d$ не равноценны, а орбитали $sp^3d^2$ равноценны?

8-45. Объясните причину линейной структуры комплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$. Составьте диаграмму распределения электронов на 4*d*-, 5*s*- и 5*p*-подуровнях в атоме серебра и ионе $Ag^+$. Ион $[Ag(NH_3)_2]^+$ диамагнитен. Опишите электронное строение тех же электронных подуровней в комплексном ионе и укажите тип гибридизации орбиталей иона серебра. Возможно ли координационное число 4 для иона серебра?

8-46. Составьте диаграмму распределения электронов на 3*d*-, 4*s*- и 4*p*-подуровнях в ионе $Ti^{4+}$. К этому иону по донорно-акцепторному механизму присоединятся шесть фторид-ионов, так что 4*s*- и 4*p*-орбитали оказываются полностью заполненными пáрами электронов. Укажите тип гибридизации орбиталей иона титана в $[TiF_6]^{2-}$ и, объясните, почему оставшиеся свободными три 3*d*-орбитали не могут принять еще дополнительно три пары электронов от трех ионов фтора. Почему координационное число титана равно 6, а не 9?

8-47. Составьте диаграмму распределения электронов в атоме хрома и в ионе $Cr^{3+}$. К иону $Cr^{3+}$ присоединяются шесть ионов $CN^-$, так что пáры электронов заполняют полностью пустые 4*s*- и 4*p*-орбитали и оставшиеся 3*d*-орбитали иона хрома. Укажите тип гибридизации валентных орбиталей иона хрома. Сколько неспаренных электронов имеет ион $Cr(CN)_6^{3-}$ и каковы его магнитные свойства?

8-48. Составьте диаграмму распределения электронов на 3*d*-, 4*s*- и 4*p*-орбиталях ионов $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$. Комплексные ионы $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$ имеют октаэдрическое строение и $d^2sp^3$-гибридное состояние орбиталей связи. Укажите, какой из этих ионов парамагнитен.

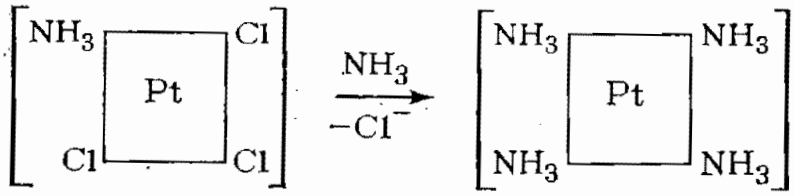
8-49. Ион $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ парамагнитен, и его магнитный момент отвечает двум неспаренным электронам. Ион имеет тетраэдрическое строение. Составьте диаграммы распределения

электронов на 3*d*-, 4*s*- и 4*p*-подуровнях ионов $Ni^{2+}$ и $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$. Каков тип гибридизации орбиталей связи в комплексном ионе?

8-50. Опишите механизм образования молекулы карбонила никеля $Ni(CO)_4$, зная, что участвующие в связи орбитали никеля находятся в состоянии $sp^3$-гибридизации. Предскажите магнитные свойства молекулы.

8-51. Предположим, что комплексообразователь использует в связях с лигандами орбитали в состояниях гибридизации: *sp*, *dp*, $sp^3$, $sd^3$, $dsp^2$, $d^2sp^3$. Предскажите координационное число комплексообразователя и структуру образуемого им комплексного иона (соединения).

8-52. Приведите возможные объяснения того факта, что при действии аммиаком на квадратный комплекс $[Pt(NH_3)Cl_3]^-$ в первую очередь замещается хлорид-ион, находящийся в *транс*-положении к другому хлорид-иону:

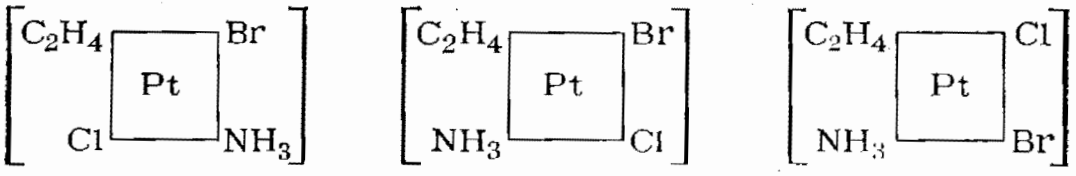



8-53. Объясните, почему при обработке $[PtCl_4]^{2-}$ аммиаком получается *цис*-изомер $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, а при обработке $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ хлорид-ионами — *транс*-изомер.

8-54. Лиганд $Cl^-$ обладает более сильным *транс*-влиянием по сравнению с $NH_3$. Какой изомер $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — *цис* или *транс* получается при а) действии $NH_3$ на раствор $K[Pt(NH_3)Cl_3]$ или б) в реакции

$$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl = NH_3 + [Pt(NH_3)_2Cl_2]$$

8-55. Укажите, какие из изомерных соединений




I II III

реагируют а) с $AgNO_3$ с выделением осадков AgCl или AgBr, б) с HCl с образованием иона $NH_4^+$ в растворе. Составьте координационные формулы получающихся веществ.

8-56. *Цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ получается при действии аммиака на $[Pt(NH_3)Cl_3]^-$, а *транс*-изомер — при действии хлорида на $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$. Какой лиганд, $Cl^-$ или $NH_3$, обладает более сильным *транс*-влиянием?

8-57. Объясните, почему свежеприготовленные растворы солей типа $[Co(NH_3)_2Cl_2]$ или $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ очень плохо прово-

дят электрический ток, но с течением времени их электропроводность увеличивается.

8-58. Напишите уравнения реакции(й) получения $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ из $K_2[PtCl_4]$.

8-59. Предскажите продукты взаимодействия карбонила железа $Fe(CO)_5$ с серной кислотой.

8-60. Предложите способы и возможные стадии получения из $K_2[PtCl_6]$ комплекса состава $H_2[Pt(OH)_6]$.

8-61. Можно ли получить $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ действием серной кислоты на $NiSO_4 \cdot 6NH_3$?

## § 9. ЧАСТИЦЫ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

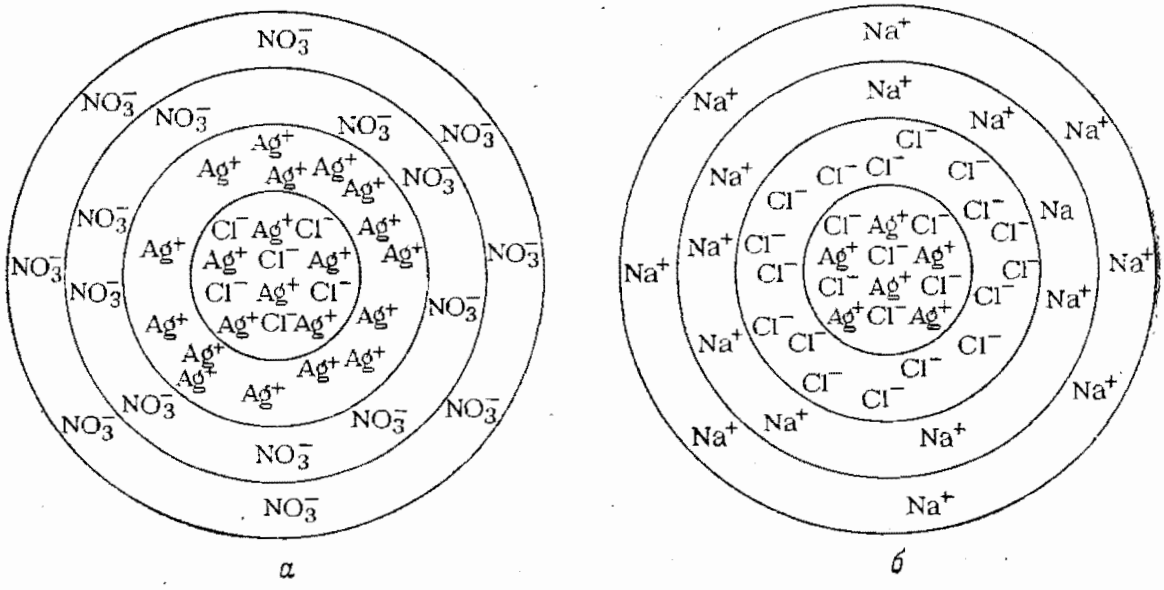
9-1. Объясните, почему в этом пособии данная тема расположена между темами «Координационная частица» и «Кристалл»?

9-2. Имеется кубик, длина ребра которого равна 1 см. Кубик раздробили на кубики с длиной ребра $1 \cdot 10^{-8}$ см. Рассчитайте число получившихся кубиков и их суммарную поверхность. Сформулируйте выводы из полученных результатов.

9-3. Частицы дисперсной фазы и среда, в которой они распределены (дисперсионная среда), могут находиться в трех агрегатных состояниях: кристаллическом, жидком и газообразном. Составьте девять возможных комбинаций распределения одной фазы в другой. Выберите реально существующие. Назовите их и приведите примеры.

9-4. На рис. 9-1 схематически изображено строение мицелл хлорида серебра, образующихся при избытке нитрата серебра (*а*) и при избытке хлорида натрия (*б*).

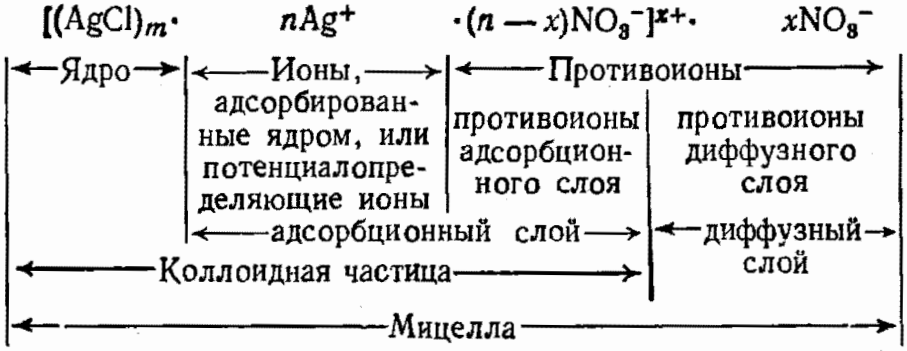
Найдите как можно больше существенных различий в строении мицелл двух типов. Объясните найденные различия. Опишите последовательность стадий возникновения мицелл, поль-



*а* *б*

зуясь схемами их строения. Сформулируйте правило предсказания знака заряда частицы коллоидной системы.

9-5. Схематически мицеллу хлорида серебра, находящуюся в растворе нитрата серебра (или образующуюся при добавлении к раствору нитрата серебра разбавленного раствора хлорида натрия) можно записать так:




Дайте определения терминов: потенциалопределяющие ионы, противоионы, адсорбционный слой, диффузный слой, коллоидная частица, мицелла.

9-6. Формула мицеллы хлорида серебра в растворе нитрата серебра (образуется при добавлении к раствору нитрата серебра разбавленного раствора хлорида натрия) имеет вид, приведенный в задаче 9-5. Формула мицеллы хлорида серебра, находящаяся в растворе хлорида натрия (образуется при добавлении к раствору хлорида натрия разбавленного раствора нитрата серебра), имеет вид:

$$[(AgCl)_m \cdot n Cl^- \cdot (n-x)Na^+]^{x-} \cdot x Na^+$$

Как влияет способ получения коллоидной системы на строение мицеллы? От каких факторов зависит заряд гранулы? Каково поведение коллоидной системы в постоянном электрическом поле (электрофорез)? Как осуществить коагуляцию и пептизацию?

9-7. Предложите краткое, но универсальное правило (алгоритм) для написания формулы коллоидной частицы и мицеллы.

9-8. Опишите порядок операций при получении коллоидных систем с положительно и отрицательно заряженными частицами: а) AgI, б) $Fe(OH)_3$.

9-9. Укажите условия образования заряда на коллоидной частице.

9-10. Напишите схему мицеллы гидроксида алюминия, образующегося по реакции гидролиза хлорида алюминия:

$$Al^{3+} + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3H^+$$

К какому электроду под действием электрического поля будут передвигаться частицы? Предложите способы изменения заряда частицы.

9-11. Гидрозоль иодида серебра, полученный приливанием раствора нитрата серебра к раствору, содержащему избыток иодида калия, коагулирует при введении растворов сульфата

калия и нитрата кальция. Какой электролит обладает более сильным коагулирующим действием? Будут ли эти вещества обладать коагулирующим действием на гидрозоль иодида серебра, полученный приливанием раствора иодида калия к раствору нитрата серебра (избыток)?

9-12. Как получить золи гидроксида железа $Fe(OH)_3$ с частицами, перемещающимися под действием электрического поля а) к отрицательному электроду, б) к положительному электроду?

9-13. При каких условиях коллоидные частицы не образуют агрегатов?

9-14. Перечислите факторы, способствующие и препятствующие протеканию процессов коагуляции, седиментации и пептизации.

9-15. При одном и том же анионе по коагулирующему действию катионы располагаются в ряд: $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$, а при одном и том же катионе анионы располагаются в ряд: $I^- > Br^- > Cl^-$. Чем объясняется такое расположение ионов?

9-16. Коагулирующее действие обычно оказывает ион, заряд которого по знаку противоположен заряду коллоидной частицы. Предскажите влияние знака и величины заряда иона на коагулирующее действие электролита.

9-17. Напишите формулы коллоидной частицы и мицеллы золя, полученного при постепенном приливании к водному раствору первой соли разбавленного раствора второй соли:

1) $AgNO_3 + KI$, $KI + AgNO_3$
2) $AgNO_3 + HCl$, $HCl + AgNO_3$
3) $AgNO_3 + CaCl_2$, $CaCl_2 + AgNO_3$
4) $AsCl_3 + Na_2S$, $Na_2S + AsCl_3$
5) $NiCl_2 + H_2S$, $H_2S + NiCl_2$
6) $FeCl_3 + NaOH$, $NaOH + FeCl_3$
7) $FeCl_3 + Na_2S$, $Na_2S + FeCl_3$
8) $FeCl_3 + Na_2CO_3$, $Na_2CO_3 + FeCl_3$
9) $FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6] + FeCl_3$
10) $BaCl_2 + Na_2SO_4$, $Na_2SO_4 + BaCl_2$
11) $ZnSO_4 + (NH_4)_2S$, $(NH_4)_2S + ZnSO_4$
12) $H_2AsO_3 + H_2S$, $H_2S + H_3AsO_3$

Определите, к какому электроду будут двигаться частицы при электрофорезе, какие ионы могут вызвать коагуляцию золя.

9-18. Почему ядра частиц коллоидных систем прекращают свой рост, не достигнув размеров, достаточных для осаждения?

9-19. Почему морская вода, как правило, прозрачнее речной?

9-20. Почему ртуть легко образует эмульсию при растирании с жиром, а вода нет?

9-21. Почему при сильном встряхивании ртуть можно превратить в порошок?

9-22. Давление насыщенного пара жидкости зависит от кривизны ее поверхности. Чем меньше радиус капли, тем больше давление пара. Как изменится температуры замерзания при уменьшении размера частиц?

9-23. Основная формула теории броуновского движения имеет вид:

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \cdot \frac{t}{3\pi\eta r}}$$

где $\bar{x}$ — средний сдвиг частицы; $N_A$ — число Авогадро; $t$ — время наблюдения; $\eta$ — вязкость среды; $r$ — радиус частицы.

Предложите программу экспериментальной проверки этой формулы.

9-24. Возьмем широкую стеклянную трубку, нижний конец ее закроем пленкой из коллодия или пергаментной бумаги, так чтобы наливаемый в сосуд раствор не вытекал через место соприкосновения пленки и стенки цилиндра. Нальем в цилиндр раствор поваренной соли и сахара. Погрузим цилиндр с раствором в большой сосуд с водой. Через некоторое время можно обнаружить, что вкус раствора и вкус воды изменится. Произошло разделение растворенных веществ; это явление называется диализом. Нарисуйте схему процесса. Укажите, какое вещество перешло в воду и какое осталось в растворе. Попытайтесь объяснить это явление. Предскажите, как будут вести себя следующие растворы: 1) $CH_3COOH$ и сахар, 2) глицерин и сахар, 3) сахар и NaOH, 4) сахар и фенол, 5) растворимое стекло и сахар.

9-25. Если нефть выливается при крушении танкера водоизмещением 500 тысяч тонн, она покрывает поверхность в 50 тыс. км$^2$. Оцените толщину пленки.

9-26. Почему жидкие коллоидные системы почти не используются в качестве катализаторов?

9-27. При сливании растворов хлороводородной кислоты и $Na_2S_2O_3$ выпадает осадок серы. Напишите уравнение процесса. Опишите процесс формирования осадка серы, начиная со стадии образования атомной серы и заканчивая стадией кристаллизации.

9-28. Зажмите между ладонями карандаш (или стеклянную палочку), опустите в стакан с одной из следующих жидкостей: вода, казеиновый клей, резиновый клей, раствор крахмала (клейстер, кисель), бензин, ацидофилин, растворимое стекло (силикатный клей). Вращайте карандаш, передвигая ладони в разные стороны (можно воспользоваться дрелью). Некоторые из жидкостей (какие?) поднимутся вверх по карандашу. Объясните это явление.

## § 10. КРИСТАЛЛ

10-1. В главе 1 материал расположен в последовательности, отражающей возрастание уровня организации вещества (свойства вещества на каждом последующем уровне включают свойства предыдущего): ядро — атом — молекула — координационная частица — частица коллоидной системы — кристалл. Как Вы думаете, какие формы организации вещества могут продолжить эту последовательность?

10-2. Перечислите те характерные свойства кристаллического состояния, которые присущи только ему.

10-3. Какие свойства куска вещества и одной отдельной молекулы совпадают?

10-4. Приведите возможно больше примеров анизотропии свойств кристаллов.

10-5. Аморфное состояние вещества иногда рассматривают как жидкость с очень высокой вязкостью или как множество мельчайших кристаллов. Насколько точны такие аналогии?

10-6. В двух сосудах находятся газообразные HCl и NaCl. По мере постепенного охлаждения сосудов при достижении некоторых определенных температур начинается конденсация веществ и выделяются кристаллы HCl и NaCl. Опишите различия процессов образования кристаллических HCl и NaCl и свойств этих кристаллов.

10-7. Оксид магния и фторид натрия имеют одинаковые кристаллические структуры. Кристалл MgO почти в два раза тверже NaF; температуры их плавления 2830 и 992 °C соответственно. Объясните причины столь сильного различия свойств этих веществ.

10-8. Объясните, почему кислород образует многочисленные ионные оксиды, хотя присоединение двух электронов к атому кислорода требует затраты 711 кДж/моль теплоты.

10-9. Если в структуре диоксида кремния заменить кремний на углерод, исходная кристаллическая структура не сохраняется. Почему?

10-10. Закон постоянства формулируют иногда так: состав химического соединения не зависит от способа его получения. Ниже приведено несколько реакций как подтверждающих это определение, так и несогласующихся с ним:

$$Na\,(г) + 1/2Cl_2\,(г) = NaCl\,(г)$$

$$Na\,(г) + 1/2Cl_2\,(г) = NaCl_{1+x}\,(к) \quad (p_{Cl_2} \gg p_{Na})$$

$$Na\,(г) + 1/2Cl_2\,(г) = Na_{1+y}Cl\,(к) \quad (p_{Cl_2} \ll p_{Na})$$

$$Na\,(г) + 1/2Cl_2\,(г) = NaCl_{(1-x)}F_x\,(к)$$ (в присутствии фтора)

$$NaCl\,(к) = NaCl_{(1-x)}F_x\,(к)$$ (в атмосфере фтора)

$$Na\,(г) + 1/2Cl_2\,(г) = Na_{1-y}K_yCl\,(к)$$ (в присутствии паров калия)

$$Na^+\,(р) + Cl^-\,(р) = NaCl\,(к)$$

$$Na^+\,(р) + Cl^-\,(р) = NaCl_{1-x}F_x\,(к)$$ (в присутствии ионов $F^-$)

$$Na^+\,(р) + Cl^-\,(р) + K^+\,(р) + F\,(р) = NaCl \cdot KF\,(к)$$

**Примечание.** Значения $x$ и $y$ — чрезвычайно малы, знаки равенства в некоторых случаях поставлены условно.

Предложите, как следует дополнить закон постоянства состава или дайте иную его формулировку.

10-11. Приведите примеры влияния структуры на свойства веществ.

10-12. Перечислите все типы связей в структуре графита.

10-13. Почему графит обладает большей адсорбционной и каталитической активностью по сравнению с алмазом?

10-14. Как Вы считаете, в какой структуре, алмаза или графита, связи между атомами углерода прочнее? Предложите самый общий подход к определению энергии связи в этих веществах.

10-15. В структуре алмаза валентные орбитали атома углерода находятся в состоянии $sp^3$-гибридизации. Углы между связями равны по 109,5 °С; межъядерные расстояния 0,154 нм. В структуре графита валентные орбитали атома углерода находятся в состоянии $sp^2$-гибридизации. Атомы углерода расположены плоскими слоями, в которых межъядерные расстояния равны 0,142 нм; углы между связями 120°; расстояния между слоями 0,335 нм.

При помощи спичек и пластилина изготовьте модели кристаллических решеток алмаза и графита. Укажите характерные признаки кристаллических структур алмаза и графита. Обсудите анизотропию свойств этих кристаллических структур. Какое минимальное число данных нужно иметь, чтобы изготовить модели алмаза и графита?

10-16. Обычно галька на морском берегу не бывает круглой, в то же время в шаровой мельнице металлические или керамические шары сохраняют свою форму. Объясните почему. Какова наиболее часто встречающаяся форма морской гальки и чем она обусловлена?

10-17. Под элементарной ячейкой кристалла понимают наименьший его объем (параллелепипед), который позволяет мысленно построить всю структуру кристалла путем перемещения (трансляции) параллелепипеда в трех направлениях. В задаче № 10-15 Вы собрали модели кристаллических решеток алмаза и графита. Выделите элементарную ячейку в каждой модели. Опишите форму элементарной ячейки. Сколько атомов углерода содержится в каждой из ячеек?

10-18. Как называется кристаллическая решетка, в которой полностью отсутствуют дефекты. В каких условиях она существует?

10-19. В кристаллической решетке некоторые места могут быть свободными (вакансии). Плотность реального кристалла, имеющего вакансии, измеренная опытным путем, $\rho_{оп}$ меньше, чем плотность $\rho_{выч}$, вычисленная из рентгенографических данных по размеру элементарной ячейки. Содержание вакансий $A$ (в %) вычисляется по формуле

$$A = \frac{\rho_{выч} - \rho_{оп}}{\rho_{выч}} \cdot 100$$

Рассчитайте содержание вакансий в кристалле хлорида натрия, если плотность кристалла NaCl равна 2,165 г/см$^3$, размер элементарной ячейки составляет 0,5628 нм.

10-20. Теоретическая плотность кристалла рассчитывается из размеров кристаллической решетки. Размер элементарной ячейки NaCl (вдоль любой оси) составляет 0,5628 нм. В элементарную ячейку входит четыре иона $Na^+$ и четыре иона $Cl^-$. Ниже приведен расчет теоретической плотности кристалла NaCl:

1) $(5{,}628 \cdot 10^{-8}\ \text{см})^3 = 1{,}783 \cdot 10^{-22}\ \text{см}^3$

2) $22{,}99 + 35{,}45 = 58{,}44$

3) $58{,}44 \cdot 4 = 233{,}76$

4) $\dfrac{233{,}76}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 38{,}82 \cdot 10^{-23}$ г

5) $\dfrac{38{,}82 \cdot 10^{-23}}{1{,}783 \cdot 10^{-22}} = 2{,}177$ г/см$^3$

Опишите порядок расчета.

10-21. Как рассчитать число Авогадро, зная плотность кристалла и размер элементарной ячейки?

10-22. Вычислите число Авогадро, исходя из следующих данных: плотность золота равна 19,30 г/см$^3$, золото кристаллизуется в гранецентрированной кубической системе, размер элементарной ячейки равен 0,4078 нм.

10-23. Изучение кристалла хлорида натрия рентгенографическим методом показало, что он представляет гранецентрированную кубическую решетку с расстоянием между ионами $Na^+$ и $Cl^-$ 0,2814 нм. Плотность кристалла равна 2,165 г/см$^3$. Вычислите число Авогадро.

10-24. Длина ребра кубической элементарной ячейки металла, содержащей два атома, согласно данным рентгенографического исследования составляет $3{,}16 \cdot 10^{-8}$ см. Плотность металла 19,35 г/см$^3$. Вычислите атомную массу элемента (число Авогадро равно $6{,}02 \cdot 10^{23}$).

10-25. Почему жидкость можно перегреть (повысить ее температуру выше температуры кипения) и переохладить (понизить температуру ниже температуры плавления), а кристалл перегреть не удается? Можно ли переохладить насыщенный раствор? Пар?

10-26. Укажите границы применимости правила Дюлонга и Пти. Каковы теоретические положения, лежащие в основе этого закона?

10-27. При нормальных условиях 1,540 г металла вытесняют из кислоты 0,617 л водорода. Удельная теплоемкость металла 0,486 Дж/(К·г). Вычислите атомную массу металла и назовите его.

10-28. Удельная теплоемкость металла равна 0,238 Дж/(К·ч). Хлорид этого металла содержит 38,7% хлора. Определите атомную массу металла.

10-29. Кристаллическая структура фосфата алюминия $AlPO_4$ аналогична структуре диоксида кремния. Чем это объясняется?

10-30. Кислород, полученный разложением $KMnO_4$, содержит в виде примеси диоксид углерода. Откуда он берется?

10-31. Хлорид металла содержит 44,73% хлора. Металл образует карбонат, изоморфный карбонату бария. Какой это металл и какова его атомная масса?

10-32. Сульфат металла содержит 43,84% воды. Он изоморфен $NiSO_4 \cdot 7H_2O$. Можно ли определить атомную массу металла, образующего этот сульфат?

10-33. В кристаллическом состоянии $N_2O_5$ — ионное соединение. Укажите ионы, составляющие его структуру.

10-34. В кристаллическом состоянии $PCl_5$ имеет ионную структуру $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$, но не проводит электрический ток. Почему? Что происходит при растворении его в воде? Почему раствор проводит электрический ток?

10-35. Соединение $PCl_4F$ существует в виде двух изомеров $PCl_4F$ и $[PCl_4]F$. При обычных условиях один из них — жидкость, другой — кристалл. Укажите, какой изомер — жидкость, а какой кристалл.

10-36. Каково валентное состояние сурьмы в соли $(NH_4)_2SbCl_6$, если эта соль диамагнитна? Какие ионы входят в состав кристаллической (и, возможно, жидкой соли)?

10-37. Выделены соединения $CsBr_3$ и $CsBrCl_2$, устойчивые в кристаллическом состоянии при обычной температуре. Каково валентное состояние цезия в этих соединениях?

10-38. Было предложено рассматривать соединение $FeS_2$ как дисульфид железа (II) ($Fe^{2+}S_2^{2-}$). Как это можно экспериментально доказать?

10-39. Приведите возможные доказательства того, что соединение переменного состава $FeS_x$, например $FeS_{1,14}$, не смесь сульфида FeS и серы, а соединение.

10-40. Давление пара воды и аммиака при 77 °С над $LiI \cdot 2H_2O$ и $LiI \cdot 2NH_3$ равно соответственно 600 и 2700 Па:

$$LiI \cdot 2H_2O\,(к) = LiI \cdot H_2O\,(к) + H_2O\,(г)$$
$$LiI \cdot 2NH_3\,(к) = LiI \cdot NH_3\,(к) + NH_3\,(г)$$

Какой лиганд — аммиак или вода — сильнее?

10-41. Объясните, почему с увеличением степени дисперсности кристаллогидрата температура, при которой вода начинает переходить в газообразную фазу, понижается.

10-42. На рис. 10-1 схематически представлены две структуры твердых растворов. Предложите, как их можно назвать.

10-43. Как экспериментально отличить сплав, являющийся твердым раствором, от сплава, представляющего собой интерметаллическое соединение?

10-44. Атом Na больше атома Pb, однако при внедрении натрия в решетку свинца происходит не расширение, а сжатие

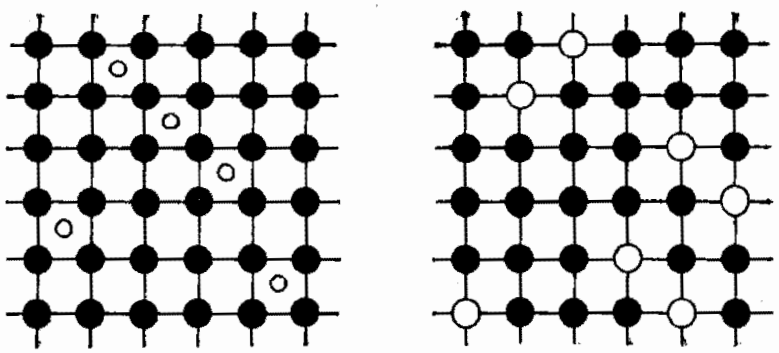


РИС. 10-1

решетки, что приводит к увеличению твердости свинца. Объясните этот факт.

10-45. Сульфат бария может давать твердые растворы с большим содержанием (до 60% мол.) $KMnO_4$. Какие выводы следуют из этого?

10-46. Найдите неточности следующего определения металлов: «Металлы отличаются от неметаллов главным образом следующими характерными свойствами. Металлы имеют своеобразный блеск (металлический блеск), который обусловлен их высокой отражательной способностью видимого света. Они обладают незначительной светопропускаемостью и даже в тонких слоях непрозрачны. Металлы обладают хорошей ковкостью и поэтому могут быть обработаны при помощи вальцов, пресса, молота и т. д. Однако прежде всего металлы отличаются высокой теплопроводностью и хорошей электропроводностью, причем их электропроводность возрастает с понижением температуры».

Укажите существенные и несущественные признаки металлов. Расположите признаки по их значимости. Предложите свое определение металлов.

10-47. Для каких агрегатных состояний справедливы различия между металлами и неметаллами?

10-48. Более 3/4 элементов в Периодической системе Д. И. Менделеева являются типичными металлами. Как изменится их число, если а) повысить температуру? б) увеличить давление?

10-49. Приведите возможные объяснения, почему ртуть, являющаяся металлом, представляет собой жидкость.

10-50. Фотоэлемент — прибор, в котором в результате поглощения энергии света испускаются электроны и генерируется электрический ток. Как возникают обуславливающие электрический ток электроны? Представьте себе, что поверхность вещества освещается в течение длительного промежутка времени. Будет ли меняться со временем сила тока (э. д. с.)? Вечен ли фотоэлемент? Почему электрические фотоэкспонометры нельзя долго держать на свету? Почему через несколько лет работы они начинают давать неправильные показания?

10-51. Объясните, почему при 1000 °С железо светится очень ярко, а кварц почти не светится.

10-52. Наименьшая энергия, которая должна быть затрачена на отрыв электрона от твердого металла (работа выхода электрона), намного меньше энергии ионизации. Например, для меди работа выхода электрона 4,3 эВ, а энергия ионизации 7,7 эВ. Объясните это различие.

10-53. Предложите материалы, которые могут обладать лучшими изолирующими свойствами, чем вакуум.

10-54. По каким свойствам можно отличить полупроводник от изолятора и проводника?

10-55. Почему фосфор при высоких давлениях становится проводником?

10-56. Некоторые сульфиды, например $CoS_4$ и $FeS_2$, имеют металлический блеск и проводят электрический ток (электронная проводимость). Как это объяснить?

10-57. Электропроводимость кристалла зависит от разности энергетических уровней валентной зоны и зоны проводимости, или, как говорят, от ширины запрещенной зоны. У полупроводников с неширокой запрещенной зоной перевод электронов в зону проводимости может происходить при освещении (явление фотопроводимости). Запрещенная зона у кремния составляет $\Delta E = 1{,}1$ эВ. Кремний освещается светом с $\nu = 5 \cdot 10^{14}$ $с^{-1}$ (желтый свет). Возникнет ли проводимость?

10-58. Какие вещества при введении в кристаллическую решетку германия увеличивают его электропроводимость? (Германий имеет алмазоподобную структуру).

10-59. Ниже приведены примеры некоторых окрашенных и неокрашенных галогенидов:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $CuF_2$ | бесцветный | $TiCl_4$ | бесцветный | $TiCl_4$ | бесцветный |
| $CuCl_2$ | желтый | $TiBr_4$ | желтый | $TiCl_3$ | фиолетовый |
| $CuBr_2$ | черный | $TiI_4$ | красный | $TiCl_2$ | черный |

От каких факторов зависит цвет кристаллов?

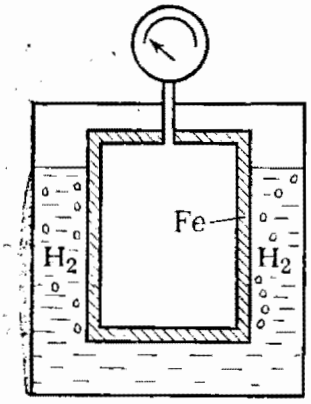
10-60. Предскажите характер изменения цвета кристаллов в рядах $ZrCl_4$—$ZrBr_4$—$ZrI_4$ и $TlCl_3$—$TlBr_3$—$TlI_3$.

10-61. Объясните, почему оксиды CdO, PbO и $Bi_2O_3$ окрашены соответственно в коричневый, желтый и оранжевый цвета, а гидроксиды $Cd(OH)_2$, $Pb(OH)_2$ и $Bi(OH)_3$ имеют белый цвет.

10-62. Ниже представлены температуры плавления и плотности нитрофенолов:

| | $t_{пл}$, °C | ρ, г/см³ |
|---|---|---|
| *о*-Нитрофенол | 45 | 1,29 |
| *п*-Нитрофенол | 114 | 1,48 |
| 2,4-Динитрофенол | 113 | 1,68 |
| 2,4,6-Тринитрофенол | 123 | 1,76 |

Объясните причины повышения температуры плавления и плотности при увеличении числа нитрогрупп. Можно ли найти связь между изменениями температур плавления и плотностей?




10-63. Скорости диффузии ионов натрия в кристаллах хлорида и бромида серебра при 573 К равны 0,00021 и 0,0023 см²/с. Какой вывод можно сделать из этих данных? Наблюдается ли какая-либо взаимосвязь между скоростью диффузии в хлориде и бромиде серебра с энергиями их кристаллических решеток и произведениями растворимости?

10-64. Сосуд из железа, снабженный манометром (рис. 10-2), погружен в емкость с кислотой (HCl, $H_2SO_4$). На наружной поверхности сосуда выделяется водород, и одновременно давление внутри сосуда возрастает. Объясните это явление. В результате этого явления при травлении в кислотах у металлов возникает вздутие.

10-65. Из трех одинаковых по массе образцов стали изготовлены прямая проволока, пружина и сильно отбитая молотком пластина. Площадь поверхности всех изделий одинакова. Каждый из предметов погружается в раствор кислоты одинаковой концентрации. Каковы относительные тепловые эффекты растворения? Какой из предметов растворится быстрее?

10-66. Две одинаковые медные пластинки нагреты в атмосфере водорода для предотвращения окисления до 600 °С и охлаждены — одна быстро, а другая медленно (также в атмосфере водорода). Затем обе пластинки помещены в калориметры, содержащие равные по концентрации и объему растворы азотной кислоты. Растворение какой пластинки сопровождается бóльшим тепловым эффектом? Какая пластинка растворится быстрее?

Приготовленные описанным методом пластинки помещены в кислород при 700 °С. При окислении какой из пластинок выделится большее количество теплоты? Какая пластинка быстрее окислится?

Те же пластинки помещены в печь с температурой 1100 °С. На нагревание и плавление какой пластинки будет затрачено большее количество теплоты? Какая из пластинок быстрее расплавится?

**Примечание.** Данная задача носит характер мысленного эксперимента, и на ряд вопросов найти ответ экспериментально не представляется возможным.

10-67. В процессе роста кристалла выделяется теплота. Что теплее, растущий кристалл или окружающий его раствор?

## § 11. ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

11-1. Каковы принципиальные отличия теории кристаллического поля и теории поля лигандов? Что общего в этих теориях? Какие положения методов валентных связей и молекулярных орбиталей эти теории заимствовали?

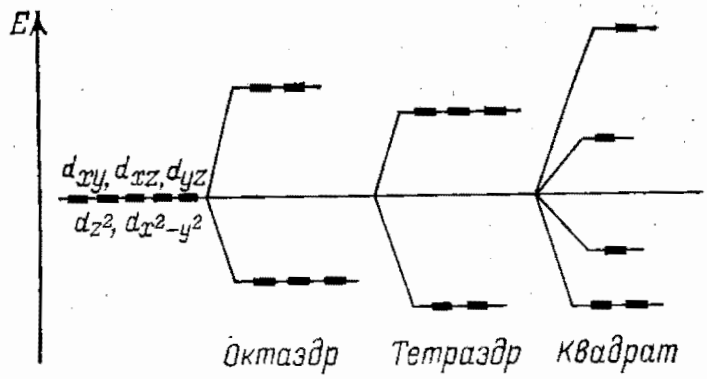



РИС. 11-1

11-2. Предложите способы построения тетраэдра и октаэдра в прямоугольной системе координат. Опишите последовательность операций, которые используйте для выяснения влияния тетраэдрического и октаэдрического поля лигандов на орбитали комплексообразователя.

Попытайтесь вписать в куб октаэдр и тетраэдр.

11-3. Сделайте из пластилина или другого материала модели одной *s*-орбитали, трех *p*-орбиталей и пяти *d*-орбиталей. Из проволоки согните октаэдр. Предположим, что вершины октаэдра — это шесть лигандов, оказывающих отталкивающее действие на орбитали центрального атома. Поместите в центр октаэдра поочередно модели *s*-, *p*- и *d*-орбиталей. Какое направление осей координат октаэдра и орбиталей центрального атома следует выбрать? На какие орбитали центрального атома воздействие лигандов будет наиболее сильным? Орбитали какого подуровня оказываются в различных энергетических состояниях, находясь в окружении октаэдрического поля лигандов? Изобразите полученные результаты в виде диаграммы энергетических уровней. Отметьте подуровни, подвергающиеся расщеплению. Проделайте те же операции для квадратного и тетраэдрического полей лигандов.

11-4. На рис. 11-1 показано расщепление *d*-подуровня в октаэдрическом, тетраэдрическом и квадратном окружении лигандами. Обозначьте подуровни символами *d*-орбиталей: $d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$, $d_{z^2}$ и $d_{x^2-y^2}$.

11-5. Спиновый магнитный момент атома или иона (в магнетонах Бора) вычисляется по формуле

$$\mu = \sqrt{n\,(n+2)}$$

где $n$ — число неспаренных электронов.

Вычислите магнитные моменты ионов при различных числах *d*-электронов в слабом и сильном октаэдрическом полях лигандов:

| Число *d*-электронов | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Число неспаренных электронов | | | | | | | | | | |
| слабое поле лигандов | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| сильное поле лигандов | 1 | 2 | 3 | 2 | 1 | 0 | 1 | 2 | 1 | 0 |

Постройте график зависимости магнитного момента ионов в сильном и слабом октаэдрических полях лигандов от числа *d*-электронов (сильное поле создают лиганды $NH_3$, $CN^-$ и др., слабое — $H_2O$, $F^-$ и др.).

11-6. Магнитный момент ионов $[Mn(CN_6)]^{3+}$ или $[Mn(NH_3)_6]^{3+}$ примерно в два раза меньше магнитного момента ионов $MnF_6^{3-}$ или $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$. Приведите возможные объяснения этих фактов.

11-7. Объясните причину различий в значениях эффективных магнитных моментов (в магнетонах Бора) комплексных ионов марганца:

| | |
|---|---|
| $[Mn(CN)_6]^{4-}$ | 1,8 |
| $[Mn(CN)_6]^{3-}$ | 3,2 |
| $[Mn(SCN)_6]^{4-}$ | 6,1 |

11-8. Магнитный момент $K_4[Mn(SCN)_6]\cdot 3H_2O$ равен 6,06, а $K_4[Mn(CN)_6]\cdot 3H_2O$ — 2,13 магнетона Бора. Обсудите эти данные.

11-9. Ниже даны эффективные магнитные моменты (в магнетонах Бора) некоторых комплексных ионов железа:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ | 5,3 | $[Fe(CN)_6]^{4-}$ | 0 |
| $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ | 5,94 | $[Fe(CN)_6]^{3-}$ | 1,76 |

Определите, какое поле создают лиганды $H_2O$ и $CN^-$ — сильное или слабое.

11-10. Какой ион $[Fe(CN)_6]^{3-}$ или $[FeF_6]^{3-}$ имеет более высокие парамагнитные свойства? Во сколько раз магнитный момент одного иона больше другого?

11-11. Ион $[Co(CN)_6]^{4-}$ имеет октаэдрическое строение. Предскажите его магнитные свойства и величину магнитного момента (в магнетонах Бора).

11-12. Объясните, почему ионы $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ или $[Co(CN)_6]^{3-}$ диамагнитны, а ионы $[CoF_6]^{3-}$ или $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ парамагнитны. Каковы магнитные свойства ионов $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ и $[CoF_6]^{4-}$.

11-13. Объясните, почему в водном растворе сульфат кобальта диамагнитен, а в присутствии большого избытка ионов фтора вещество становится парамагнитным.

11-14. Обсудите свойства следующих комплексных ионов:

1) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$
2) $[CoF_6]^{3-}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
3) $[Co(NO_2)_6]^{4-}$ и $[Co(H_2O)_6]^{2+}$
4) $[FeF_6]^{3-}$ и $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$
5) $[CoF_6]^{3-}$ и $[Co(NO_2)_6]^{3-}$
6) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ и $[CoF_6]^{4-}$
7) $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$
8) $[Mn(CN)_6]^{3-}$ и $[MnF_6]^{3-}$
9) $[Mn(CN)_6]^{4-}$ и $[MnF_6]^{4-}$
10) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Ti(NO_2)_6]^{3-}$

Рассказ о свойствах ионов следует строить примерно в такой последовательности (алгоритм ответа):

1) число электронов на *d*-подуровне невозбужденного атома; 2) число электронов на *d*-подуровне иона; 3) вид окружения — тетраэдрическое, октаэдрическое или др.; 4) тип лигандов (создают сильное или слабое поле); 5) тип спинового состояния иона (высокоспиновое или низкоспиновое); 6) число неспаренных электронов $n$ у иона в окружении данного типа лигандов; 7) магнитные свойства иона (парамагнитные, диамагнитные); 8) значение спинового магнитного момента $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ (в магнетонах Бора).

11-15. Высокоспиновое состояние атома Fe в гемоглобине ($\mu = 4{,}9$ в магнетонах Бора) при присоединении кислорода или оксида углерода переходит в низкоспиновое ($\mu = 0$). Каковы причины этого явления?

11-16. Объясните, почему окраска разбавленного водного раствора $CuSO_4$ по мере приливания концентрированной хлороводородной кислоты переходит от голубой в зеленую. Можно ли судить о силе поля лигандов на основании этого эксперимента?

11-17. Окраска комплексных ионов с $Mn^{2+}$ в качестве комплексообразователя зависит от его координационного числа. Так, $Mn^{2+}$ в тетраэдрическом окружении имеет интенсивную желто-зеленую окраску, а в октаэдрическом — розовую. Объясните причину этого явления.

11-18. Объясните, почему и как комплексы $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ отличаются по окраске.

---

ГЛАВА 2

# НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

## § 12. ЗАКОНЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

12-1. Ниже даны формулировки нескольких важнейших законов. Назовите эти законы и расположите в порядке понижения общности (или универсальности), т. е. в таком порядке, чтобы каждый последующий закон входил в предыдущий или вытекал из него.

1) Тепловой эффект химической реакции не зависит от характера промежуточных продуктов и равен сумме тепловых эффектов промежуточных реакций.

2) Всегда требуется одно и то же количество механической работы, чтобы нагреть определенное количество воды на 1 °С.

3) Всякая масса обладает эквивалентной ей энергией, а энергия — эквивалентной ей массой.

4) Для разложения химического соединения необходимо затратить столько теплоты, сколько ее выделяется при его образовании.

12-2. Ниже приведено несколько формулировок первого закона термодинамики.

1) Количество теплоты, полученное системой, равно увеличению ее внутренней энергии и произведенной ею работы.

2) При всех взаимных превращениях энергии она не теряется и не создается.

3) В изолированной системе сумма всех видов энергии постоянна.

4) Переходы всех видов энергии друг в друга происходят в строго эквивалентных отношениях.

5) Всякий двигатель, производящий работу без затрат энергии, невозможен.

6) Сумма теплоты и работы не зависит от пути перехода.

7) Увеличение внутренней энергии системы равно сообщенной системе теплоте за вычетом произведенной системой внешней работы.

Выберите формулировку закона а) наиболее общую, б) наиболее Вам понятную, в) имеющую самое близкое отношение к химии, г) ту, которая, по Вашему мнению, ближе к Вашей специальности.

12-3. Опишите физический смысл следующих двух выражений первого закона термодинамики

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

где $\Delta U$ — приращение внутренней энергии системы; $Q$ — количество сообщенной системе теплоты; $A$ — количество работы, совершенной системой.

12-4. Докажите, что следующие две формулировки первого закона термодинамики идентичны:

1) увеличение внутренней энергии системы равно сообщенной системе теплоте за вычетом произведенной системой внешней работы; 2) подведенная к системе теплота затрачивается на увеличение внутренней энергии системы и на совершение внешней работы.

12-5. В математическом выражении первого начала термодинамики

$$\Delta U = Q - A$$

только $\Delta U$ не зависит от пути перехода, а работа и теплота — зависят. Как это согласовать с законом Гесса, согласно которому тепловой эффект реакции не зависит от пути протекания процесса?

12-6. Для процессов, сопровождающихся бесконечно малыми изменениями состояния системы, первый закон термодинамики

записывается в виде:

$$dU = \delta Q - \delta A$$

где $dU$ — полный дифференциал внутренней энергии системы; $\delta Q$ и $\delta A$ — бесконечно малые количества теплоты и работы.

Почему теплота и работа не является полными дифференциалами?

12-7. Ниже приведены формулировки второго начала термодинамики.

1) Невозможно построить вечный двигатель второго рода.

2) Невозможно построить машину, которая работала бы сколь угодно долго за счет энергии (теплоты) окружающей среды.

3) Работу можно получить лишь путем выравнивания перепадов каких-либо параметров системы (температуры, давления, электрического потенциала, концентрации и др.).

4) В замкнутой (не получающей извне энергии) системе прирост энтропии всегда положителен.

5) Все самопроизвольно протекающие процессы в замкнутых системах идут в направлении достижения наиболее вероятного состояния системы.

6) Переход теплоты от холодного тела к теплому не может происходить самопроизвольно.

7) Невозможно превратить в работу теплоту какого-либо тела, не производя никакого другого действия, кроме охлаждения этого тела.

8) Энергия различных видов стремится перейти в теплоту, а теплота стремится рассеяться (т. е. равномерно распределиться).

9) Теплота наиболее холодного из участвующих в процессе тел не может служить источником работы.

Выберите формулировки закона: а) наиболее общую, б) равноценные, г) имеющие наибольшее значение в физике, химии, биологии, технике.

12-8. В следующих трех формулировках второго закона термодинамики указывается на периодичность действия машины и периодичность процесса.

1) Невозможно построить периодически действующую машину, которая не производит ничего другого, кроме поднятия груза и охлаждения резервуара теплоты.

2) Невозможно создать периодически действующую машину, которая производила бы работу за счет охлаждения окружающей среды.

3) Невозможен периодический процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу.

Почему в этих формулировках подчеркивается периодичность процесса и действия машины? Докажите, что эти формулировки законов совпадают с формулировками в 12-7.

12-9. В следующих двух выражениях второго закона термодинамики введено понятие вероятности состояния.

1) Изолированная система стремится достигнуть наиболее вероятного состояния, т. е. макроскопического состояния, соответствующего наибольшему числу микроскопических состояний.

2) Природа стремится от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным.

Докажите, что эти выражения равноценны выражениям в 12-7 и 12-8.

12-10. Ниже приведено несколько формулировок третьего закона термодинамики.

1) Энтропия индивидуальных кристаллических тел стремится к нулю при стремлении температуры к абсолютному нулю.

2) Любое вещество имеет определенную положительную энтропию, но при абсолютном нуле энтропия может стать равной нулю (для чистых, правильно образованных кристаллических веществ).

3) Энтропия чистых веществ, существующих в виде идеальных кристаллов, при температуре абсолютного нуля равна нулю. Докажите, что все приведенные формулировки равноценны. Выразите первую формулировку в виде математической формулы.

12-11. Было предложено еще две формулировки третьего закона термодинамики.

1) Невозможно достичь состояния с нулевой энтропией.

2) Невозможно достичь абсолютного нуля температуры конечным числом операций.

Объясните физический смысл этих формулировок.

12-12. Найдите ошибку в следующих рассуждениях:

а) энергия есть функция состояния;

б) теплота есть энергия;

в) следовательно, теплота есть функция состояния;

г) но теплота не является функцией состояния.

12-13. Можно ли создать устройство, позволяющее получить работу в результате изменения атмосферного давления? Будет ли оно вечным двигателем?

12-14. Два совершенно одинаковых сосуда заполнены одним и тем же газом (например, гелием) при 20 °С. В одном сосуде необходимо поддерживать температуру +50 °С (в нагревательном шкафу), в другом —10 °С (в холодильнике). На какой процесс (на нагревание или охлаждение) будет затрачено большее (или равное) количество электричества?

12-15. Пушечный ствол при стрельбе холостыми и заряженными снарядами нагревается по-разному. В каком случае следует ожидать большего нагревания?

12-16. Как изменяется температура детали при ее ковке?

12-17. Нагревание 1 кг воды на 1 °С равноценно подъему те-

ла массой 1 кг на 460 м. Составьте как можно больше задач на это условие.

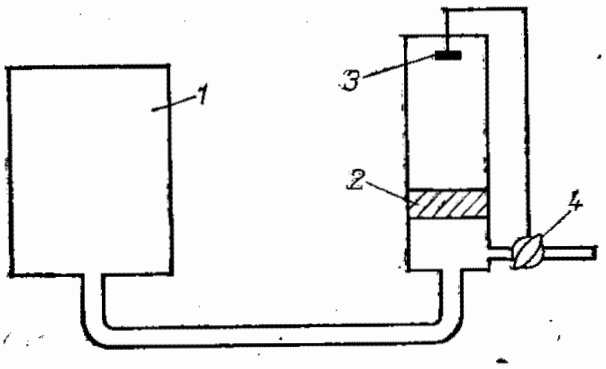


РИС. 12-1

12-18. На подъем груза массой 1 кг на 1 м затрачивается 9,8 Дж. В день человек потребляет количество пищи, соответствующее энергии в 12,5 кДж. Сколько раз человек сможет поднять груз в 1 кг на высоту 1 м? На подъем до какой высоты груза в 50 кг человеку будет достаточно дневной нормы пищи? (Предполагается, что вся энергия пищи преобразуется в механическую энергию.)

12-19. Измерили тепловой эффект сгорания 1 г углерода в избытке кислорода. Затем 1 г углерода и кислород подняли на некоторую высоту. Потенциальная энергия реагирующих веществ повысилась. В этом состоянии снова измерили тепловой эффект сгорания. Каковы результаты эксперимента?

12-20. В трех совершенно одинаковых комнатах находятся: в одной комнате электрический радиатор мощностью 500 Вт, в другой — электроплитка мощностью 500 Вт и в третьей электрическая лампочка мощностью 500 Вт. Одинаковая или различная температура будет в комнатах?

12-21. По куску железа и по куску свинца ударили молотком. Предполагая, что в каждом куске содержится одинаковое число атомов, предскажите, какое вещество больше нагреется от удара.

12-22. По каким причинам в качестве охлаждающей жидкости холодильника часто используется аммиак?

12-23. На некоторой планете температура равна $+150\,^{\circ}C$. Какое вещество можно применить на этой планете в качестве охлаждающей жидкости в холодильнике?

12-24. На рис. 12-1 изображен проект вечного двигателя. Стенки сосуда *1* пропускают только легкие молекулы составляющих воздуха (водород, гелий) и не пропускают тяжелые молекулы. Со временем давление в сосуде *1* повышается и поршень *2* поднимается вверх. Когда он нажимает на кнопку *3*, открывается кран *4*, газ выходит из системы, поршень опускается вниз, кран *4* закрывается. Затем процесс повторяется. Будет ли устройство так работать?

12-25. Укажите, какие газы при любых давлениях не только не подчиняются уравнению газового состояния, но и уравнениям состояния реальных газов.

12-26. Известно несколько уравнений состояния реальных газов, например:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

(уравнение Ван-дер-Ваальса)

$$\left(p+\frac{a}{V^{5/3}}\right)(V-b)=RT$$

$$\left(p+\frac{a}{V^2T}\right)(V-b)=RT$$

$$\left(p+\frac{a}{T(V+c)^2}\right)(V-b)=RT$$

$$p(V-b)\,e^{a/(RTV)}=RT$$

где $p$ — давление; $V$ — объем; $T$ — температура; $R$ — газовая постоянная; $a$, $b$, $c$ — константы, зависящие от размеров и свойств молекул.

Укажите а) физический смысл поправок $a$ и $b$ (какое явление они учитывают?); б) какой вид приобретают все эти уравнения при уменьшении поправок до нуля; в) все отличия в поведении реального газа и идеального, учитывая для идеального газа $a=0$ и $b=0$.

Объясните, почему из приведенных уравнений состояния реального газа можно получить одно и только одно уравнение состояния идеального газа, но из уравнения состояния идеального газа нельзя не только вывести уравнение состояния реального газа, но и даже получить каких-либо указаний на поведение реального газа.

12-27. Два сосуда имеют температуры $T_1$ и $T_2$ ($T_2>T_1$). Давления в сосудах равны. Температуру газа в каждом сосуде повысили на равное число градусов. Как изменится давление в сосудах?

12-28. Вычислите значение газовой постоянной $R$, исходя из следующих данных: 8,47 г оксида углерода при 7 °С и давлении $1{,}040\cdot10^5$ Па занимают объем 6,78 л.

12-29. Воздушный шар объемом 5 л при давлении $1\cdot10^5$ Па и температуре +20 °С поднят в стратосферу, где давление равно $3\cdot10^2$ Па. Объем шара стал равным 1390 л. Какова температура на этой высоте?

12-30. Почему для заполнения воздушного шара нельзя пользоваться водяным паром, а только нагретым воздухом (в то же время над поверхностью Земли плывут облака и водяной пар поднимается кверху)?

12-31. В изолированной системе содержатся молекулы газа, которые находятся в непрерывном движении. Откуда они получают энергию? Не является ли это нарушением законов термодинамики? Не должны ли молекулы через некоторое время остановиться?

12-32. Объясните, почему по мере подъема в гору температура понижается, хотя теплый воздух поднимается кверху.

12-33. Основное кинетическое уравнение газов может быть записано в виде:

$$R={}^3/_2N_AE/T$$

где $N_A$ — число Авогадро; $E$ — кинетическая энергия 1 моль молекул газа.

На основании этой формулы предложите определение понятия газовой постоянной (одно из многих). Какие другие определения Вам известны? Воспользовавшись этой формулой, дайте определение температуры.

12-34. Д. И. Менделеевым был изготовлен первый в России водородный термометр. Исследования водородных термометров показали, что ими можно измерять температуру не ниже —200 °С и не выше +100 °С. Почему?

12-35. При 100 К и $102 \cdot 10^3$ Па доза гелия занимает объем 10 л. При повышении температуры и увеличении давления до $202 \cdot 10^3$ Па объем газа стал равным 20 л. Вычислите температуру конечного состояния газа.

12-36. Как объяснить, что теплоемкость одноатомного газа не зависит от температуры?

12-37. Ниже приведены значения изобарной теплоемкости ($p$=const) $C^\circ_{p,\,298}$ и изохорной ($V$=const) $C^\circ_{V,\,298}$ теплоемкости [в Дж/(К·моль)] одноатомного, двухатомного и трехатомного газов:

| | $C^\circ_{p,\,298}$ | $C^\circ_{V,\,298}$ |
|---|---|---|
| He | 20,8 | 29,3 |
| $H_2$ | 28,8 | 37,2 |
| $CO_2$ | 37,2 | 45,5 |

Какие выводы Вы можете сделать при сравнении этих данных?

12-38. Как изменяются теплоемкости газов при увеличении числа атомов в молекуле? В чем причина неравенства изобарной и изохорной теплоемкостей?

12-39. Сколько нужно затратить теплоты на нагревание 2,24 л гелия от 0 до 100 °С при постоянном давлении?

12-40. Сколько нужно затратить теплоты на нагревание 1 моль азота от 20 до 30 °С при постоянном давлении?

12-41. Какое количество теплоты нужно сообщить 100 г водяного пара, чтобы нагреть его от 100 до 150 °С при постоянном давлении?

12-42. Сколько теплоты потребуется, чтобы нагреть 5 г газообразного хлора на 10 °С при постоянном объеме?

12-43. Как Вы объясните, почему а) изобарная и изохорная теплоемкости отличаются на величину, равную газовой постоянной, б) теплоемкости одноатомного и двухатомного газов, различаются на ту же величину?

12-44. Определите удельную теплоемкость азота при постоянном давлении и постоянном объеме.

12-45. В каком состоянии (атомном или молекулярном) находится парообразная ртуть, если на нагревание 20 г паров ртути от 20 до 30 °С при постоянном давлении потребовалось количество теплоты, равное 21 Дж?

12-46. Молекулы $CH_4$ и $CCl_4$ имеют одинаковое тетраэдрическое строение. Укажите, теплоемкость какого вещества больше, и объясните почему.

12-47. Объясните, почему теплоемкость при постоянном объеме $C_V$ водорода зависит от температуры:

| $T$, К | 50 | 298 | 2000 |
|---|---|---|---|
| $C_V$, Дж/(К·моль) | 12,6 | 20,9 | 29 |

12-48. Можно ли считать правило Дюлонга и Пти законом?

12-49. Расположите следующие металлы в порядке возрастания их удельных теплоемкостей: Ag, Zn, Al, Cr, Ni, Cu, Fe, Mg, Sn, Pb.

12-50. Определите удельную теплоемкость хрома. Какие данные Вам для этого нужны?

12-51. Найдите количество теплоты, необходимое для нагревания 5 г меди от 30 до 50 °С.

12-52. Какое количество теплоты выделится при охлаждении 50 г алюминия от 40 до 15 °С?

12-53. Навеска металла 0,3082 г вытесняет из хлороводородной кислоты 114,8 мл водорода при 20 °С и $9{,}997 \cdot 10^4$ Па. При окислении 1,026 г этого металла получено 1,277 г оксида. Удельная теплоемкость металла 0,389 Дж/(К·г). Вычислите атомную массу этого металла.

12-54. Рост давления (при обычной температуре) вызывает сильное уменьшение теплоемкости жидкой воды. Как это объяснить?

12-55. Значения энтропии веществ получают из данных по теплоемкостям. Теплоемкости инертных газов (одноатомные молекулы) одинаковы [$C^\circ_{p,\,298} = 20{,}786$ Дж/(К·моль)], а их энтропии возрастают по мере роста атомной массы:

| | $S^\circ_{298,15}$, Дж/(К·моль) | | $S^\circ_{298,15}$, Дж/(К·моль) |
|---|---|---|---|
| He | 126,043 | Kr | 163,971 |
| Ne | 133,666 | Xe | 169,573 |
| Ar | 154,733 | Rn | 167,762 |

Почему?

12-56. Качественно оцените (больше или меньше) изменение энтропии при смешении следующих газов, взятых по 1 молю (при 298 К):

He и Xe
He и Ne
$^4$He и $^3$He
$^{16}O_2$ и $^{18}O_2$

12-57. При растяжении резиновой полоски температура ее повышается. Какое состояние резины более вероятно — сжатое или растянутое? В каком состоянии порядок в системе выше? Какое состояние резины имеет более высокую энтропию?

12-58. Предположим, что кристалл оксида углерода CO со-

стоит из 1 моль молекул. Рассчитайте энтропию при 0 К в предположении, что молекулы расположены в кристаллической решетке а) полностью упорядоченно, например ...СОСОСОСОСО..., б) в полном беспорядке, например ...СООСОССОСОСООСОС....

12-59. Предложите способ вычисления энтропии кристаллического NO при температуре абсолютного нуля.

12-60. Почему размерности и единицы измерения газовой постоянной $R$, теплоемкости $C$ и энтропии $S$ одни и те же?

12-61. Чем объясняется рост энтропии при повышении температуры?

12-62. У какого вещества — этана, этилена или ацетилена — при равных температурах и давлениях и одинаковых агрегатных состояниях больше энтропия?

12-63. Энтропии некоторых ионов имеют отрицательный знак*. Как Вы считаете, при понижении температуры энтропия этих ионов становится более отрицательной или, наоборот, увеличивается?

12-64. При стремлении к абсолютному нулю энтропия кристалла оксида углерода приближается к значению 4,6 Дж/(К·моль). Как расположены молекулы CO в кристалле?

12-65. Проанализируйте формулы (обсудите влияние температуры, изменения объема и числа молей газообразных веществ на термодинамические характеристики процессов):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta F^\circ = \Delta U^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + p\Delta V = \Delta U^\circ + \Delta nRT$$

где $\Delta G$ — изменение изобарного (изобарно-изотермического потенциала) или энергии Гиббса в химическом процессе ($p$=const); $\Delta F$ — изменение изохорного (изохорно-изотермического потенциала) или энергии Гельмгольца в химическом процессе ($V$=const); $\Delta U$ — изменение внутренней энергии в химическом процессе; $\Delta H$ — изменение энтальпии в химическом процессе; $p$ — давление; $\Delta V$ — изменение объема; $\Delta n$ — изменение числа молей газообразных веществ; $\Delta n = n_{кон} - n_{исх}$; $R$ — универсальная газовая постоянная; $T$ — температура.

Выведите формулу, связывающую $\Delta G^\circ$ и $\Delta F^\circ$. Укажите условия, когда $\Delta H^\circ = \Delta U^\circ$, $\Delta G^\circ = \Delta F^\circ$, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ$, $\Delta F^\circ = \Delta U^\circ$, $\Delta G^\circ = \Delta F^\circ = 0$, $\Delta G^\circ < 0$, $\Delta G^\circ = 0$ и $\Delta G^\circ > 0$.

12-66. Приведите возможные объяснения, почему в справочниках даны значения $\Delta H^\circ$ и $\Delta G^\circ$, а не $\Delta U^\circ$ и $\Delta F^\circ$.

12-67. В изолированной системе проходит реакция

$$H_2\,(г) + Cl_2\,(г) = 2HCl\,(г)$$

Как изменяются внутренняя энергия, энтальпия и энтропия системы?

12-68. При стандартных условиях процесс

$$H_2\,(г) + 1/2O_2\,(г) = H_2O\,(ж)$$

---

* Энтропии ионов сравниваются с энтропией иона водорода, принятой равной нулю.

протекает самопроизвольно ($\Delta G^\circ < 0$). Возможен ли этот процесс в изолированной системе?

12-69. Реакция

$$3SiCl_4\,(ж) + 2Al_2O_3\,(к) = 3SiO_2\,(к) + 4AlCl_3\,(к \text{ или } ж)$$

проходит настолько бурно, что раствор хлорида кремния закипает. Как это объяснить?

12-70. Приведите примеры процессов, которые протекают самопроизвольно, но без заметного изменения температуры, т. е. без поглощения или выделения теплоты.

12-71. Предскажите знак изменения энтропии в реакции:

$$NH_4HCO_3\,(к) = NH_3\,(г) + CO_2\,(г) + H_2O\,(г)$$

Почему вещество устойчиво при стандартных условиях? Почему даже при повышении температуры скорость его разложения не слишком велика?

12-72. Предскажите знак изменения энтропии в следующих реакциях (проверьте предположения расчетами):

1) $CaO\,(к) + CO_2\,(г) = CaCO_3\,(к)$
2) $4Fe\,(к) + 3O_2\,(г) = 2Fe_2O_3\,(к)$
3) $N_2O_4\,(г) = 2NO_2\,(г)$
4) $2H_2O\,(г) = 2H_2\,(г) + O_2\,(г)$
5) $NH_3\,(г) + HCl\,(г) = NH_4Cl\,(к)$
6) $CaO\,(к) + H_2O\,(г) = Ca(OH)_2\,(к)$
7) $CaO\,(к) + H_2O\,(ж) = Ca(OH)_2\,(к)$
8) $CaO\,(к) + H_2O\,(ж) = Ca^{2+}\,(р) + 2OH^-\,(р)$
9) $Al_2O_3\,(к) + 3SO_3\,(г) = Al_2(SO_4)_3\,(к)$

12-73. Объясните, почему энтальпия реакции между кристаллическими веществами значительно меньше зависит от температуры по сравнению с энтальпией реакции между газообразными веществами.

12-74. Почему молекула $Cl_2O_7$ существует, хотя термодинамически она менее вероятна, чем $Cl_2O$ и $3O_2$?

12-75. При приближении температуры к абсолютному нулю изменение энтропии в реакции обычно приближается к нулю. Однако имеются исключения из этого правила, например:

$$C\,(\text{графит}) + 1/2O_2\,(к) = CO\,(к)$$
$$1/2N_2\,(к) + 1/2O_2\,(к) = NO\,(к)$$
$$CO_2\,(к) + C\,(к) = 2CO\,(к)$$

Для этих реакций даже при 0 К $\Delta S \neq 0$. Почему?

12-76. На карбонат натрия действуют кислотой, выделившийся газ направляют в сосуд с раствором щелочи, где образуется снова карбонат. Как объяснить, что одновременно происходит разложение и образование одного и того же вещества?

12-77. Термодинамические характеристики веществ 1 и 2 состава $C_2H_6O$ в газообразном состоянии таковы:

| | $\Delta H°_{обр,\ 298}$, кДж/моль | $S°_{298}$, Дж/(моль·К) | $\Delta G°_{обр,\ 298}$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| Вещество 1 | —234,81 | 282,59 | —168,28 |
| Вещество 2 | —184,05 | 267,06 | —112,93 |

Какое вещество, 1 или 2, является этиловым спиртом, какое диметиловым эфиром?

12-78. При сгорании 1 моль глюкозы $C_6H_{12}O_6$ до газообразных $CO_2$ и $H_2O$ изменение энтальпии составляет —2538,6 кДж/моль, а изменение изобарного потенциала равно —2818,6 кДж/моль (298 К). Как изменяется степень порядка в системе, в которой сгорает глюкоза? Вычислите изменение энтропии.

12-79. На основании следующих термодинамических характеристик докажите, что сгорание глюкозы является самопроизвольным процессом (при 298 К):

| | $\Delta H°_{обр}$, кДж/моль | $S°$, Дж/(К·моль) | $\Delta G°_{обр}$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| $C_6H_{12}O_6$(к) | —1274,4 | 212,1 | —919,4 |
| $CO_2$(г) | — 393,7 | 213,8 | —394,4 |
| $H_2O$(г) | — 241,8 | 188,7 | —228,6 |
| $O_2$(г) | — | 205,0 | — |

## § 13. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

13-1. Докажите, что закон Гесса: «тепловой эффект (или изменение энтальпии) химической реакции зависит только от начального и конечного состояния системы, но не зависит от пути перехода», является следствием первого закона термодинамики.

13-2. По одной из формулировок первого закона термодинамики в любом процессе приращение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$ системы равно количеству сообщенной системе теплоты $Q$ минус количество работы $A$, совершенной системой, т. е. $\Delta U = Q - A$. Очень важно, что из трех величин, входящих в это соотношение, только одна — $\Delta U$ однозначно определяется начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути перехода. Это означает, что $Q$ и $A$ зависят от способа совершения процесса. Поскольку теплота $Q$ связана с изменением энтальпии соотношением: $Q = -\Delta H$, следовательно, $\Delta H$ зависит от пути перехода и закон Гесса к $\Delta H$ не применим. Но это не так. Найдите ошибку в рассуждениях.

13-3. При сгорании 1 моль глюкозы $C_6H_{12}O_6$ до газообразных $CO_2$ и $H_2O$ выделяется 2538,6 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение реакции. Чему равно изменение энтальпии при сгорании 1 моль глюкозы? Напишите термодинамическое уравнение реакции. Зная $\Delta H°_{обр,\ 298}$ $CO_2$ (г) (—393,7 кДж/моль) и воды (—241,8 кДж/моль), вычислите $\Delta H°_{обр,\ 298}$ глюкозы.

13-4. Определите разницу между $Q_p$ и $Q_V$ при 100 и 1000 °С в следующих реакционных системах:

1) $HCl\,(г),\ O_2\,(г) \longrightarrow H_2O\,(г),\ Cl_2\,(г)$
2) $Fe_2O_3\,(к),\ CO\,(г) \longrightarrow FeO\,(к),\ CO_2\,(г)$
3) $Fe\,(к),\ H_2O\,(г) \longrightarrow FeO\,(к),\ H_2\,(г)$
4) $H_2O\,(г) \longrightarrow H_2\,(г),\ O_2\,(г)$
5) $MgO\,(к),\ CO_2\,(г) \longrightarrow MgCO_3\,(к)$
6) $CO\,(г),\ Cl_2\,(г) \longrightarrow COCl_2\,(г)$
7) $NO_2\,(г) \longrightarrow N_2O_4\,(г)$

13-5. В реакции 16,34 г цинка с 0,5 л 1 $M$ $H_2SO_4$ выделилось 41,425 кДж теплоты при постоянном объеме. Вычислите $Q_V$, $Q_p$, $\Delta H°$ и $\Delta U°$ (в кДж/моль).

13-6. На примере реакций

$Zn\,(к) + H_2SO_4\,(р) = ZnSO_4\,(р) + H_2\,(г)$ $\quad \Delta H°_{298} = -165{,}7$ кДж $(V = \text{const})$

$Zn\,(к) + H_2SO_4\,(р) = ZnSO_4\,(р) + H_2\,(г)$ $\quad \Delta H°_{298} = -163{,}2$ кДж $(p = \text{const})$

покажите, что

$$Q_p = Q_V - p\Delta V = Q_V - \Delta nRT$$

и

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$$

где $\Delta n$ — разность числа молей газообразных продуктов реакции и газообразных исходных веществ.

13-7. Рассчитайте стандартную энтальпию образования $NH_4NO_2$ (к), если тепловой эффект реакции (298 К) при постоянном объеме

$$NH_4NO_2\,(к) = N_2\,(г) + 2H_2O\,(ж)$$

равен $Q_V = +310$ кДж/моль $(\Delta U° = -310$ кДж/моль) и $\Delta H°_{обр,\,298}H_2O\,(ж) = 285{,}8$ кДж/моль.

13-8. Стандартная энтальпия образования CO (г) равна $\Delta H°_{298} = -110{,}5$ кДж/моль. При сгорании 1 моль CO выделяется 283,0 кДж теплоты. Вычислите стандартную энтальпию образования $CO_2$ (г).

13-9. Докажите (любым способом: при помощи примера, общих рассуждений, от противного и т. п.), что тепловой эффект реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ

$$\Delta H = \sum \Delta H_{обр}\,(\text{продуктов}) - \sum \Delta H_{обр}\,(\text{исх. веществ})$$

Оценка ответа проводится по 1) краткости доказательства, 2) оригинальности хода доказательства, 3) уровню научного характера текста, например по числу использованных научных терминов, 4) правильности логических приемов, 5) по тому, насколько понятным и ясным окажется доказательство.

13-10. Сколько потребуется сжечь углерода, чтобы нагреть 1 л воды от 20 до 100 °С, если $\Delta H°_{обр,\,298}CO_2\,(г) = -393{,}7$ кДж/моль.

13-11. Рассчитайте $\Delta H°$ реакции

$$CaO\ (к) + SiO_2\ (к) = CaSiO_3\ (к)$$

если стандартная энтальпия образования $\Delta H°_{обр}$ участвующих в реакции кристаллических веществ CaO, $SiO_2$, $CaSiO_3$ соответственно равна —636, —908, —1582 кДж/моль. Сформулируйте правило расчета $\Delta H$ реакции по известным энтальпиям образования участвующих в реакции веществ.

13-12. Определите $\Delta H°$ реакции

$$Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe$$

если $\Delta H°_{обр}Fe_2O_3 = 822{,}2$ кДж/моль и $\Delta H°_{обр}Al_2O_3 = 1669{,}8$ кДж/моль.

13-13. Вычислите количество теплоты, которое требуется на разложение 10 кг безводного карбоната натрия

$$Na_2CO_3\ (к) = Na_2O\ (к) + CO_2\ (г)$$

если известно, что

$Na_2CO_3\ (к) + SiO_2\ (к) = Na_2SiO_3\ (к) + CO_2\ (г)$; $\Delta H° = 81{,}04$ кДж

$Na_2O\ (к) + SiO_2\ (к) = Na_2SiO_3\ (к)$; $\Delta H° = -243{,}17$ кДж

13-14. Определите энтальпию разложения $H_2O_2$ на воду и кислород, используя следующие данные:

$SnCl_2\ (р) + 2HCl\ (р) + H_2O_2\ (р) = SnCl_4\ (р) + 2H_2O\ (ж)$; $\Delta H° = -393{,}3$ кДж

$SnCl_2\ (р) + 2HCl\ (р) + 1/2O_2\ (г) = SnCl_4\ (р) + H_2O\ (ж)$; $\Delta H° = -296{,}6$ кД

13-15. Вычислите количество теплоты, которое выделяется при производстве $10^6$ кг аммиака в сутки, если

$$N_2\ (г) + 3H_2\ (г) = 2NH_3\ (г); \quad \Delta H° = -92\ кДж$$

Предложите, как использовать эту теплоту.

13-16. Вычислите стандартную энтальпию образования $Fe_2O_3$, если известно изменение энтальпии (298) в реакции

$$Fe_2O_3\ (к) + 3CO\ (г) = 2Fe\ (к) + 3CO_2\ (г); \quad \Delta H° = -28{,}4\ кДж$$

Энтальпия образования $CO_2$ (г) и CO (г) равна соответственно —393,7 и —110,5 кДж/моль.

13-17. Исходя из данных для реакций окисления $As_2O_3$ кислородом и озоном

$As_2O_3\ (к) + O_2\ (г) = As_2O_5\ (к)$; $\Delta H° = -270{,}9$ кДж

$3As_2O_3\ (к) + 2O_3\ (г) = 3As_2O_5\ (к)$; $\Delta H° = -1096{,}5$ кДж

вычислите изменение энтальпии при переходе 1 моль кислорода в озон (298 К).

13-18. Вычислите изменение энтальпии (298 К) в реакции

$$2H_2S\ (г) + SO_2\ (г) = 3S\ (к) + 2H_2O\ (г)$$

если

$$H_2S\ (г) + 3/2O_2\ (г) = H_2O\ (ж) + SO_2\ (г); \quad \Delta H° = -561{,}1\ кДж$$

и стандартная энтальпия образования $SO_2$(г) составляет —296,2 кДж/моль.

13-19. Определите энтальпию образования (298 К) кристаллического пентахлорида фосфора из следующих данных:

$$P_4\,(к) + 6Cl_2\,(г) = PCl_3\,(ж); \qquad \Delta H^\circ = -1272{,}0\ кДж$$
$$PCl_3\,(ж) + Cl_2\,(г) = PCl_5\,(к); \qquad \Delta H^\circ = -137{,}2\ кДж$$

13-20. Вычислите $\Delta H^\circ$ реакций (298 К)

$$2PbS\,(к) + 3O_2\,(г) = 2PbO\,(к) + 2SO_2\,(г)$$
$$PbS\,(к) + PbSO_4\,(к) = 2Pb\,(к) + 2SO_2\,(г)$$

если энтальпии образования участвующих в реакциях веществ равны (в кДж/моль):

| | | | |
|---|---|---|---|
| PbS (к) | —100,4 | $SO_2$ (г) | —296,9 |
| PbO (к) | —219,2 | $PbSO_4$ (к) | —920,4 |

13-21. Вычислите энтальпию образования водного раствора азотистой кислоты, воспользовавшись энтальпиями (298 К) следующих реакций:

$$NH_4NO_2\,(р) = N_2\,(г) + 2H_2O\,(ж); \qquad \Delta H^\circ = -320{,}0\ кДж$$
$$NH_3\,(р) + HNO_2\,(р) = NH_4NO_2\,(р); \qquad \Delta H^\circ = -37{,}7\ кДж$$
$$NH_3\,(р) = 1/2N_2\,(г) + 3/2H_2\,(г); \qquad \Delta H^\circ = +84{,}9\ кДж$$
$$H_2\,(г) + 1/2O_2\,(г) = H_2O\,(ж); \qquad \Delta H^\circ = -285{,}8\ кДж$$

13-22. Вычислите изменение энтальпии в реакции

$$H_2\,(г) + 1/3O_3\,(г) = H_2O\,(г)$$

по следующим данным (298 К):

$$2O_3\,(г) = 3O_2\,(г); \qquad \Delta H^\circ = -288{,}9\ кДж$$
$$\Delta H^\circ_{обр}\,H_2O\,(г) = -241{,}8\ кДж/моль$$

13-23. Вычислите изменение энтальпии реакций (298 К)

$$CaO\,(к) + H_2O\,(ж) = Ca(OH)_2\,(к)$$
$$CaO\,(к) + CO_2\,(г) = CaCO_3\,(к)$$
$$Ca(OH)_2\,(к) + CO_2\,(г) = CaCO_3\,(к) + H_2O\,(ж)$$
$$CaCO_3\,(к) + CO_2\,(г) + H_2O\,(ж) = Ca(HCO_3)_2\,(к)$$

Используйте справочные данные, необходимые для расчета.

13-24. Вычислите стандартную энтальпию образования газообразного HBr на основании следующих данных (298 К):

$$2KBr\,(р) + Cl_2\,(г) = 2KCl\,(р) + Br_2\,(р); \qquad \Delta H^\circ = -92{,}9\ кДж$$
$$1/2H_2\,(г) + 1/2Cl_2\,(г) = HCl\,(р); \qquad \Delta H^\circ = -166{,}8\ кДж$$
$$Br_2\,(ж) = Br_2\,(р); \qquad \Delta H^\circ = -0{,}8\ кДж$$
$$HBr\,(г) = HBr\,(р); \qquad \Delta H^\circ = -81{,}2\ кДж$$

13-25. Вычислите стандартную энтальпию образования бромоводорода

$$1/2H_2\,(г) + 1/2Br_2\,(ж) = HBr\,(г)$$

на основании следующих данных (298 К):

| | |
|---|---|
| $2KBr\,(р) + Cl_2\,(г) = 2KCl\,(р) + Br_2\,(р)$; | $\Delta H° = -92{,}9$ кДж |
| $1/2H_2\,(г) + 1/2Cl_2\,(г) = HCl\,(р)$; | $\Delta H° = -166{,}8$ кДж |
| $KOH\,(р) + HCl\,(р) = KCl\,(р) + H_2O\,(ж)$; | $\Delta H° = -55{,}8$ кДж |
| $KOH\,(р) + HBr\,(р) = KBr\,(р) + H_2O\,(ж)$; | $\Delta H° = -55{,}8$ кДж |
| $Br_2\,(ж) = Br_2\,(р)$; | $\Delta H° = -0{,}8$ кДж |
| $HBr\,(г) = HBr\,(р)$; | $\Delta H° = -81{,}2$ кДж |

13-26. Ниже приведены энтальпии образования $\Delta H°_{обр,\,298}$ (в кДж/моль) атомов, ионов и молекул хлора в различных состояниях:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Cl\,(г)$ | 121,31 | $Cl_2\,(г)$ | 0 |
| $Cl^+\,(г)$ | 1383,69 | $Cl_2\,(р)$ | —26,78 |
| $Cl^-\,(г)$ | — 233,62 | $Cl_2^+\,(г)$ | 1107,92 |
| $Cl^-\,(р)$ | — 167,11 | | |

Пользуясь этими данными, рассчитайте: а) энтальпию ионизации атома хлора; б) сродство атома хлора к электрону ($\Delta H_{сродства}$); в) энтальпию ионизации молекулы хлора; г) энергию (энтальпию) связи и диссоциации молекулы хлора; д) энтальпию гидратации иона $Cl^-$; е) энтальпию растворения хлора в воде.

Какие другие энтальпии можно вычислить из этих данных?

13-27. Стандартные энтальпии образования брома $\Delta H°_{обр,\,298}$ (в кДж/моль) в различных состояниях имеют следующие значения:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Br\,(г)$ | 111,84 | $Br_2\,(ж)$ | 0 |
| $Br^+\,(г)$ | 1260,14 | $Br_2\,(г)$ | 30,91 |
| $Br^-\,(г)$ | —218,87 | $Br_2\,(р)$ | —0,84 |
| $Br^-\,(р)$ | —121,71 | | |

Проведите расчет, аналогичный расчету в задаче 13-26.

13-28. Ниже приведены стандартные энтальпии образования (298 К) иода (в кДж/моль) в различных состояниях и энтальпия фазового перехода:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $I\,(г)$ | 106,76 | $I_2\,(к)$ | 0 |
| $I^-\,(г)$ | —195,00 | $I_2\,(г)$ | 62,43 |
| $I^-\,(р)$ | —55,23 | $I_2\,(к) = I_2\,(г)$ | 62,43 |
| $I^+\,(г)$ | 1121,33 | | |

Проведите расчет, аналогичный расчету в задачах 13-26.

13-29. На основании данных задач 13-26, 13-27, 13-28 укажите свойства галогенов (в виде таблицы) и сформулируйте выводы о характере изменения свойства в подгруппе.

13-30. Вычислите стандартную энтальпию образования жидкого метилового спирта, воспользовавшись следующими данными:

| | |
|---|---|
| $H_2\,(г) + 1/2O_2\,(г) = H_2O\,(ж)$; | $\Delta H° = -285{,}8$ кДж |
| $C\,(к) + O_2\,(г) = CO_2\,(г)$; | $\Delta H° = -393{,}7$ кДж |
| $CH_3OH\,(ж) + 3/2O_2\,(г) = CO_2\,(г) + 2H_2O\,(ж)$; | $\Delta H° = -715{,}0$ кДж |

13-31. Тепловой эффект сгорания ацетилена, определенный в калориметрической бомбе при постоянном объеме и 298 К, равен 1301,6 кДж/моль. Вычислите $\Delta H°$ и $\Delta U°$ сгорания ацетилена. Какие данные нужны для вычисления $\Delta H°$ образования ацетилена с использованием энтальпии сгорания?

13-32. Энтальпии сгорания бензола и ацетилена равны соответственно —3270 и —1302 кДж/моль. Определите энтальпию превращения ацетилена в бензол

$$3C_2H_2\,(г) = C_6H_6\,(г)$$

Осуществимо ли превращение ацетилена в бензол?

13-33. Процесс сгорания сероуглерода

$$CS_2\,(г) + 3O_2\,(г) = CO_2\,(г) + 2SO_2\,(г); \qquad \Delta H° = -1080\ кДж$$

сопровождается светло-синим пламенем с такой низкой температурой, что в нем не обугливается даже бумага (хотя тепловой эффект сгорания сероуглерода велик). Как это можно объяснить?

13-34. Вычислите изменение энтальпии $\Delta H°$ в процессе превращения диметилового эфира в этиловый спирт:

$$CH_3OCH_3\,(г) = CH_3CH_2OH\,(г)$$

если

$$CH_3OCH_3\,(г) + 3O_2\,(г) = 2CO_2\,(г) + 3H_2O\,(г); \qquad \Delta H° = -1454\ кДж$$
$$CH_3CH_2OH\,(г) + 3O_2\,(г) = 2CO_2\,(г) + 3H_2O\,(г); \qquad \Delta H° = -1402\ кДж$$

Какое вещество — эфир или спирт — более устойчиво? Почему не происходит самопроизвольного превращения одного вещества в другое?

13-35. Сжигаются изомеры $C_9H_{20}$:

$$CH_3(CH_2)_7CH_3 \quad и \quad (CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_3$$

В каком случае выделится большее количество теплоты? Обсудите этот вопрос для других изомеров этого же вещества.

13-36. При определении энтальпии сгорания различных образцов октана $C_8H_{18}$ было обнаружено, что значение одного измерения отличается от другого на 5,4 кДж/моль. Чем объясняется такое различие?

13-37. Тепловой эффект сгорания нормального бутана на 8,4 кДж/моль выше, чем *изо*-бутана. Какой изомер более устойчив?

13-38. Теплота сгорания этана, этилена и ацетилена равна соответственно 70129, 64937 и 58657 кДж/м$^3$. Объясните, почему для сварки пользуются ацетиленом, а не этаном или этиленом.

13-39. Вычислите стандартную энтальпию сгорания этана в озоне

$$C_2H_6\,(г) + 7/3O_3\,(г) = 2CO_2\,(г) + 3H_2O\,(ж)$$

если $\Delta H°_{сгор}C_2H_6$ в $O_2 = -1561{,}0$ кДж/моль и $\Delta H°_{обр}O_3 = 142{,}3$ кДж/моль.

13-40. При сгорании 1 л ацетилена выделяется 58,0 Дж теплоты. Пользуясь этими данными, составьте учебную задачу и дайте ее решить вашим товарищам.

13-41. Определите стандартные энтальпии сгорания этана в атомном кислороде (воображаемый процесс), молекулярном кислороде и озоне:

$$C_2H_6\,(г) + 7O\,(г) = 2CO_2\,(г) + 3H_2O\,(г)$$
$$C_2H_6\,(г) + 7/2O_2\,(г) = 2CO_2\,(г) + 3H_2O\,(г)$$
$$C_2H_6\,(г) + 7/3O_3\,(г) = 2CO_2\,(г) + 3H_2O\,(г)$$

13-42. При сгорании 1 л ацетилена выделяется 58,0 Дж теплоты. Можно ли на основании этих данных вычислить стандартную энтальпию сгорания ацетилена?

13-43. При нейтрализации 1 л 1 *М* HCl с помощью 1 л 1 *М* раствора NaOH выделилось 57,3 кДж теплоты. Определите: а) сколько теплоты выделится при нейтрализации 200 мл 0,45 *М* HCl с помощью 200 мл 0,45 *М* раствора NaOH; б) сколько теплоты выделится при сливании 300 мл 0,5 *М* HCl и 200 мл 0,5 *М* раствора NaOH; в) сколько теплоты выделится при сливании 300 мл 0,5 *М* HCl и 200 мл 0,3 *М* раствора NaOH; г) сколько взято гидроксида натрия для приготовления раствора, если при сливании полученного раствора с кислотой выделилось 42,89 кДж теплоты; д) каково изменение энтальпии при нейтрализации 1 л 1 *М* $HClO_4$ с помощью 1 л 1 *М* раствора KOH?

13-44. При нейтрализации 0,5 л 0,2 *М* HCl с помощью 0,5 л 0,2 *М* раствора NaOH выделилось 5,73 кДж теплоты. Рассчитайте концентрацию раствора HCl, если при смешении 0,5 л его с 0,45 л 0,25 *М* раствора NaOH выделилось 0,573 кДж теплоты.

13-45. Зная энтальпию нейтрализации сильных кислот и оснований

$$H^+\,(р) + OH^-\,(р) = H_2O\,(ж);\qquad \Delta H°_{нейтр} = -57{,}32\ кДж$$

и энтальпию образования жидкой воды

$$H_2\,(г) + 1/2O_2\,(г) = H_2O\,(ж);\qquad \Delta H°_{обр} = -285{,}96\ кДж$$

и, предполагая, что энтальпия образования иона водорода $H^+$ в водном растворе

$$1/2H_2\,(г) = H^+\,(р)$$

равна нулю, определите энтальпию образования гидроксид-иона из простых веществ.

13-46. При экспериментальном изучении некоторых кислот фосфора было найдено, что их энтальпии нейтрализации

(в кДж/моль) зависят от количества прибавленного сильного основания:

| Прибавлено моль NaOH к 1 моль кислоты | $H_3PO_2$ | $H_3PO_3$ | $H_3PO_4$ | $H_4P_2O_7$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,5 | —32,2 | —31,1 | —30,7 | —30,0 |
| 1 | —63,2 | —62,0 | —62,0 | —60,2 |
| 2 | —63,9 | —119,0 | —113,3 | —119,9 |
| 3 | —64,0 | —121,1 | —142,4 | —180,7 |
| 4 | —64,1 | —121,9 | —146,4 | —220,7 |
| 5 | —64,3 | —122,0 | —147,6 | —227,9 |

Какие выводы Вы можете сформулировать?

13-47. Вычислите относительную погрешность обыкновенного термометра при +100, +20, 0 и —20 °С, если абсолютная погрешность равна а) 1 °С, б) 0,05 °С.

13-48. Вычислите энтальпию образования $Ca(OH)_2$ из CaO и $H_2O$, если при растворении 1 кг CaO и $Ca(OH)_2$ в воде выделяется 76,7 и 11,7 кДж теплоты соответственно.

13-49. Энтальпии растворения (до бесконечно разбавленного раствора) $CuSO_4$, $CuSO_4 \cdot H_2O$ и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ равны соответственно —66,5, —38,9 и +11,7 кДж/моль (298 К). Вычислите энтальпию гидратации сульфата меди одной и пятью молекулами воды (жидкость). Как вычислить энтальпию гидратации парообразной водой?

13-50. Определите энтальпию гидратации карбоната натрия

$$Na_2CO_3\,(к) + 10H_2O\,(ж) = Na_2CO_3 \cdot 10H_2O\,(к)$$

если известны энтальпии растворения безводной соды

$$Na_2CO_3\,(к) + H_2O\,(ж) = Na_2CO_3\,(р); \qquad \Delta H^\circ = -24{,}6 \text{ кДж}$$

и кристаллогидрата

$$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O\,(к) + H_2O\,(ж) = Na_2CO_3\,(р); \qquad \Delta H^\circ = +66{,}6 \text{ кДж}$$

13-51. При растворении 4 г безводного сульфата меди в большом количестве воды выделяется 1680 Дж теплоты. При растворении 5 г пентагидрата сульфата меди в том же количестве воды поглощается 227 Дж теплоты. Вычислите $\Delta H^\circ$ процесса:

$$CuSO_4\,(к) + 5H_2O\,(ж) = CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

13-52. Энтальпии растворения безводного карбоната натрия и его кристаллогидратов (в 400 объемах воды при 18 °С) равны (в кДж/моль):

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Na_2CO_3$ | —24,6 | $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ | 43,9 |
| $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ | —10,5 | $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ | 66,6 |

Вычислите энтальпии последовательной гидратации соли и энтальпии гидратации безводного карбоната 1, 7 и 10 молекулами воды. Объясните знаки энтальпий растворения.

13-53. Энтальпии растворения безводного хлорида натрия и его кристаллогидратов (в 400 объемах воды при 18 °С) равны (в кДж/моль):

| | | | |
|---|---|---|---|
| $MgCl_2$ | —149,9 | $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ | —41,8 |
| $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ | —85,4 | $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ | —12,31 |

Составьте как можно больше вопросов и задач по этим данным.

13-54. Определите энтальпию реакции

$$Li(г) + Na^+(г) = Li^+(г) + Na(г)$$

зная энергии ионизации:

$$Li(г) = Li^+(г) + e^-; \qquad \Delta H = 520 \text{ кДж/моль}$$
$$Na(г) = Na^+(г) + e^-; \qquad \Delta H = 496 \text{ кДж/моль}$$

Возможен ли процесс передачи электрона атомом лития положительно заряженному иону натрия? Укажите окислитель и восстановитель в данной реакции.

13-55. Рассчитайте энтальпию реакции

$$F(г) + Li(г) = F^-(г) + Li^+(г)$$

если

$$F(г) + e^- = F^-(г); \qquad \Delta H_{сродства} = -322 \text{ кДж}$$
$$Li(г) = Li^+(г) + e^-; \qquad \Delta H_{иониз} = 520 \text{ кДж}$$

Возможна ли эта реакция? Укажите окислитель и восстановитель.

13-56. Рассчитайте энергию связи H—Br, исходя из следующих данных: изменение энтальпии при образовании HBr из газообразного водорода и жидкого брома равно 36,4 кДж/моль; энтальпия испарения брома составляет 15,4 кДж/моль; энтальпии диссоциации водорода и газообразного брома равны соответственно 432,2 и 192,4 кДж/моль.

13-57. Вычислите среднюю энергию связи N—F на основании следующих данных

$$NF_3(г) = NF_2(г) + F(г); \qquad \Delta H° = 242,7 \text{ кДж}$$
$$NF_2(г) = NF(г) + F(г); \qquad \Delta H° = 318,0 \text{ кДж}$$
$$NF(г) = N(г) + F(г) \qquad \Delta H° = 301,2 \text{ кДж}$$

Объясните, почему больше энергии требуется на отрыв второго и третьего атомов фтора, чем первого.

13-58. Рассчитайте среднюю энергию связи C—H в молекуле метана на основании следующих данных:

$$C(\text{графит}) + 2H_2(г) = CH_4(г); \qquad \Delta H° = -74,9 \text{ кДж}$$
$$C(\text{графит}) = C(г); \qquad \Delta H° = 715,0 \text{ кДж}$$
$$H_2(г) = 2H(г); \qquad \Delta H° = 432,0 \text{ кДж}$$

Экспериментально получены следующие энтальпии последовательной диссоциации метана

$$CH_4\,(г) = CH_3\,(г) + H\,(г); \qquad \Delta H = 435\ кДж$$
$$CH_3\,(г) = CH_2\,(г) + H\,(г); \qquad \Delta H = 444\ кДж$$
$$CH_2\,(г) = CH\,(г) + CH\,(г); \qquad \Delta H = 444\ кДж$$
$$CH\,(г) = C\,(г) + H\,(г); \qquad \Delta H = 335\ кДж$$

Рассчитайте среднюю энергию связи С—Н по этим данным. Обсудите характер и причины различного изменения энергии связи по мере отрыва атомов водорода.

13-59. Рассчитайте энергию связи С—Н в молекулах: $CH_4$, $CH_3$, $CH_2$, CH, исходя из значений энтальпий их образования (в кДж/моль):

| | | | |
|---|---|---|---|
| H(г) | 216,1 | $CH_2$ | 376,6 |
| C(г) | 715,1 | $CH_3$ | 142,3 |
| CH | 594,2 | $CH_4$ | —74,8 |

Вычислите среднюю энергию связи С—Н.

13-60. Вычислите энергию (энтальпию) связи С—С в молекуле этана $C_2H_6$ на основании следующих данных:

$$2C\,(графит) + 3H_2\,(г) = C_2H_6\,(г); \qquad \Delta H = -85\ кДж$$
$$C\,(графит) = C\,(г); \qquad \Delta H = 716\ кДж$$
$$H_2\,(г) = 2H\,(г); \qquad \Delta H = 432\ кДж$$

Энергию связи С—Н примите равной энергии связи в молекуле $CH_4$ (413 кДж/моль).

13-61. Воспользовавшись некоторыми данными задачи 13-60, рассчитайте энергию связи С=С в молекуле этилена [$\Delta H°_{обр}C_2H_4 = 52$ кДж/моль]. Какова природа этой связи?

13-62. Воспользовавшись некоторыми данными задачи 13-60, рассчитайте энергию связи С≡С в молекуле ацетилена [$\Delta H°_{обр}C_2H_2 = 227$ кДж/моль]. Какова природа этой связи?

13-63. Воспользовавшись некоторыми данными задачи 13-60, рассчитайте энергию связи С—С в молекуле бензола [$\Delta H°_{обр}C_6H_6 = 83$ кДж/моль]. Сравните полученное значение с энергиями связи в молекулах этана, этилена и ацетилена (см. задачи 13-60, 13-61 и 13-62). Какова природа связи С—С в молекуле бензола?

13-64. Сравните энтальпию образования этана, этилена и ацетилена с энергиями связи между атомами углерода (в кДж/моль)

| | $\Delta H°_{обр,\ 298}$ | $\Delta H_{св}$ |
|---|---|---|
| $C_2H_6$ | —85 | 335 |
| $C_2H_4$ | 52 | 592 |
| $C_2H_2$ | 227 | 811 |

Почему при переходе от этана к ацетилену прочность связи между атомами углерода возрастает, а устойчивость по отношению к простым веществам понижается?

13-65. Связь C≡C в ацетилене прочнее связи N≡N в азоте. Почему ацетилен горит, а азот нет?

13-66. Если при последовательной диссоциации молекулы (отрывается по одному атому) состояние гибридизации орбиталей центрального атома не изменяется, различие между энтальпиями связи и средней энтальпией связи не слишком значительное ($\approx 10\%$). Ниже приведены энтальпии последовательной диссоциации молекул фторидов бария и магния:

$MgF_2\,(г) = MgF\,(г) + F\,(г)$; $\Delta H = 544$ кДж

$MgF\,(г) = Mg\,(г) + F\,(г)$; $\Delta H = 502$ кДж

$BaF_2\,(г) = BaF\,(г) + F\,(г)$; $\Delta H = 794$ кДж

$BaF\,(г) = Ba\,(г) + F\,(г)$; $\Delta H = 368$ кДж

Вычислите средние энтальпии связей в молекулах $MgF_2$ и $BaF_2$. Чем различаются процессы последовательной диссоциации фторидов магния и бария?

13-67. Воспользовавшись энтальпиями следующих реакций

$HOH = H + O + H$; $\Delta H = 924{,}6$ кДж

$HOH = H + OH$; $\Delta H = 497{,}9$ кДж

$OH = O + H$; $\Delta H = 426{,}8$ кДж

рассчитайте среднюю энергию связи O—H в молекуле воды.

13-68. Вычислите изменение энтальпии в реакции

$$ClF\,(г) + HCl\,(г) = Cl_2\,(г) + HF\,(г)$$

исходя из энергий связи:

$ClF\,(г) = Cl\,(г) + F\,(г)$; $\Delta H = 246{,}9$ кДж

$HCl\,(г) = H\,(г) + Cl\,(г)$; $\Delta H = 427{,}6$ кДж

$Cl_2\,(г) = 2Cl\,(г)$; $\Delta H = 238{,}4$ кДж

$HF\,(г) = H\,(г) + F\,(г)$; $\Delta H = 561{,}9$ кДж

Сформулируйте правило расчета энтальпии реакции на основании энтальпий связи молекул, участвующих в реакции. Для какого типа реакций этот способ применим?

13-69. Связи в $N_2$ и $H_2$ прочнее связей в $NH_3$. Почему же происходит реакция синтеза аммиака?

13-70. Рассмотрите две реакции:

$SiO_2\,(к) + 2Mg\,(к) = 2MgO\,(к) + Si\,(к)$; $\Delta H^\circ = -372$ кДж

$MnO_2\,(к) + 2C\,(к) = 2CO\,(г) + Mn\,(к)$; $\Delta H^\circ = 293$ кДж

Объясните, почему энтальпии этих реакций имеют различные знаки.

13-71. На рис. 13-1 показан энтальпийный цикл в системе галогенидов элементов главной подгруппы второй группы. К каким процессам относятся энтальпии $\Delta H_1$, $\Delta H_2$, $\Delta H_3$, $\Delta H_4$, $\Delta H_5$, $\Delta H_6$? Обсудите характер изменения энтальпий в различных рядах соединений:

$$M = Be,\ Mg,\ Ca,\ Sr,\ Ba,\ Ra$$

$$Г = F,\ Cl,\ Br,\ I$$

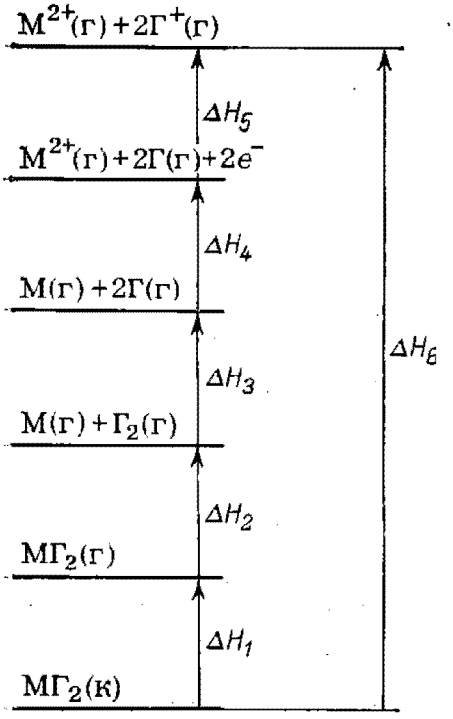



РИС. 13-1

Для каких М или Г энтальпии максимальны или минимальны? Предположите, что образуются не $МГ_2$, а соединения МГ или $МГ_3$, и укажите, как изменятся численные значения энтальпий в этих случаях.

13-72. Какие связи разрываются и образуются в следующих реакциях:

1) $2H_2O\,(г) = 2H_2\,(г) + O_2\,(г)$
2) $2CO\,(г) = CO_2\,(г) + C\,(к)$
3) $NH_3\,(г) + HCl\,(г) = NH_4Cl\,(к)$
4) $NH_4NO_3\,(к) = N_2O\,(г) + 2H_2O\,(г)$
5) $C_2H_5OH\,(г) = C_2H_4\,(к) + H_2O\,(г)$

Какие связи имеют бóльшие энергии? Предскажите знак $\Delta H$ в этих реакциях. Предскажите влияние температуры на равновесия этих реакций. Каков знак $\Delta S$ в этих реакциях? Сравните Ваши ответы с результатами вычисления по справочным данным.

13-73. Можно ли на основании изменений энтальпии в реакциях

$$LiBr\,(к) + 2H_2O\,(ж) = LiBr\cdot 2H_2O\,(к); \qquad \Delta H^\circ = -126\ кДж$$
$$LiBr\,(к) + 2NH_3\,(ж) = LiBr\cdot 2NH_3\,(к); \qquad \Delta H^\circ = -109\ кДж$$

сказать, какая молекула — $H_2O$ или $NH_3$ — имеет бóльшую склонность к взаимодействию с бромидом лития. Над каким составом более высокое давление (аммиака или паров воды)?

13-74. Сформулируйте правила вычисления изменения энтальпии в химической реакции по известным значениям а) энтальпии образования, б) энтальпии сгорания, в) энергии химической связи.

13-75. Сколько нужно сжечь углерода, чтобы разность между суммой масс продуктов реакции и суммой масс исходных веществ составила 1 г?

## § 14. РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

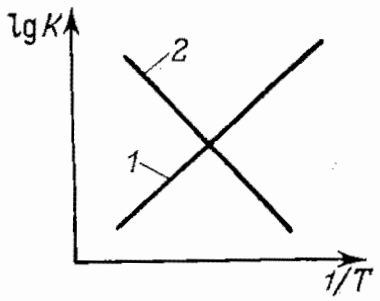
14-1. Как объяснить, почему изменение температуры в равновесной системе приводит к смещению равновесия?

14-2. Преобразуйте соотношение

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT\ln K$$

таким образом чтобы было видно, как температура влияет на константу равновесия К.

14-3. Согласно принципу Ле Шателье влияние температуры на равновесие определяется знаком и величиной теплового эффекта процесса. Объясните, почему влияние температуры определяется энтальпией процесса, не энтропийным членом $T\Delta S$, хотя повышение температуры соответствует увеличению как самого члена $T\Delta S$, так и в большинстве случаев энтропии системы.




14-4. Назовите факторы, смещающие равновесие и изменяющие константу равновесия.

14-5. Назовите факторы, позволяющие смещать равновесие, не изменяя константы равновесия.

14-6. Почему чем больше тепловой эффект реакции, тем сильнее сказывается изменение температуры на равновесие и константу равновесия?

14-7. На рис. 14-1 приведены зависимости константы равновесия от температуры двух реакций. Укажите, какая реакция, (*1*) или (*2*), протекает с выделением теплоты, какая с поглощением?

14-8. Влияет ли температура на равновесие реакций с $\Delta H = 0$?

14-9. В какую сторону сместятся следующие равновесия при повышении температуры:

$$N_2 + O_2 = 2NO - Q$$
$$2CO + 2H_2 = CH_4 + CO_2 + Q$$
$$CO_2 + C = 2CO - Q$$

14-10. При повышении температуры равновесное давление кислорода над оксидом кобальта CoO возрастает. Укажите, с поглощением или с выделением теплоты проходит диссоциация оксида кобальта.

14-11. С повышением температуры равновесие реакции

$$SO_2 + 1/2O_2 = SO_3$$

смещается влево. Сделайте вывод о знаке теплового эффекта.

14-12. Ниже показано направление смещения равновесия процессов при изменении температуры:

| | |
|---|---|
| $H_2$ (г), $O_2$ (г) ⟵ $H_2O$ (г) | (температура повышается) |
| HCl (г) ⟶ $H_2$ (г), $Cl_2$ (г) | (температура повышается) |
| $H_2$ (г), $N_2$ (г) ⟶ $NH_3$ (г) | (температура понижается) |
| $CaCO_3$ (к) ⟶ CaO (к), $CO_2$ (г) | (температура повышается) |
| $H_2O$ (г) ⟵ $H_2$ (г), $O_2$ (г) | (температура понижается) |

Предскажите знак теплового эффекта и знак изменения энтальпии для каждой реакции. Предложите несколько аналогичных примеров.

14-13. Как влияет изменение давления на равновесие следующих систем:

1) $H_2$ (г), $H_2O$ (г), $O_2$ (г)
2) $H_2$ (г), HCl (г), $Cl_2$ (г)
3) $NH_3$ (г), $H_2$ (г) $N_2$ (г)
4) HCl (г), $H_2O$ (г), $O_2$ (г), $Cl_2$ (г)
5) $CH_4$ (г), $CO_2$ (г), $H_2O$ (г), $O_2$ (г)
6) $CH_4$ (г), $CS_2$ (г), $H_2$ (г), $H_2S$ (г)
7) $CH_4$ (г), $H_2$ (г), $CO_2$ (г), $H_2O$ (г)
8) $H_2O$ (г), $H_2$ (г), $CO_2$ (г), CO (г)

14-14. При высоких температурах (около 1000 °С) процесс разложения метана протекает несколькими путями:

$$CH_4 \longrightarrow C, H_2$$
$$CH_4 \longrightarrow C_2H_2, H_2$$
$$CH_4 \longrightarrow C_2H_4, H_2$$

По значениям энергий связи (задачи № 13-58, 13-61, 13-62, 13-64), рассчитайте тепловые эффекты каждого процесса и предскажите, как влияет температура и давление на прохождение этих процессов.

14-15. Стандартные энтальпии образования CO и $CO_2$ равны соответственно —110,5 и —393,7 кДж/моль. Укажите условия (повышение или понижение температуры и давления), благоприятствующие прохождению реакций в системе углерод — кислород:

$$CO_2 = C + O_2$$
$$C + {}^1/_2O_2 = CO$$
$$CO_2 + C = 2CO$$
$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

14-16. Какие условия следует указать, чтобы ответить на вопрос, в какую сторону смещается равновесие в системах:

$N_2$ (г), $O_2$ (г), NO (г)
$Cl_2$ (г), HCl (г), $O_2$ (г), $H_2O$ (г)
$COCl_2$ (г), CO (г), $Cl_2$ (г)

при добавлении в равновесную систему инертного газа?

14-17. В какую сторону сместится равновесие реакции

$$COCl_2 \text{ (г)} = CO \text{ (г)} + Cl_2 \text{ (г)}$$

при введении в равновесную систему инертного газа при а) $V$=const; б) $p$=const.

14-18. Тепловой эффект реакции

$$1/2N_2 + 3/2H_2 = NH_3$$

при температурах 20, 500 и 700 °С равен соответственно 46,4, 53,1 и 55,2 кДж/моль. Почему при повышении температуры тепловой эффект возрастает?

14-19. Укажите, как использовать реакцию

$$HDO + H_2S = HDS + H_2O$$

для обогащения обычной воды тяжелой, учитывая, что равновесие реакции смещается право при повышении температуры?

14-20. На некоторых старых заводах по производству аммиака, азотной кислоты и азотных удобрений можно наблюдать как из труб в атмосферу выбрасывается красно-желтого цвета газ. Объясните причину различной интенсивности его окраски в зависимости от времени года (лето и зима).

14-21. Предложите способы получения газообразного хлороводорода из концентрированной хлороводородной кислоты.

14-22. Предскажите влияние электрического и магнитного полей на равновесие газообразной системы $H_2$—$O_2$—$H_2O$.

14-23. Для каких газов константа равновесия реакций с их участием не зависит от давления? В каких условиях эта зависимость становится заметной?

14-24. Для повышения выхода бензина из нефти ее подвергают крекингу, для чего нефть или высокотемпературные продукты ее перегонки нагревают до 500—700 °С без доступа воздуха под давлением $7{,}30 \cdot 10^5$ Па. Объясните, почему нужно повышенное давление (в этом процессе высшие углеводороды расщепляются на низкомолекулярные углеводороды, и пониженное давление должно способствовать расщеплению по принципу Ле Шателье)?

14-25. Известно, что аммиак и хлороводород очень хорошо растворяются в воде. Почему их растворы очень сильно пахнут аммиаком или хлороводородом?

14-26. Для изучения равновесий при высоких температурах иногда пользуются так называемым методом закалки, который заключается в том, что равновесную газовую смесь, например $H_2$, $O_2$ и $H_2O$, находящуюся при высокой температуре, быстро охлаждают до температуры, при которой реакция не проходит. Далее исследуют состав газа и полученные концентрации подставляют в выражение константы равновесия. Как вычисленная константа равновесия будет отличаться (больше, меньше) от действительной при высокой температуре?

14-27. Предложите возможные объяснения, почему концентрация вещества в кристаллическом и жидком состояниях не входит в выражение константы равновесия.

14-28. Напишите выражения констант равновесия образования из простых веществ жидкой и газообразной воды.

14-29. Выведите выражения констант равновесия* следующих гетерогенных процессов:

1) $6Fe_2O_3$ (к) $= 4Fe_3O_4$ (к) $+ O_2$ (г)

2) $3Fe_2O_3$ (к) $+ H_2$ (г) $= 2Fe_3O_4$ (к) $+ H_2O$ (г)

3) $AgCl$ (к) $= Ag^+$ (р) $+ Cl^-$ (р) $\quad (K = ПР^{**})$

4) $As_2S_3$ (к) $= 2As^{3+}$ (р) $+ 3S^{2-}$ (р) $\quad (K = ПР)$

5) S (к) $+ O_2$ (г) $= SO_2$ (г) (сгорает газообразная сера)

6) $CaCO_3$ (к) $+ HCl$ (р) $= CaCl_2$ (р) $+ CO_2$ (г)

Предложите другие объяснения, почему в константу равновесия не входят концентрации твердых фаз. При каких условиях это утверждение правильно?

---

* Рассмотрим следующий пример:
Выражение константы равновесия гетерогенного процесса

$$CaCO_3 \text{ (к)} = CaO \text{ (к)} + CO_2 \text{ (г)}$$

при некоторой температуре может быть выведено следующим путем. Скорость перехода молекул $CO_2$ с поверхности $CaCO_3$ (прямой реакции) $v_{пр}$ пропорциональная площади этой поверхности $П_{CaCO_3}$:

$$v_{пр} \sim П_{CaCO_3}$$

Введя коэффициент пропорциональности (константу скорости) получим:

$$v_{пр} = k_{пр} П_{CaCO_3}$$

Скорость обратного процесса пропорциональна парциальному давлению $CO_2$ и площади поверхности оксида кальция:

$$v_{обр} \sim p_{CO_2} П_{CaO}$$

или, введя коэффициент пропорциональности:

$$v_{обр} = k_{обр} p_{CO_2} П_{CaO}$$

При равновесии

$$v_{пр} = v_{обр} \quad \text{и} \quad П_{CaO} = П_{CaCO_3}$$

(так как процесс совершается только в месте контакта кристаллических веществ).
Поэтому

$$k_{пр} П_{CaCO_3} = k_{обр} p_{CO_2} П_{CaO}$$

Далее получаем выражение константы равновесия

$$K = \frac{k_{пр}}{k_{обр}} = p_{CO_2}$$

в которую не входят концентрации кристаллических фаз.

** ПР — константа равновесия, называемая произведением растворимости (см. ниже, § 29).

14-30. Каково влияние давления на равновесие следующих систем:

1) $Fe_2O_3$ (к), Fe (к), $H_2$ (г), $H_2O$ (г)
2) $Fe_3O_4$ (к), FeS (к), $S_2$ (г), $O_2$ (г)
3) $CO_2$ (г), $CaCO_3$ (к), CaO (к)
4) $H_2O$ (ж), $H_2O$ (г)
5) $H_2O$ (к), $H_2O$ (ж)
6) Mg (к), $Mg_3N_2$ (к), $N_2$ (г)
7) CuO (к), CO (г), $CO_2$ (г), Cu (к)
8) C (к), $CH_4$ (г), $H_2$ (г)
9) ZnS (к), ZnO (к), $SO_2$ (г), $O_2$ (г)
10) $Fe_2O_3$ (к), $Fe_3O_4$ (к), $O_2$ (г)
11) FeS (к), $CuSO_4$ (к), CuO (к), FeO (к), $SO_2$ (г)
12) $MgCl_2$ (к), MgO (к), $O_2$ (г), $Cl_2$ (г)
13) $Fe_3C$ (к), Fe (к), $O_2$ (г), CO (г)
14) $Fe_3C$ (к), CO (г), $CO_2$ (г), Fe (к)
15) $Fe_3C$ (к), Fe (к), $H_2O$ (г), CO (г), $H_2$ (г)
16) $Fe_3C$ (к), Fe (к), $H_2$ (г), $CH_4$ (г)
17) Fe (к), $Fe_2O_3$ (к), CO (г), $CO_2$ (г)
18) $CO_2$ (г), CO (г), $Fe_2O_3$ (к), $Fe_3O_4$ (к)
19) $Fe_2O_3$ (к), Fe (ж), $H_2O$ (г), $H_2$ (г)
20) $NH_4HCO_3$ (к), $NH_3$ (г), $CO_2$ (г), $H_2O$ (г)
21) C (алмаз), C (графит)

Напишите выражения константы равновесия для каждой реакции.

14-31. Напишите выражения константы равновесия (если это возможно) для следующих реакций:

1) $Al_2O_3$ (к) + $H_2O$ (ж) = $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (к)
2) $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (к) = $Al_2O_3$ (к) + $H_2O$ (г)
3) $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (к) + $2H_2O$ (ж) = $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (к)
4) $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (к) = $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (к) + $2H_2O$ (г)

14-32. Найдите выражения, связывающие константы равновесия следующих реакций:

1) $Fe_3O_4$ (к) + $H_2$ (г) = 3FeO (к) + $H_2O$ (г) $K_1$
2) 3FeO (к) + $3H_2$ (г) = 3Fe (к) + $3H_2O$ (г) $K_2$
3) $Fe_3O_4$ (к) + $4H_2$ (г) = 3Fe (к) + $4H_2O$ (г) $K_3$
4) $3Fe_2O_3$ (к) + $H_2$ (г) = $2Fe_3O_4$ (к) + $H_2O$ (г) $K_4$
5) $Fe_2O_3$ (к) + $H_2$ (г) = 2FeO (к) + $H_2O$ (г) $K_5$
6) $Fe_2O_3$ (к) + $3H_2$ (г) = 2Fe (к) + $3H_2O$ (г) $K_6$

14-33. Выразите константу равновесия реакции

$$2H_2\,(г) + O_2\,(г) = 2H_2O\,(г) \quad K_1$$

через константы равновесия реакций

$$2CO_2\,(г) = 2CO\,(г) + O_2\,(г) \quad K_2$$
$$CO\,(г) + H_2O\,(г) = CO_2\,(г) + H_2\,(г) \quad K_3$$

14-34. Выразите константу равновесия $K_p$ реакции

$$CO_2\,(г) + C\,(к) = 2CO\,(г) \qquad K_1$$

через константы равновесия реакций

$$O_2\,(г) + C\,(к) = CO_2\,(г) \qquad K_2$$

$$2CO_2\,(г) = 2CO\,(г) + O_2\,(г) \qquad K_3$$

и предскажите влияние давления на равновесие.

14-35. Константа равновесия реакции образования аммиака из простых веществ может быть написана различными способами в зависимости от коэффициентов уравнения:

$$3H_2 + N_2 = 2NH_3$$

$$H_2 + 1/3N_2 = 2/3NH_3$$

$$3/2H_2 + 1/2N_2 = NH_3$$

Различаются ли численно константы равновесия ($T$=const)? Если различаются, то выведите математическое соотношение между ними.

14-36. Как различаются константы равновесия реакции диссоциации воды в зависимости от способа написания уравнения:

$$2H_2O\,(г) = 2H_2\,(г) + O_2\,(г) \qquad K_1$$

$$H_2O\,(г) = H_2\,(г) + 1/2O_2\,(г) \qquad K_2$$

14-37. Как отличаются численные значения $K_c$ и $K_p$ при 300 К следующих газовых реакций:

$$H_2O = H_2 + 1/2O_2$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

$$N_2O_4 + 1/2O_2 = N_2O_5$$

$$2HI = H_2 + I_2$$

$$N_2 + 1/2O_2 = N_2O$$

Каким значением газовой постоянной следует пользоваться при расчете?

14-38. Для вычисления константы равновесия, реакции, например:

$$H_2\,(г) + 1/2O_2\,(г) = H_2O\,(г)$$

необходимо знать концентрации участников реакции. В каких случаях достаточно измерить концентрацию одного, двух или всех веществ в равновесной системе?

14-39. По известным значениям констант равновесия газовых реакций (1000 К)

$$2SO_3 = 2SO_2 + O_2 \qquad K_p = 4{,}7 \cdot 10^{-4}\ \text{Па}$$

$$2CO_2 = 2CO + O_2 \qquad K_p = 3{,}7 \cdot 10^{-16}\ \text{Па}$$

вычислите константу равновесия реакции

$$SO_2 + CO_2 = SO_3 + CO$$

В каких единицах измерения выражается эта константа?

14-40. Предложите методы определения констант равновесия реакций типа

$$FeO\,(к) + H_2\,(г) = Fe\,(к) + H_2O\,(г)$$
$$CoO\,(к) + CO\,(г) = Co\,(к) + CO_2\,(г)$$
$$CaCO_3\,(к) = CaO\,(к) + CO_2\,(г)$$

14-41. Вещества А и В в количестве 3 и 4 моль соответственно, находящиеся в сосуде емкостью 2 л, реагируют согласно уравнению

$$5A + 3B = A_5B_3$$

Прореагировало 1,6 моль вещества А. Определите количества израсходованного вещества В и полученного продукта. Рассчитайте константу равновесия.

14-42. В сосуд емкостью 0,2 л поместили 0,3 и 0,8 г водорода и иода. После установления равновесия в сосуде обнаружено 0,7 г HI. Вычислите константу равновесия реакции.

14-43. Начальные концентрации $H_2$ и $I_2$ равны соответственно 0,6 и 1,6 моль/л. После установления равновесия концентрация иодоводорода оказалась равной 0,7 моль/л. Вычислите равновесные концентрации $H_2$ и $I_2$ и константу равновесия.

14-44. При изучении равновесия реакции

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

найдено, что при исходных концентрациях $H_2$ и $I_2$ по 1 моль/л, равновесная концентрация HI равна 1,56 моль/л. Вычислите равновесную концентрацию HI, если начальные концентрации $H_2$ и $I_2$ составляли по 2 моль/л ($T$=const).

14-45. При изучении равновесия

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

оказалось, что равновесные концентрации водорода, иода и иодоводорода равны соответственно 4,2, 4,2, 1,6 моль/л. В другом опыте, проводившемся при той же температуре, было найдено, что равновесные концентрации $I_2$ и HI равны 4,0 и 1,5 моль/л. Рассчитайте равновесную концентрацию водорода в этом опыте.

14-46. При некоторой температуре в равновесной газовой системе $SO_2$—$O_2$—$SO_3$ концентрации веществ составили соответственно 0,035, 0,015 и 0,065 моль/л. Вычислите константу равновесия и начальные концентрации веществ, предполагая, что это только кислород и $SO_2$.

14-47. В сосуде емкостью 8,5 л установилось равновесие

$$CO\,(г) + Cl_2\,(г) = COCl_2\,(г)$$

Состав равновесной смеси: 11 г CO, 38 г $Cl_2$ и 42 г $COCl_2$. Вычислите константу равновесия реакции.

14-48. Вычислите равновесные парциальные давления $CO_2$ и CO, которые образуются при 1000 K над смесью карбоната

кальция и углерода в закрытом сосуде, если при 1000 К

$$CaCO_3\,(к) = CaO\,(к) + CO_2\,(г) \qquad K_p = 3{,}95 \cdot 10^3\ Па$$
$$C\,(к) + CO_2\,(г) = 2CO\,(г) \qquad K_p = 1{,}92 \cdot 10^5\ Па$$

14-49. При некоторой температуре константа равновесия реакции

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

равна 2,5 моль$^{-1}$·л и в равновесной газовой смеси $[NO_2] = 0{,}05$ моль/л и $[NO] = 0{,}04$ моль/л. Вычислите начальные концентрации кислорода и NO, предполагая, что исходная смесь состояла только из этих веществ.

14-50. При некоторой температуре константа равновесия реакции

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

равна 2,5 моль$^{-1}$·л и в равновесной газовой смеси $[NO_2] = 0{,}07$ моль/л и $[NO] = 0{,}04$ моль/л. Вычислите начальные концентрации кислорода и NO в исходной газовой смеси, содержащей также $NO_2$ в количестве 0,02 моль/л. (Ср. с задачей 14-49).

14-51. Ниже приведены степени диссоциации $\alpha$ водорода (3500 К) при различных давлениях:

| $p$, Па | $1 \cdot 10^5$ | $2 \cdot 10^5$ | $5 \cdot 10^5$ | $1 \cdot 10^6$ | $2 \cdot 10^6$ | $1 \cdot 10^7$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha$ | $7{,}83 \cdot 10^{-2}$ | $5{,}55 \cdot 10^{-2}$ | $3{,}50 \cdot 10^{-2}$ | $2{,}48 \cdot 10^{-2}$ | $4{,}76 \cdot 10^{-2}$ | $7{,}86 \cdot 10^{-3}$ |

Рассчитайте константы равновесия при указанных давлениях. Постоянна ли константа равновесия?

14-52. Рассмотрите равновесную систему

$$2H_2\,(г) + O_2\,(г) = 2H_2O\,(г) \qquad \Delta H < 0$$

Как влияет изменение давления на состояние равновесия и на константу равновесия? Аналогично обсудите влияние температуры и концентрации.

14-53. Обсудите влияние на смещение равновесия и константу равновесия реакции

$$H_2\,(г) + Cl_2\,(г) = 2HCl\,(г) \qquad \Delta H < 0$$

следующих факторов:

а) увеличение концентрации $H_2$, $Cl_2$, HCl; б) увеличение общего давления; в) разбавление инертным газом; г) повышение температуры.

14-54. Пользуясь законом действия масс, можно количественно определить, как добавление одного из веществ в равновесную систему изменяет содержание другого (других). Например, требуется установить, как влияет увеличение парциального давления азота в четыре раза на парциальное давление аммиака в системе

$$N_2\,(г) + 3H_2\,(г) = 2NH_3\,(г)$$

Константа равновесия реакции равна:

$$K_p = \frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2} p^3_{H_2}}$$

и из нее получим

$$p_{NH_3} = K_p^{1/2} p_{N_2}^{1/2} p_{H_2}^{3/2}$$

Откуда следует, что увеличение парциального давления азота в четыре раза приводит к увеличению парциального давления аммиака в $4^1/_2$, т. е. в два раза.

Как повлияет увеличение парциального давления водорода в два раза на парциальное давление аммиака? Аналогичным образом определите, как изменится парциальное давление продуктов при изменении в 2, 3 и т. д. раз парциальных давлений веществ в следующих системах:

1) $C\,(к) + H_2O\,(г) = CO\,(г) + H_2\,(г)$
2) $H_2\,(г) + Cl_2\,(г) = 2HCl\,(г)$
3) $2CO\,(г) = CO_2\,(г) + C\,(к)$
4) $2SO_2\,(г) + O_2\,(г) = 2SO_3\,(г)$
5) $3Fe\,(к) + 4H_2O\,(г) = Fe_3O_4\,(к) + 4H_2\,(г)$
6) $CO\,(г) + Cl_2\,(г) = COCl_2\,(г)$
7) $Co\,(к) + 4CO\,(г) + 1/2H_2\,(г) = HCo(CO)_4\,(г)$

Приведите аналогичные примеры равновесных систем с участием жидких фаз.

## § 15. ВОЗМОЖНОСТЬ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

15-1. Объясните, почему для очень многих реакций при невысоких температурах значения термодинамических характеристик реакций $\Delta H°$ и $\Delta U°$, $\Delta G°$ и $\Delta F°$ близки.

15-2. Докажите, что с изменениями изобарного потенциала и энтропии формально можно поступать как с изменениями энтальпии при всех видах расчетов по закону Гесса.

15-3. Выразите константу равновесия $K$, изменение изобарного потенциала $\Delta G°$, изменение энтальпии $\Delta H°$ и энтропии $\Delta S°$ реакции

$$CO_2\,(г) + C\,(к) = 2CO\,(г)$$

через те же характеристики реакций

$$C\,(к) + O_2\,(г) = CO\,(г)$$
$$2CO\,(г) + O_2\,(г) = 2CO_2\,(г)$$

15-4. Выразите изменение изобарного потенциала реакции

$$2H_2\,(г) + O_2\,(г) = 2H_2O\,(г)$$

через изменения изобарных потенциалов реакций:

$$2CO_2\,(г) = 2CO\,(г) + O_2\,(г)$$
$$CO\,(г) + H_2O\,(г) = CO_2\,(г) + H_2\,(г)$$

15-5. Воспользовавшись справочными данными, вычислите $\Delta G^\circ_{298}$ реакций в следующих процессах:

1) $Fe_2O_3$ (к), $H_2$ (г) $\longrightarrow$ $Fe_3O_4$ (к), $H_2O$ (г)
2) $Fe_2O_3$ (к), CO (г) $\longrightarrow$ $Fe_3O_4$ (к), $CO_2$ (г)
3) $Fe_2O_3$ (к), $H_2$ (г) $\longrightarrow$ Fe (к), $H_2O$ (г)
4) $Fe_2O_3$ (к), CO (г) $\longrightarrow$ Fe (к), $CO_2$ (г)
5) $Fe_3O_4$ (к), $H_2$ (г) $\longrightarrow$ Fe (к), $H_2O$ (г)
6) $Fe_3O_4$ (к), CO (г) $\longrightarrow$ Fe (к), $CO_2$ (г)

15-6. Предскажите соотношение (больше или меньше) между $\Delta H^\circ$, $T\Delta S^\circ$, $\Delta G^\circ$ (при 298°) для следующих реакций:

1) $NH_4NO_2$ (к) $\longrightarrow$ $N_2$ (г), $H_2O$ (г)
2) $NH_4NO_3$ (к) $\longrightarrow$ $N_2$ (г), $O_2$ (г), $H_2O$ (г)
3) $NH_3$ (г) + HCl (г) $\longrightarrow$ $NH_4Cl$ (к)
4) $NH_3$ (г) + $O_2$ (г) $\longrightarrow$ $N_2$ (г), $H_2O$ (г)

Воспользовавшись справочными данными, рассчитайте $\Delta G^\circ_{298}$ реакций и укажите их направление.

15-7. Укажите, возможен ли процесс

$$Pb\ (к) + 2AgCl\ (к) = 2Ag\ (к) + PbCl_2\ (к)$$

Как изменяется вероятность его прохождения при повышении температуры?

15-8. Как можно получить соединения термодинамически неустойчивые? Приведите способы получения и несколько примеров.

15-9. Что такое стандартные условия? (Ср. с нормальными условиями).

15-10. Для реакции

$$H_2O\ (г) + C\ (к) = CO\ (г) + H_2\ (г)$$

известны $\Delta G^\circ_{600} = 50{,}96$ кДж/моль и $\Delta G^\circ_{700} = 34{,}70$ кДж/моль. Вычислите $\Delta H^\circ$ и $\Delta S^\circ$, предполагая их постоянными в интервале температур 600—700 К.

15-11. При стандартных условиях процесс

$$H_2\ (г) + 1/2O_2\ (г) = H_2O\ (ж) \qquad \Delta G^\circ < 0$$

протекает самопроизвольно. Возможен ли этот процесс при постоянных температуре и давлении?

15-12. Вычислите $\Delta G^\circ_{298}$ для следующих реакций:

1) HCl (г) $\longrightarrow$ $H_2$ (г), $Cl_2$ (г)
2) $CO_2$ (г) $\longrightarrow$ CO (г), $O_2$ (г)
3) CO (г), $H_2O$ (г) $\longrightarrow$ $CO_2$ (г), $H_2$ (г)
4) $MgCO_3$ (к) $\longrightarrow$ MgO (к), $CO_2$ (г)
5) $Mg(OH)_2$ (к), $CO_2$ (г) $\longrightarrow$ $MgCO_3$ (к), $H_2O$ (ж)

15-13. Процесс восстановления оксида железа оксидом углерода в доменной печи протекает по уравнению

$$Fe_2O_3\,(к) + 3CO\,(г) = 2Fe\,(ж) + 3CO_2\,(г)$$

Газ, выходящий из домны, содержит значительные количества неиспользованного оксида углерода. Предложите способы уменьшения содержания оксида углерода в выходящих газах и способы его дальнейшего использования.

15-14. При каких условиях кислород более сильный окислитель, чем хлор в реакции

$$2CrCl_3\,(к) + 3/2O_2\,(г) = Cr_2O_3(к) + 3Cl_2\,(г)$$

15-15. При пропускании газообразного $GeCl_4$ над нагретым металлическим германием, образуется $GeCl_2$, который конденсируется на холодных частях реактора и через некоторое время распадается (диспропорционирует) на металлический германий и $GeCl_4$. Напишите уравнения реакций. Какова причина прохождения каждой из реакций и всего процесса в целом? Приведите другие аналогичные реакции.

15-16. Предскажите продукты высокотемпературного гидролиза кристаллического хлорида натрия. Докажите возможность их образования.

15-17. Укажите, какие хлориды могут быть получены при непосредственном взаимодействии простых веществ: $AlCl_3$, $FeCl_3$, $FeCl_2$, $ZnCl_2$. Какие из этих веществ могут быть получены при взаимодействии металлов с хлороводородной кислотой?

15-18. Как объяснить, что ацетилен — соединение с более прочной связью между атомами углерода (808 кДж/моль), реагируя с хлороводородом, дает соединение с менее прочной связью (586 кДж/моль):

$$HC{\equiv}CH + HCl = H_2C{=}CHCl$$

15-19. Один из промышленных методов получения калия состоит во взаимодействии расплавленного KOH с жидким натрием (440 °C)

$$KOH + Na = NaOH + K$$

Докажите, что реакция возможна.

15-20. Один из промышленных методов получения калия основан на реакции

$$KCl + Na = NaCl + K$$

В этом методе через расплавленный хлорид пропускают пары натрия (800 °C), а далее конденсируют пары калия. Покажите, что данный процесс термодинамически возможен.

15-21. Разложение нитрата аммония возможно по двум схемам:

$$NH_4NO_3\,(к) = N_2O\,(г) + 2H_2O\,(г)$$

$$NH_4NO_3\,(к) = N_2\,(г) + 1/2O_2\,(г) + 2H_2O\,(г)$$

Какой процесс более вероятен, и как он зависит от условий?

15-22. Как узнать, какие продукты образуются при обжиге мышьяковистого колчедана FeAsS: $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$, FeO, Fe, $SO_3$, $SO_2$, S, $As_2O_5$, $As_2O_3$, As, $As_2S_5$, $As_2S_3$?

15-23. Реакция

$$2NF_3 + 3H_2 = 6HF + N_2$$

проходит чрезвычайно легко. Почему? Может ли в этой реакции образоваться аммиак?

15-24. В водном растворе проходит реакция

$$I_2 + H_2S = 2HI + S; \qquad \Delta H^\circ = -73{,}3 \text{ кДж}$$

В газовом состоянии веществ реакция протекает в противоположном направлении:

$$2HI + S = I_2 + H_2S; \qquad \Delta H^\circ = -20{,}9 \text{ кДж}$$

Почему?

15-25. Рассчитайте изменение энтропии в реакциях

$$H_2O\,(г) = H_2\,(г) + 1/2O_2\,(г)$$
$$CaO\,(к) + CO_2\,(г) = CaCO_3\,(к)$$

если энтропия вещества равна [в Дж/(К·моль)]

| | | | |
|---|---|---|---|
| $H_2O$(г) | 188,7 | $CaCO_3$(к) | 88,7 |
| $H_2$(г) | 130,5 | CaO(к) | 39,7 |
| $O_2$(г) | 205,0 | $CO_2$(г) | 213,8 |

Обсудите знаки изменения энтропии. Предскажите направление процессов при стандартной температуре.

15-26. Предскажите, какая из реакций возможна:

$$CaCl_2\,(к) + F_2\,(г) = CaF_2\,(к) + Cl_2\,(г)$$
$$CaF_2\,(к) + Cl_2\,(г) = CaCl_2\,(к) + F_2\,(г)$$

Проверьте правильность предсказания расчетами с использованием справочных данных.

15-27. Вычислите, пользуясь справочными данными, $\Delta H^\circ$, $\Delta S^\circ$ и $\Delta G^\circ$ для реакций:

$$NH_3\,(г),\ O_2\,(г) \longrightarrow N_2\,(г),\ H_2O\,(г)$$
$$Cl_2\,(г),\ H_2O\,(г) \longrightarrow HCl\,(г),\ O_2\,(г)$$
$$B_2O_3\,(к),\ Mg\,(к) \longrightarrow MgO\,(к),\ B\,(к)$$
$$CO_2\,(г),\ Mg\,(к) \longrightarrow MgO\,(к),\ C\,(к)$$

Предскажите влияние изменения температуры и давления на равновесие процессов.

15-28. Константа равновесия $K_p$ реакции

$$2CO_2\,(г) = 2CO\,(г) + O_2\,(г)$$

при 1000 К равна $3{,}7 \cdot 10^{-16}$ Па. Вычислите константу равновесия при 2000 К, если $\Delta H^\circ_{1500} = 561{,}9$ кДж/моль.

15-29. Константа равновесия реакции

$$2HI\,(г) = H_2\,(г) + I_2\,(г)$$

при 360 °С равна 0,0162, а при 445 °С — 0,0240. Вычислите термодинамические характеристики процесса диссоциации иодоводорода.

15-30. Константа равновесия $K_p$ реакции

$$NH_4Cl\,(к) = NH_3\,(г) + HCl\,(г); \qquad \Delta H^\circ_{298} = 177{,}1 \text{ кДж}$$

при 25 °С равна $1{,}01 \cdot 10^{-11}$ Па. Найдите температуру, при которой давление диссоциации достигает 101325 Па.

15-31. Давление диссоциации PbO при 600 К равно $9{,}52 \cdot 10^{-26}$ Па, а при 800 К $2{,}33 \cdot 10^{-16}$ Па. Определите температуру, при которой PbO начинает диссоциировать на воздухе.

15-32. До каких температур в атмосфере кислорода устойчивы следующие оксиды марганца: $MnO_2$, $Mn_3O_4$, $Mn_2O_3$, MnO? До каких температур на воздухе устойчивы те же оксиды марганца?

15-33. Воспользовавшись значениями двух констант равновесия $K_1$ и $K_2$ при двух температурах $T_1$ и $T_2$ ($T_2 > T_1$) и составив систему двух уравнений:

$$-RT_1 \ln K_1 = \Delta H - T_1 \Delta S$$
$$-RT_2 \ln K_2 = \Delta H - T_2 \Delta S$$

можно получить соотношение

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Укажите условия, применительно к которым можно пользоваться этим уравнением для определения изменения энтальпии по известным константам равновесия при различных температурах.

15-34. Растворимость диоксида углерода в воде при 0 °С составляет $7{,}99 \cdot 10^{-2}$ моль/л при давлении $CO_2$ 101325 Па. Вычислите изобарный потенциал растворения $CO_2$ в воде и сделайте вывод о направлении самопроизвольного процесса при этих условиях.

15-35. Смесь карбоната кальция и углерода находится в закрытом сосуде при 1000 К. Каков состав газовой смеси? Предложите способ его расчета.

15-36. Не очень чистый азот можно получить, пропуская воздух над нагретой медью. Кислород из воздуха поглощается по реакции

$$2Cu\,(к) + 1/2O_2\,(г) = Cu_2O\,(к)$$

Для этой реакции изменение изобарного потенциала описывается соотношением:

$$\Delta G^\circ = -165\,812 + 66{,}27T \text{ [Дж/моль]}$$

Вычислите содержание кислорода в выходящем газе при 500

и 600 °С. Укажите оптимальные условия получения азота с минимальным содержанием кислорода.

15-37. Как объяснить, что в обычных условиях непосредственное взаимодействие углерода и водорода с образованием метана по реакции

$$C\,(к) + 2H_2\,(г) = CH_4\,(г)$$

не происходит ($\Delta H°_{обр.\,298} = -74{,}81$ кДж/моль, $\Delta G°_{298} = -50{,}82$ кДж/моль)? Рассчитайте константу равновесия этого процесса.

15-38. Укажите, какие нужны данные для расчета константы равновесия процесса ионизации?

$$M = M^+ + e^-$$

15-39. Приведите объяснения возможных причин самопроизвольного растекания некоторых жидкостей по поверхности тел. В чем причины различного поведения жидкостей?

15-40. Перед химиками и физиками часто вставал вопрос: может ли проходить химическая реакция между наиболее распространенными компонентами земной атмосферы — между азотом, кислородом и водой, например

$$N_2 + O_2 = 2NO$$
$$N_2 + 2H_2O = NH_4NO_2$$
$$2N_2 + 5O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$$

Рассчитайте $\Delta H°$ и $\Delta G°$ этих процессов (при заданных Вами агрегатных состояниях) и сделайте соответствующие выводы.

15-41. Напишите как можно больше уравнений различных реакций, которые могут протекать между газами земной атмосферы. Обсудите возможность их прохождения.

15-42. Определите, возможно ли взаимодействие атмосферных азота и кислорода, исходя из значений энтальпий образования оксидов азота $\Delta H°_{обр.\,298}$ (в кДж/моль)

| | | | |
|---|---|---|---|
| NO (г) | 90,4 | $N_2O_3$ (г) | 82,1 |
| $NO_2$ (г) | 33,4 | $N_2O_5$ (к) | —42,7 |
| $N_2O_4$ (г) | 10,9 | $N_2O_5$ (г) | 11,7 |
| $N_2O$ (г) | 82,1 | | |

15-43. Ниже даны изобарные потенциалы образования оксидов азота $\Delta G°_{обр.\,298}$ (в кДж/моль):

| | | | |
|---|---|---|---|
| NO (г) | 86,7 | $N_2O_3$ (г) | 140,7 |
| $NO_2$ (г) | 51,4 | $N_2O_5$ (к) | 114,3 |
| $N_2O_4$ (г) | 98,4 | $N_2O_5$ (г) | 115,6 |
| $N_2O$ (г) | 104,3 | | |

Сравните $\Delta G°$ и $\Delta H°$ образования оксидов (см. задачу 15-42). В каких случаях и почему проявляются большие численные различия между $\Delta H°$ и $\Delta G°$ образования?

15-44. В одной научной статье было сказано, что реакция

$$FeS_2\,(к) + 3Fe_3O_4\,(к) = 2FeS\,(к) + 4F_2O_3\,(к)$$

при $t > 675\,°C$ протекает вправо, при $t < 675\,°C$ — влево. Докажите расчетом на основании справочных данных правильность (или ошибочность) этого утверждения.

15-45. Изменение изобарного потенциала $\Delta G°_{298}$ в реакции

$$4NH_3\,(г) + 5O_2\,(г) = 4NO\,(г) + 6H_2O\,(г)$$

равно — 958,6 кДж/моль. Проанализируйте на примере этой реакции, как изменяется $\Delta G$ в нестандартных условиях при увеличении или уменьшении парциальных давлений реагирующих веществ. Каковы условия максимальных и минимальных значений $\Delta G$? При каких условиях равновесие смещается вправо или влево? Сформулируйте принцип смещения равновесия.

15-46. Смешивается 10 г $CH_3COOH$, 20 г $C_2H_5OH$, 15 г $CH_3COOC_2H_5$ и 25 г воды. Определите, возможна ли реакция этерификации

$$CH_3COOH\,(ж) + C_2H_5OH\,(ж) = CH_3COOC_2H_5\,(ж) + H_2O\,(ж)$$

исходя из следующих данных:

| | $\Delta H°_{обр.\ 298}$, кДж/моль | $S°$, Дж/(К·моль) |
|---|---|---|
| $CH_3COOC_2H_5$ (ж) | —479,026 | 259,4 |
| $H_2O$ (ж) | —285,830 | 70,1 |
| $C_2H_5OH$ (ж) | —276,939 | 161,0 |
| $CH_3COOH$ (ж) | —484,089 | 159,8 |

Тот же самый расчет проведите для смеси 1 г $CH_3COOH$, 1 г $C_2H_5OH$, 10 г эфира и 100 г воды.

15-47. Что является более сильным окислителем — хлор или кислород в системе, состоящей из газообразных $O_2$, $Cl_2$, HCl и $H_2O$, при комнатной температуре и 1000 К? Вычислите температуру, при которой в данной системе окислительные свойства хлора и кислорода одинаковы.

15-48. Найдите температурную зависимость изменения изобарного потенциала в реакции

$$4HCl\,(г) + O_2\,(г) = 2Cl_2\,(г) + 2H_2O\,(г)$$

Определите температуру, при которой изменяется направление реакции при стандартных концентрациях участвующих в реакции веществ, и при любых заданных произвольных концентрациях.

15-49. Рассчитайте термодинамические характеристики $\Delta H°$, $\Delta S°$ и $\Delta G°$ реакции

$$2NO_2\,(г) = N_2O_4\,(г)$$

исходя из следующих данных:

| | $\Delta H°_{обр.\ 298}$, кДж/моль | $S°$, Дж/(К·моль) |
|---|---|---|
| $NO_2$ (г) | 33,47 | 240,2 |
| $N_2O_4$ (г) | 9,62 | 303,8 |

Рассчитайте также константу равновесия $K_p$ при 0, 25, 51 и 100 °С.

15-50. Для реакции димеризации диоксида азота константа равновесия при 25 °С равна $0{,}654 \cdot 10^{-4}$ Па$^{-1}$. Определите возможность протекания реакции при общем давлении 101325 Па и следующих начальных парциальных давлениях (в Па) веществ: а) $p_{N_2O_4} = 100\,000$, $p_{NO_2} = 1325$; б) $p_{N_2O_4} = 68880$, $p_{NO_2} = 32450$; в) $p_{N_2O_4} = 1325$, $p_{NO_2} = 100\,000$.

15-51. Известна константа равновесия реакции

$$2NO_2 = N_2O_4 \qquad K_p = p_{N_2O_4}/p^2_{NO_2}$$

и общее давление в равновесной смеси $p = p_{N_2O_4} + p_{NO_2}$. Предложите наиболее короткий путь определения парциальных давлений $p_{NO_2}$ и $p_{N_2O_4}$.

15-52. Константа равновесия реакции

$$2NO_2 = N_2O_4$$

при общем давлении в системе $p = p_{NO_2} + p_{N_2O_4}$ может быть выражена двумя способами

$$K_p = \frac{p - p_{NO_2}}{p^2_{NO_2}}$$

и

$$K_p = \frac{p_{N_2O_4}}{(1 - p_{N_2O_4})^2}$$

Решите оба уравнения относительно $p_{NO_2}$ или $p_{N_2O_4}$. Проанализируйте решения для малых или больших значений $p$, $p_{NO_2}$, $p_{N_2O_4}$. Рассчитайте равновесные парциальные давления при стандартных условиях ($K_p = 0{,}654 \cdot 10^{-4}$ Па$^{-1}$) и при условиях, указанных в задаче 15-50.

15-53. Попытайтесь объяснить, почему при температуре красного каления медь, взаимодействуя с $N_2O$ и NO, дает $Cu_2O$, а с $NO_2$ — CuO.

15-54. Рассчитайте константы равновесия при $\Delta G^\circ_{298} = 1000$, 100, 10,0, —10, —100 и —1000 кДж/моль. Как изменяется константа равновесия при изменении $\Delta G^\circ$ в 10 раз? Как изменяется константа равновесия при изменении $\Delta G^\circ$ на 10, 100 или 1000 кДж/моль. При каких значениях $\Delta G^\circ$ можно считать, что реакция проходит полностью или не протекает совсем.

15-55. При интегрировании выражения

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

получается (при $T_2 > T_1$):

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Объясните содержание обеих формул. Можно ли из второй формулы вывести первую? В каких целях может быть использовано выведенное соотношение? Укажите пределы применимости формулы.

15-56. Вычислите константу равновесия $K_p$ при 1000 К реакции

$$FeO\,(к) + H_2\,(г) = Fe\,(к) + H_2O\,(г)$$

на основании следующих данных: давление кислорода при 1000 К над FeO равно $2{,}53 \cdot 10^{-16}$ Па, константа равновесия $K_p$ реакции

$$2H_2O\,(г) = 2H_2\,(г) + O_2\,(г)$$

при той же температуре равна 77,2 Па.

15-57. Определите энтальпию диссоциации $CaCO_3$, если при 800 °С давление $CO_2$ равно $2{,}683 \cdot 10^3$ Па, а при 900 °С $1{,}322 \cdot 10^4$ Па. Вычислите давление $CO_2$ при 850 и 950 °С. Определите температуру, при которой давление $CO_2$ равно стандартному.

15-58. Рассчитайте на основании справочных данных термодинамические характеристики процесса диссоциации карбоната кальция на оксид кальция и диоксид углерода при стандартной температуре. Рассчитайте давление диоксида углерода над карбонатом кальция при стандартной температуре и при 500 °С. Какова температура, при которой давление диоксида углерода карбонатом кальция составляет 101325 Па? Определите температуру, при которой давление диссоциации $CaCO_3$ равно $1{,}01325 \cdot 10^6$ Па. Чему равна температура, при которой давление диоксида углерода над карбонатом кальция равно парциальному давлению диоксида углерода в воздухе ($3 \cdot 10^3$ Па)?

Вычислите давление диоксида углерода над карбонатами магния, кальция, стронция и бария при стандартной температуре и сделайте вывод характера изменения устойчивости карбонатов металлов главной подгруппы II группы периодической системы элементов.

15-59. Можно ли осуществить синтез этилового спирта из углерода, кислорода и водорода при комнатной температуре?

15-60. Можно ли осуществить процесс получения аммиака при стандартных условиях по схеме

$$N_2\,(г),\ H_2O\,(г) \longrightarrow NH_3\,(г),\ O_2\,(г)$$

15-61. Возможна ли реакция гидролиза азота ($p = 101325$ Па, $t = 25$ °С) по уравнению

$$N_2\,(г) + 2H_2O\,(ж) = NH_4^+\,(р) + NO_2^-\,(р)$$

Вычислите константу равновесия этого процесса и найдите то давление, при котором концентрации ионов $NH_4^+$ и $NO_2^-$ в растворе составляют по $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

15-62. Устойчива ли при стандартных условиях смесь сероводорода и кислорода ($p_{H_2S} = p_{O_2} = 101325$ Па)? В расчете предпо-

ложите, что взаимодействие, если оно возможно, идет по схеме:

$$H_2S\,(г),\ O_2\,(г) \longrightarrow H_2O\,(г),\ S\,(к)$$

15-63. Возможно ли превращение ацетилена в бензол при стандартных условиях? Каковы должны быть условия для осуществления этого процесса?

15-64. По каким реакциям можно получить бензол:

$$6C\,(к) + 3H_2\,(г) = C_6H_6\,(г)$$
$$6CH_4\,(г) = C_6H_6\,(г) + 9H_2\,(г)$$
$$3C_2H_4\,(г) = C_6H_6\,(г) + 3H_2\,(г)$$
$$3C_2H_2\,(г) = C_6H_6\,(г)$$
$$6CO_2\,(г) + 15H_2\,(г) = C_6H_6\,(г) + 12H_2O\,(г)$$

15-65. Какой оксид устойчивее при высокой температуре $Fe_2O_3$ или $Fe_3O_4$?

15-66. Можно ли при стандартных условиях осуществить процесс по схеме

$$CO\,(г),\ H_2\,(г) \longrightarrow C_2H_5OH\,(ж),\ H_2O\,(ж)$$

15-67. Возможно ли растворение алюминия в воде по реакции

$$2Al\,(к) + 6H_2O\,(ж) = 2Al(OH)_3\,(к) + 3H_2\,(г)$$

15-68. Возможно ли взаимодействие оксида алюминия с водой по реакции

$$Al_2O_3\,(к) + 3H_2O\,(ж) = 2Al(OH)_3\,(к)$$

15-69. Можно ли карбид кальция получить по реакциям:

$$Ca\,(к) + 2CO\,(г) = CaC_2\,(к) + O_2\,(г)$$
$$Ca\,(к) + 2CO_2\,(г) = CaC_2\,(к) + 2O_2\,(г)$$

Если эти реакции невозможны, то укажите другие. Проанализируйте возможности получения карбида алюминия $Al_4C_3$ аналогичными реакциями.

15-70. Устойчив ли карбид алюминия по отношению к кислороду:

$$Al_4C_3\,(к) + 6O_2\,(г) = 2Al_2O_3\,(к) + 3CO_2\,(г)$$

Обсудите возможности хранения карбида кальция на воздухе (кислород, диоксид углерода, влага).

15-71. Осуществим ли синтез этилового спирта из углерода, кислорода и водорода при стандартных условиях? При решении задачи используйте следующие данные:

| | $\Delta H^\circ_{обр.\ 298}$, кДж/моль | $S^\circ$, Дж/(К·моль) |
|---|---|---|
| $C_2H_5OH\,(г)$ | −234,3 | 282,4 |
| C (графит) | 0 | 5,73 |
| $H_2\,(г)$ | 0 | 130,7 |
| $O_2\,(г)$ | 0 | 205,2 |

Как получают спирт в промышленности?

15-72. Можно ли осуществить процесс

$$CCl_4\,(г) + 2H_2\,(г) = CH_4\,(г) + 2Cl_2\,(г)$$

при стандартной температуре? Каково влияние температуры на данное равновесие?

15-73. Вычислите константу равновесия реакции

$$CO\,(г) + H_2O\,(г) = CO_2\,(г) + H_2\,(г)$$

при стандартной температуре и 1000 °С. При каких условиях увеличивается выход водорода?

15-74. Смесь серы и графита находится в атмосфере кислорода. Какая реакция термодинамически предпочтительнее:

$$C\,(к) + O_2\,(г) = CO_2\,(г)$$

$$S\,(к) + O_2\,(г) = SO_2\,(г)$$

$$C\,(к) + S\,(к) = CS_2\,(г)$$

15-75. Какая из двух реакций может проходить самопроизвольно

$$Fe\,(к) + Al_2O_3\,(к) = Al\,(к) + Fe_2O_3\,(к)$$

$$Al\,(к) + Fe_2O_3\,(к) = Fe\,(к) + Al_2O_3\,(к)$$

15-76. Можно ли получить пероксид водорода по реакции:

$$2H_2O\,(ж) + O_2\,(г) = H_2O_2\,(ж)$$

15-77. По какой реакции проходит разложение пероксида водорода при стандартной температуре

$$H_2O_2\,(г) = H_2\,(г) + O_2\,(г)$$

$$H_2O_2\,(г) = H_2O\,(ж) + {}^1/_2O_2\,(г)$$

15-78. Можно ли применять металлический алюминий для восстановления магния из его оксида по реакции

$$3MgO\,(к) + Al\,(к) = 3Mg\,(к) + Al_2O_3\,(к)$$

15-79. Можно ли применять металлический магний или кальций для получения металлического иттрия путем восстановления его галогенида при 298 К:

$$2YCl_3\,(к) + 3M\,(к) = 3MCl_2\,(к) + Y\,(к)$$

Сделайте вывод о направлении реакции при повышенной температуре.

15-80. Вычислите термодинамические характеристики $\Delta H°_{298}$, $\Delta S°_{298}$, $\Delta G°_{298}$ процесса алюмотермии при стандартной температуре и 1000 °С

$$Fe_2O_3\,(к) + 2Al\,(к) = Al_2O_3\,(к) + 2Fe\,(к)$$

Каково влияние температуры на прохождение реакции?

15-81. Вычислите константы равновесия синтеза аммиака из простых веществ при стандартной температуре и одной более высокой температуре и сделайте вывод о влиянии температуры на выход аммиака.

15-82. Вычислите термодинамические характеристики $\Delta H°_{298}$, $\Delta S°_{298}$, $\Delta G°_{298}$ реакции

$$Fe_2O_3\,(к) + 3H_2\,(г) = 3Fe\,(к) + 3H_2O\,(г)$$

и сделайте вывод о направлении реакции.

15-83. Можно ли получить при стандартных условиях хлорид серебра по реакции

$$2AgBr\,(к) + Cl_2\,(г) = 2AgCl\,(к) + Br_2\,(г)$$

15-84. Вычислите давление кислорода при какой-либо температуре над оксидами железа различного состава (FeO, $Fe_3O_4$, $Fe_2O_3$) и сделайте вывод об устойчивости этих оксидов.

15-85. Вычислите температуру, при которой давление кислорода над оксидами железа различного состава (FeO, $Fe_3O_4$, $Fe_2O_3$) равно стандартному, и сделайте вывод о термической устойчивости оксидов.

15-86. Возможно ли горение кальция в атмосфере диоксида углерода по реакции

$$CO_2\,(г) + 2Ca\,(к) = 2CaO\,(к) + C\,(к)$$

Каково влияние температуры?

15-87. Возможны ли следующие реакции диспропорционирования

$$Cu_2S\,(к) = CuS\,(к) + Cu\,(к)$$
$$Cu_2O\,(к) = CuO\,(к) + Cu\,(к)$$

при стандартной и более высоких температурах?

15-88. Определите, при какой температуре возможно взаимодействие серебра с кислородом с образованием оксида серебра $Ag_2O$.

15-89. Определите, возможна ли следующая твердофазная реакция

$$CuSO_4\,(к) + Zn\,(к) = ZnSO_4\,(к) + Cu\,(к)$$

15-90. Константа диссоциации гидроксида аммония при 18 и 25 °С равна соответственно $17{,}2 \cdot 10^{-6}$ и $18{,}1 \cdot 10^{-6}$. Вычислите термодинамические характеристики $\Delta H°$, $\Delta S°$ и $\Delta G°$ процесса диссоциации гидроксида аммония в этом интервале температур и константу равновесия при 20 °С.

15-91. Константа диссоциации угольной кислоты по первой стадии при 10 °С равна $3{,}43 \cdot 10^{-7}$ и при 30 °С равна $4{,}71 \cdot 10^{-7}$. Вычислите термодинамические характеристики $\Delta H°$, $\Delta S°$ и $\Delta G°$ диссоциации по первой стадии, а также константы диссоциации при 20 и 35 °С.

15-92. Ниже приведены константы диссоциации $K_p$ (в Па) насыщенных углеводородов с образованием ненасыщенного уг-

леводорода (с одной двойной связью) и водорода для двух температур:

| | 500 К | 1000 К |
|---|---|---|
| Этан = Этилен + $H_2$ | $1{,}26 \cdot 10^{-3}$ | $3{,}44 \cdot 10^{4}$ |
| Пропан = Пропен + $H_2$ | $6{,}46 \cdot 10^{-2}$ | $3{,}48 \cdot 10^{5}$ |
| Бутан = Бутен-1 + $H_2$ | $4{,}31 \cdot 10^{-2}$ | $2{,}99 \cdot 10^{5}$ |
| Пентан = Пентен-1 + $H_2$ | $6{,}18 \cdot 10^{-2}$ | $4{,}15 \cdot 10^{5}$ |
| Гексан = Гексен-1 + $H_2$ | $5{,}96 \cdot 10^{-2}$ | $4{,}00 \cdot 10^{5}$ |

Вычислите изменение изобарного потенциала реакций и найдите уравнение зависимости $\Delta G^\circ$ от температуры. Определите изменение энтальпии и энтропии в этих реакциях, вычислите $K_p$ при 600 и 1100 К. Как влияет длина цепи и число атомов углерода (четное или нечетное) на прочность связи С—С?

15-93. Гидрат $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ при 293 К имеет давление пара воды 333 Па. При той же температуре давление пара воды над насыщенным раствором составляет 1000 Па. При каких условиях соль начинает расплываться?

15-94. Влажность газа, высушиваемого при помощи гранулированного хлорида кальция при 25 °С, снижается до 0,2 г воды на 1 м$^3$ газа. Вычислите давление паров воды над кристаллогидратом хлорида кальция и оцените $\Delta G^\circ$ гидратации безводного хлорида кальция.

15-95. В эксикатор с концентрированной серной кислотой поместили некоторое количество $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (при 50 °С). Сначала давление паров воды в эксикаторе составляло 6264 Па, затем оно резко снизилось до 3999 Па и после некоторой задержки уменьшилось до 266 Па. Объясните описанное явление. Какие опыты необходимо провести дополнительно для подтверждения правильности объяснения?

15-96. Давление водяного пара при 25 °С над $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ равно 1040 Па, а над $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ равно 2533 Па. Какая из солей теряет на воздухе воду (выветривается), если парциальное давление паров воды в атмосфере составляет 2000 Па?

15-97. Давление водяного пара над $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при 30 °С равно 1453 Па, а при 26 °С — 1076 Па. Найдите термодинамические характеристики $\Delta H^\circ$, $\Delta S^\circ$ и $\Delta G^\circ$ процесса

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O\ (к) = CuSO_4 \cdot 3H_2O\ (к) + 2H_2O\ (г)$$

Как вычислить энтальпию гидратации жидкой воды $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ до $CuSO_4 \cdot 5H_2O$?

15-98. Какое вещество лучше поглощает пары воды — оксид кальция CaO или оксид фосфора $P_2O_5$? Ответ обоснуйте термодинамическими данными, предполагая существование следующих равновесий:

$$CaO\ (к) + H_2O\ (г) = Ca(OH)_2\ (к)$$

$$P_2O_5\ (к) + H_2O\ (г) = 2HPO_3\ (к)$$

15-99. Просмотрите задачи 15-93—15-98 и сформулируйте условия осушающего действия веществ.

15-100. Хлорид серебра образует с аммиаком два соединения $AgCl \cdot 2NH_3$ и $AgCl \cdot 3NH_3$. Давление аммиака при 24 °С над первым соединением составляет 14630 Па, а над вторым — 125020 Па. В сосуд емкостью 5 л поместили 0,001 моль AgCl и 0,05 моль $NH_3$ при 24 °С. Какое соединение образуется в сосуде?

15-101. Константа равновесия реакции

$$aA + bB = dD + fF$$

может быть рассчитана по двум формулам:

$$K = \frac{[D]^d [F]^f}{[A]^a [B]^b}$$

и

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

или

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

Обсудите вопрос о размерности и единицах измерения константы равновесия.

## § 16. ПРАВИЛО ФАЗ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

16-1. Укажите условия, при которых справедливы формулы, выражающие правило фаз Гиббса:

$$C = K - \Phi + n$$
$$C = K - \Phi + 2$$

где $C$ — число степеней свободы; $K$ — число компонентов; $\Phi$ — число фаз; $n$ — число факторов, влияющих на равновесие системы (т. е. число факторов, которые можно изменять, не изменяя числа фаз в системе).

16-2. Определите максимально возможное число тройных точек для систем, состоящих из: а) двух кристаллических фаз, жидкости, газа; б) 5 кристаллических фаз, жидкости, газа.

16-3. Определите число фаз, число компонентов и число степеней свободы для равновесных систем:

1) ZnO (к), Zn (г), C (к), CO (г)
2) ZnO (к), Zn (к), C (к), CO (г)
3) ZnO (к), Zn (г), CO (г), $CO_2$ (г)
4) ZnO (к), Zn (к), CO (г), $CO_2$ (г)
5) $I_2$ (к), $I_2$ (г)
6) $H_2$ (г), $O_2$ (г), $H_2O$ (г)
7) $Na_2CO_3$ (к), $NaHCO_3$ (к), $CO_2$ (г), $H_2O$ (г)
8) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (к), $CuSO_4$ (к), $H_2O$ (г)

16-4. Вычислите число степеней свободы в следующих равновесных системах:

1) $H_2O\,(г) = H_2\,(г) + 1/2O_2\,(г)$ $\quad (T > 1200K)$

Система получена: а) диссоциацией воды; б) из смеси водорода и кислорода, взятых в мольном отношении 2 : 1; в) смешением произвольных количеств всех трех веществ.

2) $2NO_2\,(г) = N_2O_4\,(г)$

Система получена: а) из $NO_2$; б) из $N_2O_4$; в) газообразные $NO_2$ и $N_2O_4$ находятся над жидким $N_2O_4$

3) $H_2\,(г) + I_2\,(г) = 2HI\,(г)$

Система получена: а) из HI; б) из равных количеств $H_2$ и $I_2$ (эквимольная смесь); в) смешением всех трех веществ, взятых в произвольных количествах.

16-5. Сформулируйте условия получения следующих систем аналогично тому, как указано в задаче 16-4 и определите число степеней свободы:

1) $CH_4\,(г) = 2H_2\,(г) + C\,(к)$
2) $CaCO_3\,(к) = CaO\,(к) + CO_2\,(г)$
3) $4HCl\,(г) + O_2\,(г) = 2Cl_2\,(г) + 2H_2O\,(г)$
4) $CO_2\,(г) + C\,(к) = 2CO\,(г)$
5) $Fe\,(к) + H_2O\,(г) = FeO\,(к) + H_2\,(г)$
7) $2NH_3\,(г) = N_2\,(г) + 3H_2\,(г)$
8) $2MnO_2\,(к) = 2MnO\,(к) + O_2\,(г)$
9) $CuSO_4 \cdot 5H_2O\,(к) = CuSO_4 \cdot 3H_2O\,(к) + 2H_2O\,(г)$
10) $NH_3\,(г) + HCl\,(г) = NH_4Cl\,(к)$

16-6. Рассчитайте число степеней свободы в системе, образованной: а) газообразным иодоводородом при $t < 150\,°C$ (диссоциация HI не обнаруживается); б) в результате диссоциации газообразного иодоводорода при $t > 500\,°C$

$$2HI\,(г) = H_2\,(г) + I_2\,(г)$$

Каково Ваше мнение о числе степеней свободы этой системы при постоянной температуре в интервале $150 \div 500\,°C$ (при повышении температуры количество водорода и иода в газовой смеси постепенно возрастает, однако число степеней свободы изменяется только на единицу).

16-7. Нагревается вещество и через определенные промежутки времени отмечается его температура. Результаты представляются в виде графика (на оси абсцисс — значения времени, а по оси ординат — температура вещества). Полученная кривая называется кривой нагревания. Охлаждая вещество, аналогичным образом строят кривую охлаждения.

Постройте кривую нагревания воды при атмосферном давлении от $-10$ до $+110\,°C$.

16-8. В три сосуда налита вода. Первый сосуд открыт, второй герметически закрыт и наполовину заполнен водой, третий

сосуд полностью залит водой и герметичен. Все сосуды нагревают от комнатной температуры до 130 °С. Постройте графики изменения температуры воды в каждом сосуде в указанном интервале температур. Укажите различия в процессах нагревания жидкости в каждом сосуде и объясните их причины.

16-9. Сосуд с некоторым веществом равномерно нагревается от температуры —30 до 125 °С. Определите это вещество по данным изменения его температуры во времени:

| τ, мин | $t$, °С | τ, мин | $t$, °С | τ, мин | $t$, °С |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | —30 | 28 | 35 | 56 | 89 |
| 2 | —22 | 30 | 39 | 58 | 93 |
| 4 | —14 | 32 | 43 | 60 | 97 |
| 6 | —6 | 34 | 47 | 62 | 100 |
| 8 | 0 | 36 | 51 | 64 | 100 |
| 10 | 0 | 38 | 55 | 66 | 100 |
| 12 | +3 | 40 | 59 | 68 | 100 |
| 14 | 7 | 42 | 63 | 70 | 100 |
| 16 | 11 | 44 | 67 | 72 | 100 |
| 18 | 15 | 46 | 71 | 74 | 102 |
| 20 | 19 | 48 | 75 | 76 | 110 |
| 22 | 23 | 50 | 79 | 78 | 118 |
| 24 | 27 | 52 | 81 | 80 | 126 |
| 26 | 31 | 54 | 85 | | |

Постройте график изменения температуры. Сколько фазовых переходов было зафиксировано? Сравните (больше, меньше) теплоемкости фаз. Сравните энтальпии фазовых переходов. Каков будет ход изменения температуры, если в данном веществе растворено другое?

16-10. В чем состоит отличие тройной точки воды от температуры замерзания?

16-11. Постройте кривую нагревания льда от —20 °С до +120 °С при постоянном давлении, равном давлению тройной точки воды.

16-12. Диаграмму состояния воды, составленную в координатах $p - T$, постройте в координатах $\lg p - 1/T$.

16-13. Сосуд с водой охлажден до —5 °С и замерзшая вода не разорвала его стенки. Следует ли опасаться, что при дальнейшем понижении температуры сосуд разрушится?

16-14. Процесс нагревания воды (лед, жидкость, пар) при постоянном давлении описывается соотношением:

$$C = 2 - \Phi$$

При равновесии система состоит из двух фаз, К — Ж или Ж — Г и она безвариантна:

$$C = 2 - 2 = 0$$

Представьте себе, что проводится постепенное нагревание льда при постоянном давлении, равном давлению тройной точки, и система достигает тройной точки, при которой сосуществуют три фазы К — Ж — Г. Сколько степеней свободы имеет система в этой точке?

16-15. Чем объясняется, что температура замерзания тяжелой воды $D_2O$ выше на 3,8 °С температуры замерзания обычной воды?

16-16. Вычислите изменение энтропии при плавлении 1 моль льда при 0 °С, если для превращения 1 г льда в воду требуется 333,4 Дж/г теплоты.

16-17. Пользуясь формулой $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ и считая, что константа равновесия процесса испарения воды представляет собой давление пара воды $K = p_{H_2O}$ вычислите $\Delta H^\circ$ и $\Delta S^\circ$ процесса испарения воды.

16-18. Навеску 100 г льда, имеющего температуру 0 °С, опустили в 100 г воды с температурой +50 °С. Какой станет температура воды после того, как лед расплавится? ($\Delta H^\circ_{\text{обр. }298}H_2O$ (к) = —286,336 кДж/моль, $\Delta H^\circ_{\text{обр. }298}H_2O$ (ж) = = —285,767 кДж/моль).

16-19. Исходя из того, что при 20 °С давление водяного пара равно 2338 Па, а вода кипит при 100 °С, вычислите энтальпию испарения воды (среднюю в этом температурном интервале). Сравните результат со справочным значением.

16-20. Энтропия воды в различных агрегатных состояниях равна [в Дж/(К·моль)]:

| | |
|---|---|
| Кристалл (лед) | 43,9 |
| Жидкость | 66,9 |
| Газ (пар) | 188,7 |

Рассчитайте изменение энтропии в процессах:

$$H_2O\,(к) = H_2O\,(ж)$$
$$H_2O\,(ж) = H_2O\,(г)$$
$$H_2O\,(к) = H_2O\,(г)$$

Объясните, почему энтропии льда и жидкой воды мало отличаются между собой, но сильно отличаются от энтропии пара. Покажите, что изменение энтропии может быть вычислено так же, как и изменение энтальпии по закону Гесса.

16-21. Какие сведения о структуре жидкости можно получить по численному значению изменения энтропии при плавлении?

16-22. Почему нет однозначной связи между температурой плавления и энтальпией плавления?

16-23. Определите изменение энтропии при плавлении 1 моль меди, если изменение энтальпии при плавлении 1 г меди составляет 204 Дж/г и температура плавления меди равна 1084 °С.

16-24. Графит удалось перевести в алмаз благодаря использованию очень больших давлений и температур. Несмотря на высокие достижения экспериментальной техники, энтальпия этого перехода непосредственно еще не измерена. Тем не менее энтальпия этого фазового перехода известна уже почти сто лет. Как она была определена?

16-25. Какая связь между атомами углерода прочнее — в структуре алмаза или в структуре графита? Ответ следует обос-

новать, с учетом того, что энтальпии атомизации алмаза и графита равны соответственно 713,0 и 715,0 кДж/моль.

16-26. Рассчитайте изменение энтальпии $\Delta H°$ при превращении графита в алмаз

$$C\,(\text{графит}) = C\,(\text{алмаз})$$

На основании следующих данных:

$$C\,(\text{графит}) + O_2\,(г) = CO_2\,(г); \qquad \Delta H° = -393{,}3\ \text{кДж}$$
$$C\,(\text{алмаз}) + O_2\,(г) = CO_2\,(г); \qquad \Delta H° = -395{,}5\ \text{кДж}$$

Сформулируйте правило расчета энтальпии фазового перехода по значениям энтальпии сгорания вещества в начальном и конечном состояниях.

16-27. Вычислите энтальпию возгонки графита, если энергии связи $\Delta H°CO = 1071{,}9$ кДж/моль, $\Delta H°O_2 = 493{,}7$ кДж/моль и $\Delta H°_{обр}CO = -113{,}8$ кДж.

16-28. Вычислите энтальпию атомизации графита, если давление пара углерода (одноатомные молекулы) над графитом при различных температурах составляет:

| $T$, К | 1700 | 2000 | 2400 | 3000 |
|---|---|---|---|---|
| $p$, Па | $1{,}3 \cdot 10^{-9}$ | $2{,}71 \cdot 10^{-6}$ | $3{,}76 \cdot 10^{-3}$ | 4,68 |

Предложите способ вычисления энтальпии атомизации алмаза. В каком веществе — алмазе или графите — связь прочнее и почему? (Для расчета энергии связей между атомами углерода в этих веществах следует разделить энтальпии атомизации алмаза и графита на число связей, разрывающихся при переводе атома углерода из кристаллических решеток алмаза и графита в состояние одноатомного газа).

16-29. Зная давление пара кремния над кристаллическим кремнием

| $t$, °С | 1220 | 1240 | 1260 | 1280 | 1300 | 1320 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$, Па | 0,200 | 0,800 | 0,351 | 0,579 | 0,891 | 1,344 |

определите энтальпию сублимации кремния и вычислите энергию связи Si — Si в кристалле кремния, предполагая, что атомы находятся в состоянии $sp^3$-гибридизации, как и атомы углерода в алмазе. Почему кремний не обладает такой же твердостью, что и алмаз?

16-30. Аморфные вещества постепенно самопроизвольно превращаются в кристаллические, противоположный процесс (при той же температуре) не наблюдается. Следовательно, кристаллическое состояние является равновесным и наиболее устойчивым состоянием твердого вещества.

Объясните причину самопроизвольного перехода вещества из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное. Почему самопроизвольно происходит процесс, сопровождающийся

уменьшением энтропии? Каково соотношение величин $\Delta H°$ и $T\Delta S°$ в этом процессе? Каков знак изменения изобарного потенциала при переходе вещества из аморфного состояния в кристаллическое?

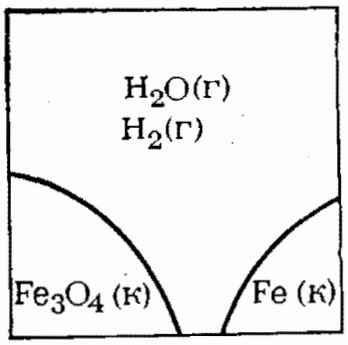


РИС. 16-1

16-31. Энтальпия образования (298 К) кристаллического и аморфного (стеклообразного) $B_2O_3$ равна соответственно —1272 и —1255 кДж/моль. Какая форма этого оксида более устойчива? Укажите причины перехода одной формы в другие?

16-32. В калориметре при избытке кислорода сжигается образец железа. В каком случае тепловой эффект будет больше — при сжигании закаленного или не закаленного железа, кованого или некованного железа?

16-33. Энтальпия перехода кристаллического δ-марганца в β-марганец при стандартных условиях равна 1550 Дж/моль, а изменение энтропии 0,545 Дж/(К·моль). Какая модификация марганца более устойчива при стандартных условиях?

16-34. При комнатной температуре олово может существовать в двух модификациях: серое олово и белое олово. Термодинамические характеристики модификаций: для белого олова $\Delta H°_{обр}=0$; $S°=51{,}54$ Дж/(К·моль); для серого олова $\Delta H°_{обр}=$ $=-2090$ Дж/моль, $S°=44{,}14$ Дж/(К·моль). Какое олово термодинамические устойчиво при стандартной температуре и при —20 °С? Какова скорость перехода одной модификации в другую?

16-35. В чем неточность (неправильность) изображения равновесной системы

$$Fe_3O_4\,(к) + 4H_2\,(г) = 3Fe\,(к) + 4H_2O\,(г)$$

на схеме, представленной на рис. 16-1?

16-36. Согласно принципу последовательности превращений переход высшего оксида в низший и в конечном итоге в металл происходит через последовательные стадии образования устойчивых в данных условиях промежуточных оксидов. Напишите формулы последовательно образующихся оксидов при восстановлении $Fe_2O_3$ до металла.

16-37. На рис. 16-2 показана зависимость логарифма константы равновесия от обратной температуры для реакций:

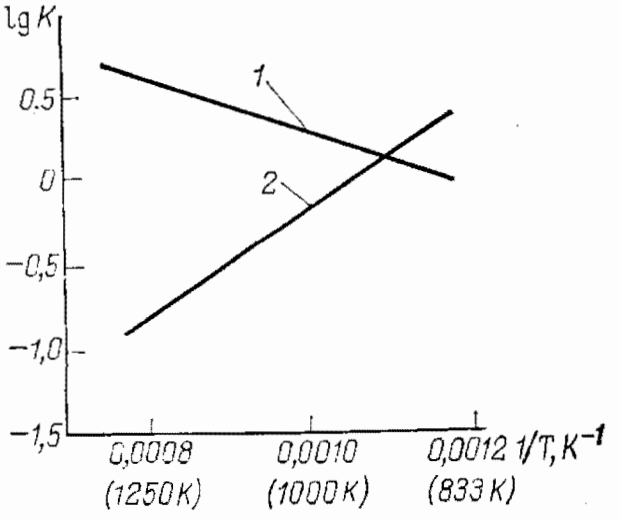


РИС. 16-2

$$Fe_3O_4\,(к) + CO\,(г) = 3FeO\,(к) + CO_2\,(г) \qquad (1)$$
$$3FeO\,(к) + H_2O\,(г) = Fe_3O_4\,(к) + H_2\,(г) \qquad (2)$$

Кривые пересекаются в точке, соответствующей температуре 920 К. Что означает равенство констант равновесия реакций при этой температуре?

16-38. При нагревании медного купороса до 650 °С он претерпевает ряд превращений:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O\,(к) \longrightarrow CuSO_4 \cdot 3H_2O\,(к) \longrightarrow CuSO_4 \cdot H_2O\,(к) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CuSO_4\,(к) \longrightarrow CuO\,(к),\ SO_3\,(г)$$

Объясните, почему в этой цепи превращений не образуются гидраты с четырьмя и двумя молекулами воды. Укажите характер связи молекул воды с центральным атомом.

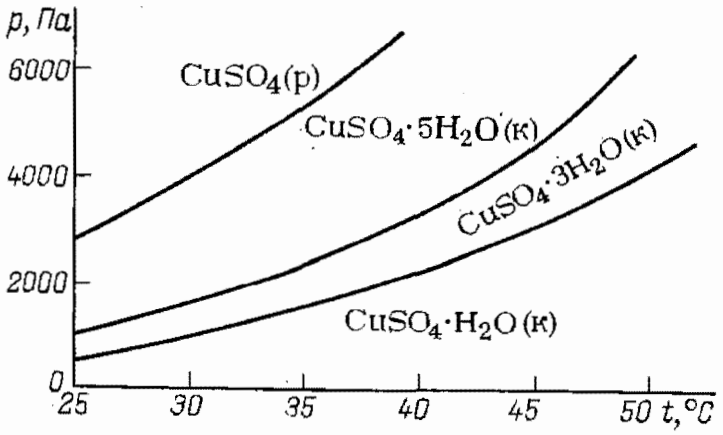
16-39. Образец $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ помещают в сосуд с манометром и при 50 °С сосуд постепенно вакуумируют. Давление в сосуде понижается до 6000 Па и после этого, несмотря на работу вакуумного насоса, некоторое время остается постоянным. Затем давление снова понижается и, достигнув 4130 Па, еще раз останавливается. Еще обнаружена одна остановка при 27 Па. Объясните, используя правило фаз, причину описанных остановок и характер превращений вещества.

16-40. На рис. 16-3 показаны условия устойчивости кристаллогидратов сульфата меди. Постройте кривую изменения температуры в кристаллической фазе для процесса нагревания $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при постоянном давлении 2000 Па от 25 °С до +60 °С.

16-41. Давление водяного пара над кристаллогидратами сульфата меди при двух температурах равно (в Па):

| | 25 °С | 50 °С |
|---|---|---|
| $CuSO_4 \cdot 5H_2O\,(к) = CuSO_4 \cdot 3H_2O\,(к) + 2H_2O\,(г)$ | 1040 | 6000 |
| $CuSO_4 \cdot 3H_2O\,(к) = CuSO_4 \cdot H_2O\,(к) + 2H_2O\,(г)$ | 706 | 4130 |
| $CuSO_4 \cdot H_2O\,(к) = CuSO_4\,(к) + H_2O\,(г)$ | 2,6 | 27 |

Определите термодинамические характеристики указанных процессов. Опишите характер структурных превращений при удалении молекул воды из твердой фазы.



16-42. Укажите как влияет на возможность прохождения реакции образование кристаллического или газообразного натрия:

$$Na_2O\,(к) + Mg\,(к) = MgO\,(к) + 2Na\,(к)$$
$$Na_2O\,(к) + Mg\,(к) = MgO\,(к) + 2Na\,(г)$$

16-43. Постройте график зависимости плотности жидкого и газообразного этилового спирта $\rho_ж$ и $\rho_г$ от температуры и определите критическую температуру ($\rho_г = \rho_ж$) по следующим данным:

| $t$, °C | 100 | 150 | 200 | 220 | 240 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\rho_ж$, г/мл | 0,716 | 0,649 | 0,557 | 0,496 | 0,383 |
| $\rho_г$, г/мл | 0,004 | 0,019 | 0,051 | 0,085 | 0,172 |

16-44. Тройная точка иода соответствует +116 °C и давлению 11970 Па. Как получить жидкий иод?

16-45. Объясните, почему парциальное давление паров брома и иода в присутствии индифферентных газов, например азота, аргона, выше, чем при той же температуре без них.

16-46. При 25 °C давление паров воды составляет 3172 Па. Зная температуру кипения воды при атмосферном давлении, вычислите среднее значение изменения энтальпии испарения воды в интервале температур 25—100 °C и оцените изменение энтропии при температуре кипения воды.

16-47. Ниже сопоставлены значения температуры кипения и энтальпии кипения для оксидов азота $N_2O$ и NO

| | $N_2O$ | NO |
|---|---|---|
| $t_{кип}$, °C | —88,5 | —151,6 |
| $\Delta H°_{кип}$, кДж/моль | 16,56 | 13,77 |

Какую термодинамическую характеристику кипения оксидов можно вычислить из этих данных и какой следует вывод о структуре жидких оксидов? Каково влияние неспаренного электрона в молекуле NO на его свойства?

16-48. Давление паров хлороформа при 40 °C составляет $4{,}93 \cdot 10^4$ Па при 50 °C — $7{,}13 \cdot 10^4$ Па. Вычислите температуру кипения хлороформа, $\Delta H°$, $\Delta S°$ испарения при температуре кипения. Что можно сказать о состоянии молекул хлороформа в жидкости?

16-49. Ниже приведены $\Delta S°$ испарения некоторых веществ [в Дж/(К·моль)]:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Br_2$ | 91,6 | $C_2H_5OH$ | 121,3 |
| $CH_3COOH$ | 133,1 | $C_6H_{12}$ | 93,7 |
| $H_2O$ | 121,8 | $SO_3$ | 134,3 |
| Hg | 98,8 | $C_2H_5CH_3$ | 98,4 |
| $CCl_4$ | 94,6 | $CH_3COCH_3$ | 94,6 |
| $C_6H_6$ | 91,9 | $H_2SO_4$ | 136,0 |
| $H_2O_2$ | 120,9 | | |

Выделите основание для классификации данных, проведите классификацию и объясните ее физико-химическую сущность.

16-50. Сделайте выводы о структурах жидких галогеноводородов, исходя из значений их температуры кипения и энтальпии испарения (при температуре кипения):

| | HF | HCl | HBr | HI |
|---|---|---|---|---|
| $t_{кип}$, °C | 19,5 | —84,9 | —66,8 | —35,4 |
| $\Delta H°_{исп}$, кДж/моль | 7,74 | 16,11 | 17,61 | 19,74 |

16-51. Селен кипит при 685 °C, энтальпия испарения при температуре кипения составляет 29,29 кДж/моль. Теллур кипит при 990 °C, $\Delta H°_{исп}$=51,04 кДж/моль. Сделайте вывод о составе жидкой и газообразной фаз селена и теллура.

16-52. $N_2O$ кипит при —88,5 °C. Энтальпия испарения жидкости при этой температуре составляет —16,56 кДж/моль. Сделайте вывод о характере взаимодействия молекул жидкости.

16-53. NO кипит при —151,65 °C. Теплота испарения при этой температуре равна 13,77 кДж/моль. Сделайте вывод о характере взаимодействия молекул жидкости.

16-54. Давление пара диэтилового эфира при 10 °C равно $3{,}82 \cdot 10^4$ Па, а при 30 °C — $7{,}12 \cdot 10^4$ Па. Вычислите температуру кипения, $\Delta H°$ и $\Delta S°$ испарения при температуре кипения.

16-55. Энтальпии испарения нормальных спиртов при 298 К составляет (в кДж/моль):

| | | | |
|---|---|---|---|
| Метанол $CH_3OH$ | 37,4 | Бутанол $C_4H_9OH$ | 51,4 |
| Этанол $C_2H_5OH$ | 42,2 | Пентанол $C_5H_{11}OH$ | 55,6 |
| Пропанол $C_3H_7OH$ | 47,0 | | |

Как и почему влияет добавление группы $CH_2$ на энтальпию испарения?

---

ГЛАВА 3

# СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

## § 17. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

17-1. Дайте определение скорости вообще и скорости химической реакции в частности.

17-2. Перечислите в порядке понижения значимости факторы, влияющие на скорость химической реакции.

17-3. Почему можно говорить о скорости химической реакции только в данный момент времени?

17-4. Как скажутся на значении константы скорости следующие факторы, влияющие на скорость реакции: а) различные начальные концентрации реагирующих веществ; б) изменение температуры; в) введение различных веществ; г) смена раствори-

теля; д) изменение объема системы; е) изменение ионной силы раствора.

17-5. Перечислите в порядке понижения значимости факторы, влияющие на константу скорости химической реакции.

17-6. При постоянной температуре в одинаковых по форме и равных по емкости сосудах образовалось 17 г $H_2S$, 18 г $H_2O$, 18 г $H_2$, 16 г $SO_2$. Сравните скорости реакций образования перечисленных веществ.

17-7. Можно ли предсказать зависимость скорости реакции от концентрации?

17-8. Докажите, что скорость химической реакции максимальна при стехиометрическом соотношении участвующих в реакции веществ. Почему это правило соблюдается не только для элементарных реакций, но и для других процессов?

17-9. Для каких реакций можно предсказать зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ?

17-10. В пособии по химии написано: «Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ определяется законом действия масс: скорость химической реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов». Найдите ошибку(и) и неточности в определении.

16-11. Закон действия масс может быть выведен на основе следующего положения теории вероятности: вероятность одновременного осуществления независимых событий равна произведению вероятностей каждого события. Попытайтесь сделать этот вывод. Укажите другие случаи использования этого положения теории вероятности.

17-12. Укажите, когда скорость химической реакции действительно пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

17-13. В уравнении, описывающем зависимость скорости реакции

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} = \text{Продукты}$$

от концентрации реагирующих веществ

$$v = kc^x_{\mathrm{A}}c^y_{\mathrm{B}}$$

$k$ — константа скорости реакции.

Каков физический смысл константы скорости? Как она определяется? Когда численное значение константы скорости и скорости совпадают? Каковы размерности и единицы измерения константы скорости и скорости?

17-14. Предложите определения понятий порядка и молекулярности химической реакции. Укажите необходимые признаки, характеризующие эти понятия. Особое внимание обратите на то, что молекулярность всегда целое небольшое число, а порядок может быть равным нулю, целому и дробному числам.

17-15. Определите изменение скорости прямых элементарных газовых реакций при увеличении давления в 2 раза:

1) $H_2 + OH = H_2O + H$
2) $2NO + Cl_2 = 2NOCl$
3) $H + Cl = HCl$
4) $NO + O = NO_2$
5) $N_2O_4 = 2NO_2$
6) $O_2 + H = OH + O$
7) $Cl_2 + H = HCl + Cl$
8) $H_2 + O = OH + H$

17-16. Реакция проходит в газовой фазе:

$$A + 2B + D = F$$

При увеличении концентрации компонента A в 2 раза скорость реакции возросла в 2 раза. При увеличении концентрации компонента B в 2 раза скорость не изменилась. При увеличении концентрации компонента D в 2 раза скорость возросла в 4 раза. Как изменится скорость реакции при увеличении общего давления в 3 раза? Предложите уравнение, позволяющее предсказывать влияние изменения концентраций реагирующих веществ на скорость данной химической реакции.

17-17. При увеличении концентрации вещества A в 1,6 раза скорость реакции возрастает в 2,93 раза. Каков порядок реакции по веществу A?

17-18. При изучении кинетики реакции

$$A + B + 2D = F$$

было обнаружено, что скорость реакции (вдали от состояния равновесия) при увеличении концентрации A в 2 раза возрастает в 4 раза, не зависит от концентрации B и возрастает в 3 раза при увеличении концентрации D в 3 раза. Напишите кинетическое уравнение данной реакции.

17-19. Изучается скорость реакции взаимодействия веществ A, B и D. При постоянных концентрациях B и D увеличение концентрации вещества A в 2 раза приводит к возрастанию скорости в 8 раз. Если в два раза увеличивается концентрация вещества B при постоянных концентрациях веществ A и D, то скорость реакции возрастает в 2 раза. При постоянных концентрациях A и B удвоение концентрации вещества D приводит к увеличению скорости в 4 раза. Составьте кинетическое уравнение реакции и сформулируйте правило зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ.

17-20. Ниже приведены результаты изучения скорости реакции между веществами A и B:

| Концентрация, моль/л | | | | |
|---|---|---|---|---|
| вещество A | 0,10 | 0,20 | 0,20 | 0,10 |
| вещество B | 0,10 | 0,10 | 0,20 | 0,05 |
| Скорость реакции, моль/(л·мин) | 0,0040 | 0,0160 | 0,0160 | 0,0040 |

Выразите результаты исследования в виде кинетического уравнения реакции.



[illegible] реагирующих веществ; б) изменение температуры; в) введение различных веществ; г) смена раствори-

17-21. Для реакции в газовой фазе

$$2A + 3B = A_2B_3$$

получена следующая зависимость ее скорости от концентрации реагирующих веществ:

| Концентрация, моль/л | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| вещество A | 0,20 | 0,40 | 0,50 | 0,60 | 1,20 | 0,20 |
| вещество B | 0,20 | 0,40 | 0,20 | 0,80 | 0,80 | 1,00 |
| Скорость реакции $v \cdot 10^8$, моль/(л·мин) | 0,32 | 0,64 | 0,32 | 1,28 | 1,28 | 1,60 |

Каков порядок реакции? Как изменится скорость реакции при увеличении давления в 2 раза? Вычислите константу скорости.

17-22. Для окислительно-восстановительной реакции

$$2Co^{3+} + Tl^{+} = 2Co^{2+} + Tl^{3+}$$

изучена зависимость скорости от концентрации реагирующих ионов:

| Концентрация, моль/л | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Co^{3+}$ | 0,1 | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,3 |
| $Tl^{+}$ | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,3 |
| Скорость (усл. ед.) | 1 | 3 | 4 | 6 | 9 |

Выведите кинетическое уравнение реакции. Каков порядок реакции? Рассчитайте скорость реакции в системе, полученной смешением равных объемов: а) 0,6 *M* раствора $Co^{3+}$ и 0,4 *M* раствора $Tl^{+}$, б) 0,35 *M* раствора $Co^{3+}$ и 0,25 *M* раствора $Tl^{+}$.

17-23. Получены следующие результаты изучения зависимости скорости реакции

$$SO_2\,(г) + 2H_2\,(г) = S\,(к) + 2H_2O\,(г)$$

от давления $SO_2$ и $H_2$:

| Начальное давление (усл. единицы) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $SO_2$ | 202 | 50 | 199 | 101 | 200 |
| $H_2$ | 49 | 201 | 98 | 198 | 199 |
| Скорость в начальный момент реакции (усл. единицы) | 35 | 36 | 71 | 72 | 145 |

Выведите уравнение зависимости скорости от давления реагирующих веществ.

17-24. Дибромянтарная кислота в водном растворе при нагревании переходит в броммалеиновую кислоту:

$$HOOC(CHBr)_2COOH = HBr + HOOCCH{=}CBrCOOH$$

Предложите эксперимент по определению константы скорости этой реакции.

17-25. Монохлоруксусная кислота в водном растворе гидролизуется с образованием гликолевой и хлороводородной кислот:

$$CH_2ClCOOH + H_2O = CH_2OHCOOH + HCl$$

При комнатной температуре реакция проходит очень медленно, но уже при температуре 100 °С скорость реакции может быть измерена. Константа скорости этой реакции была определена (Вант-Гофф, 1884 г.) следующим образом. Раствор $CH_2ClCOOH$, содержащий в 1 л 4 г кислоты, налили по 15 мл в стеклянные ампулы, которые затем запаяли и поместили в кипящую водяную баню. Через определенные промежутки времени вынимали по одной ампуле, резко ее охлаждали (для чего?), вскрывали и раствор титровали 0,1 *М* водным раствором аммиака. Объем раствора аммиака *V*, затраченного на титрование, в зависимости от продолжительности реакции τ:

| τ, ч | 0 | 10 | 13 | 34,5 |
|---|---|---|---|---|
| *V*, мл | 12,9 | 15,8 | 16,4 | 20,5 |

Определите порядок и константу скорости реакции.

17-26. Вещество А диссоциирует по реакции

$$A = B + C$$

Скорость реакции равна $1{,}18 \cdot 10^{-9}$ моль/(л·с) при концентрациях вещества А (в моль/л): 2,05; 4,1; 8,2; 3,0. Каков порядок реакции? Выведите выражение зависимости скорости от концентрации. Вычислите константу скорости. Какова скорость реакции при концентрации вещества А 2,5 моль/л? Какова концентрация вещества А через 1 ч после начала реакции? Опишите условия, при которых возможно прохождение реакции с таким порядком.

17-27. Газовая реакция

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

третьего порядка. Напишите кинетическое уравнение реакции и предскажите, как изменится скорость реакции при увеличении общего давления в 3 раза?

17-28. При 25 °С константа скорости реакции в газовой фазе

$$N_2O_4 = 2NO_2$$

имеет следующие значения:

| *p*, Па | 21 590 | 34 660 | 89 040 |
|---|---|---|---|
| *k* (усл. единицы) | 4,4 | 4,8 | 6,0 |

Почему константа скорости возрастает при увеличении давления? Почему константа скорости названа константой, в то время как она зависит от давления (и концентрации)?

17-29. Газовая реакция

$$2NO_2 = N_2O_4$$

проходит как бимолекулярная. Укажите порядок реакции и определите, как изменится скорость реакции при увеличении давления в 2 раза?

17-30. В обратимой реакции $A \rightleftarrows B$ константа скорости прямой и обратной реакций равна соответственно 300 и 100 $с^{-1}$. В исходном состоянии система содержит только вещество А. Вычислите константу равновесия. За какое время концентрация А уменьшится в 2 раза?

17-31. Константа равновесия равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакции. Константа равновесия является постоянной при данной температуре величиной, не зависящей от концентраций реагирующих веществ. В то же время значения констант скоростей прямой и обратной реакций зависят от концентраций, давления, наличия катализатора, формы реакционного сосуда и других факторов. Почему утверждение (возможно, и правильное) о постоянстве констант скоростей переносится на константу равновесия? Докажите, что константа равновесия не зависит от концентраций реагирующих веществ и укажите, при каких условиях и для каких реакций это справедливо.

17-32. Скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени некоторых чисел, определяемых экспериментально. Почему в выражении константы равновесия концентрации веществ указаны в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентом, а не экспериментально определяемым числам $l$, $m$, $n$, $p$ (порядкам реакции по реагентам)?

Например, для реакции

$$dA + bB = dD + fF$$

$$v_{пр} = k_{пр} c^l_A c^m_B$$

$$v_{обр} = k_{обр} c^n_D c^p_F$$

при равновесии

$$v_{пр} = v_{обр} \text{ и } \quad k_{пр} c^l_A c^m_B = k_{обр} c^n_D c^p_F$$

или

$$\frac{k_{пр}}{k_{обр}} = \frac{c^n_D c^p_F}{c^l_A c^m_B}$$

Однако константа равновесия равна

$$K = \frac{[D]^d [F]^f}{[A]^a [B]^b}$$

17-33. Исходя из равенства скоростей прямой и обратной реакций, выведите выражения констант равновесия в гомогенных газовых системах:

1) $H_2$, $Cl_2$, $HCl$
2) $N_2O_5$, $N_2O_4$, $O_2$
3) $N_2O$, $N_2$, $O_2$

17-34. Выведите выражения констант равновесия гетерогенных систем:

1) C (к), CO (г), $CO_2$ (г)
2) Fe (к), $Fe_3O_4$ (к), $H_2$ (г), $H_2O$ (г)
3) C (к), $H_2$ (г), $CH_4$ (г)
4) Fe (к), $Fe_2O_3$ (к), CO (г), $CO_2$ (г)
5) S (ж), $O_2$ (г), $SO_2$ (г)
6) C (к), $O_2$ (г), $CO_2$ (г)
7) Fe (к), FeO (к), $O_2$ (г)

17-35. Скорость элементарной газовой реакции (1000 °C)

$$CH_3 + HI = CH_4 + I$$

при $c_{CH_3} = 1{,}0 \cdot 10^{-8}$ моль/л и $c_{HI} = 2 \cdot 10^{-8}$ моль/л равна $v_{пр} = 2 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с). Скорость обратной реакции (также элементарной) при той же температуре и при $c_I = 1 \cdot 10^{-8}$ моль/л и $c_{CH_4} = 3 \cdot 10^{-6}$ моль/л составляет $v_{обр} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с).

Вычислите константы скоростей $k_{пр}$ и $k_{обр}$ и константу равновесия $K$.

17-36. Константа равновесия равна отношению константы скоростей прямой и обратной реакций:

$$K = k_{пр}/k_{обр}$$

Можно ли для вычисления $K$ пользоваться константами скоростей, определяемыми в некоторый момент времени, когда система далека от состояния равновесия?

17-37. На рис. 17-1 показано достижение равновесия во времени в газовых системах (445 °C):

$$2HI = H_2 + I_2$$
$$H_2 + I_2 = 2HI$$

Оцените, исходя из данных рисунка, значение константы равновесия.

17-38. Реакция (в растворе метилового спирта)

$$C_2H_4Br_2 + 3KI = C_2H_4 + 2KBr + KI_3$$

ускоряется в 3 раза при увеличении концентрации $C_2H_4Br_2$ в 3 раза и в 4 раза при увеличении концентрации KI в 4 раза. Составьте кинетическое уравнение реакции. Каков порядок реакции?

17-39. Реакции омыления этилацетата (в водном растворе)

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$$
$$2CH_3COOC_2H_5 + Ba(OH)_2 = (CH_3COO)_2Ba + 2C_2H_5OH$$

протекают как реакции первого порядка. Скорость какой реакции больше и во сколько раз?

17-40. Предскажите, как изменится скорость газовых реакций при увеличении концентрации каждого из реагирующих веществ в 2 раза и при увеличении давления в системе в 2 раза?

1) $2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$

$$v = kc_{N_2O_5}$$

2) $2N_2O = 2N_2 + O_2$

$$v = kc^2_{N_2O}$$

3) $CH_3CHO = CH_4 + CO$

$$v = kc^2_{CH_3CHO}$$

4) $2NO + O_2 = 2NO_2$

$$v = kc^2_{NO}c_{O_2}$$

5) $F_2 + 2ClO_2 = 2FClO_2$

$$v = kc_{F_2}c_{ClO_2}$$

6) $4H_2 + 2NO_2 = 4H_2O + N_2$

$$v = kc_{H_2}c^2_{NO_2}$$

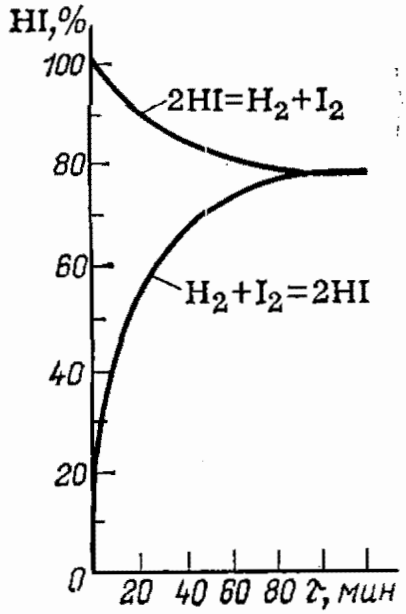



РИС. 17-1

17-41. Каков порядок реакции, протекающей в растворе

$$S_2O_8^{2-} + 3I^- = 2SO_4^{2-} + I_3^-$$

если ее скорость описывается уравнением

$$v = kc_{S_2O_8^{2-}}c_{I^-}$$

Как влияет изменение концентраций реагирующих веществ на скорость реакции?

17-42. На рис. 17-2 графически представлено изменение концентрации реагирующего вещества во времени ($c_0$ — начальная концентрация). Укажите, какому порядку отвечает каждая из зависимостей?

17-43. При каких условиях порядок реакции понижается на единицу? Когда реакция первого порядка становится реакцией нулевого порядка? Возможны ли условия, при которых порядок реакции понижается на две единицы? Приведите примеры.

17-44. Скорость реакции в растворе

$$30C_2H_5OH + B_{10}H_{14} = 10B(OC_2H_5)_3 + 22H_2$$

описываются уравнением

$$-\frac{dc_{C_2H_5OH}}{dt} = kc_{C_2H_5OH}c_{B_{10}H_{14}}$$

Каков порядок реакции?

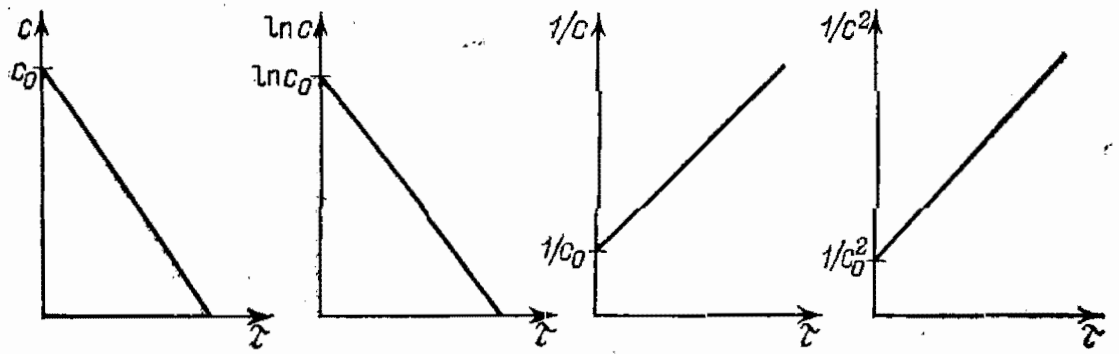



РИС. 17-2

17-45. Реакция имеет нулевой порядок. Как изменяется во времени скорость и концентрации исходного вещества и продукта?

17-46. Какие экспериментальные данные требуются для определения порядка реакций?

17-47. Объясните, почему константа скорости реакции омыления этилацетата гидроксидом бария

$$2CH_3COOC_2H_5 + Ba(OH)_2 = (CH_3COO)_2Ba + 2C_2H_5OH$$

в 2 раза больше константы скорости омыления гидроксидом натрия или калия:

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$$

Каков порядок реакций?

17-48. Определите порядок реакции омыления этилового эфира муравьиной кислоты гидроксидом натрия в водном растворе:

$$HCOOC_2H_5 + NaOH = HCOONa + C_2H_5OH$$

Начальная концентрация эфира и щелочи в растворе равна 0,01 моль/л. Концентрации этилового спирта и эфира в растворе в момент времени $\tau$:

| $\tau$, мин | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|
| $c_{C_2H_5OH}$, моль/л | $3{,}17\cdot10^{-3}$ | $3{,}66\cdot10^{-3}$ | $4{,}11\cdot10^{-3}$ |
| $c_{HCOOC_2H_5}$, моль/л | $6{,}83\cdot10^{-3}$ | $6{,}34\cdot10^{-3}$ | $5{,}89\cdot10^{-3}$ |

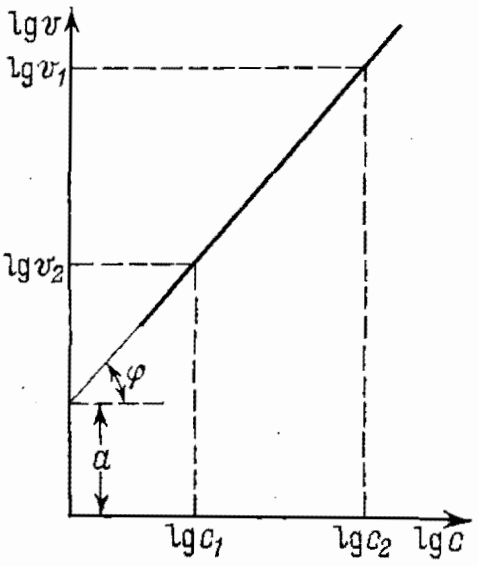
Вычислите константу скорости, рассчитайте скорость в начальный момент времени и через 5 мин после начала реакции.

17-49. Скорость реакции (25 °С, водный раствор с pH=11,3)

$$Br^- + ClO^- = BrO^- + Cl^-$$

изучали измерением концентрации ионов $BrO^-$ через определенные промежутки времени. Начальные концентрации ионов $Br^-$ и $ClO^-$ в растворе составляли 0,0025 и 0,0032 моль/л. Получены результаты:

| $\tau$, мин | 3,7 | 7,7 | 15,1 | 26,0 | 47,6 | 90,6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{BrO^-}$, моль/л | 0,056 | 0,095 | 0,142 | 0,180 | 0,212 | 0,237 |




Каков порядок реакции? Вычислите константу скорости.

17-50. Рис. 17-3 иллюстрирует графический метод определения порядка реакции $n$ по некоторому веществу А: $v = kc_A^n$. Если известно два значения скорости $v_1$ и $v_2$ при двух концентрациях (изменяющихся во времени) $c_1$ и $c_2$, то порядок реакции определяется по углу наклона прямой: $n = \operatorname{tg}\varphi$. Как вычислить порядок реакции, не измеряя угол наклона прямой? Выведите

формулу для расчета порядка реакции. Докажите также, что константа скорости $k$ связана с отрезком $a$, отсекаемым прямой на оси $\lg v$, соотношением $a = \lg k$.

17-51. В реакторе емкостью 5 л при 400 °С содержится 1 моль *цис*-изомера, который изомеризуется в *транс*-изомер. Через определенные промежутки времени $\tau$ от начала реакции измерены количества веществ в реакционной системе:

| $\tau$ | 0 | 3 ч | 7 ч | 8 ч | 7 суток | 1 мес |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Количество изомера, моль | | | | | | |
| *цис* | 1,00 | 0,96 | 0,90 | 0,86 | 0,50 | 0,50 |
| *транс* | 0 | 0,04 | 0,10 | 0,14 | 0,50 | 0,50 |

Вычислите изменение изобарного потенциала при *цис-транс*-превращении.

17-52. Для реакции

$$C_2H_4Br_2 + 3KI = C_2H_4 + 2KBr + KI_3$$

протекающей в среде метилового спирта (при 60 °С), получены следующие данные:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Концентрация, моль/л | | | |
| $C_2H_4Br_2$ | 0,500 | 0,500 | 1,500 |
| KI | 1,80 | 7,20 | 1,80 |
| Скорость образования $KI_3$, моль/(л·мин) | 0,269 | 1,08 | 0,807 |

Составьте кинетическое уравнение реакции. Каков порядок реакции? Вычислите константу скорости реакции.

Вычислите скорость при $c_{C_2H_4Br_2} = 0{,}8$ моль/л и $c_{KI} = 3{,}0$ моль/л. В некоторый момент времени скорость реакции по $C_2H_4Br_2$ составляет 2,5 моль/(л·мин). Каковы в тот же момент времени скорости по KI и $KI_3$?

17-53. В газовой фазе оксид азота и водород при 1000 К реагируют по уравнению:

$$2H_2 + 2NO = N_2 + 2H_2O$$

Предложите различные методы измерения скорости этой реакции. Измерена скорость реакции в начальный момент $v_0$ при начальной концентрации $c_0$ реагирующих веществ:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_0$, моль/л | | | | | | |
| NO | 0,012 | 0,012 | 0,012 | 0,002 | 0,004 | 0,006 |
| $H_2$ | 0,002 | 0,004 | 0,006 | 0,012 | 0,012 | 0,012 |
| $v_0$, моль/мин | 0,20 | 0,40 | 0,60 | 0,30 | 1,20 | 2,7 |

Выведите кинетическое уравнение реакции. Каковы общий порядок реакции и порядок по реагирующим веществам? Вычислите скорость реакции при концентрациях: а) $c_{NO} = c_{H_2} = 0{,}012$ моль/л; б) $c_{NO} = c_{H_2} = 0{,}024$ моль/л; в) $c_{NO} = 0{,}05$ моль/л; $c_{H_2} = 0{,}01$ моль/л.

17-54. Для газовой реакции (660 К)

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

измерена скорость реакции при различных концентрациях реагирующих веществ:

| $c$, моль/л | | | |
|---|---|---|---|
| NO | 0,010 | 0,010 | 0,030 |
| $O_2$ | 0,010 | 0,020 | 0,020 |
| $v$ по $O_2$, моль/(л·с) | $2{,}5\cdot10^{-3}$ | $5\cdot10^{-3}$ | $45{,}0\cdot10^{-3}$ |

Каков порядок реакции? Вычислите константу скорости. Рассчитайте скорость при $c_{NO}=0{,}020$ и $c_{O_2}=0{,}030$ моль/л. Вычислите скорость реакции по NO и $NO_2$, если скорость по $O_2$ равна $5{,}0\cdot10^{-3}$ моль/(л·с).

17-55. Разложение пероксида водорода с образованием кислорода в 0,045 *М* растворе KOH при 22 °С проходит как реакция первого порядка с периодом полураспада $\tau_{1/2}=584$ мин. Вычислите скорость реакции в начальный момент времени после смешения равных объемов 0,090 *М* раствора KOH и 0,042 *М* раствора $H_2O_2$ и количество пероксида водорода, оставшегося в растворе по истечении 1 ч.

17-56. Константа скорости разложения диазоуксусного эфира $N_2CHCOOC_2H_5$ пропорциональна концентрации ионов водорода в водном растворе. (При $c_{H+}=1$ моль/л константа скорости разложения эфира принята равной 1). Определена константа скорости разложения эфира в растворе уксусной кислоты и в трех растворах уксусной кислоты, содержащих различные количества ацетата натрия:

| $c$, моль/л | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3COOH$ | 0,091 | 0,091 | 0,091 | 0,091 |
| $CH_3COONa$ | — | 0,0023 | 0,0045 | 0,0091 |
| $k$ (усл. ед.) | $1{,}29\cdot10^{-3}$ | $5{,}83\cdot10^{-4}$ | $3{,}56\cdot10^{-2}$ | $1{,}99\cdot10^{-4}$ |

Определите концентрацию ионов водорода в каждом растворе. Как она изменяется при введении ацетата натрия? Вычислите константу диссоциации уксусной кислоты. Какие другие сведения можно получить из данных этого исследования?

17-57. Скорость гидролиза эфира $CH_3COOCH_3$ в водном растворе при постоянных значениях pH, ионной силы и температуры зависит только от концентрации эфира. Напишите уравнение реакции гидролиза.

Ниже приведены данные по изменению концентрации эфира во времени:

| $c_{CH_3COOH}$, моль/л | 0,61 | 0,37 | 0,27 | 0,15 | 0,11 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\tau$, мин | 0 | 25 | 75 | 100 | 125 |

Представьте эти данные графически. В каких координатах следует построить график для получения прямолинейной зависимости? Вычислите константу скорости, предполагая различ-

ные порядки реакций. Каков порядок данной реакции? Вычислите период полупревращения эфира. Какова концентрация эфира через 2, 5 и 10 периодов полупревращения?

17-58. Для изучения скорости разложения щавелевой кислоты приготовили 0,025 *M* раствор щавелевой кислоты в 99,5%-ной серной кислоте. Через определенные промежутки времени $\tau$ при 50 °С отбирали 20 мл раствора и определяли объем раствора *V* перманганата калия, потребовавшийся на титрование:

| $\tau$, ч | 0 | 2 | 4 | 7 | 10 | 15 | 24 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *V*, мл | 23,0 | 19,3 | 16,2 | 12,5 | 9,6 | 6,0 | 2,9 |

Определите порядок реакции по щавелевой кислоте и константу скорости ее разложения.

17-59. Скорость разложения $N_2O_5$ в среде тетрахлорида углерода описывается уравнением

$$v = kc_{N_2O_5}$$

Объем *V* выделившегося кислорода в зависимости от продолжительности реакции $\tau$:

| $\tau$, мин | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|
| *V*, мл | 6,30 | 11,40 | 15,53 | 18,90 | 21,70 |

По окончании реакции объем выделившегося водорода составил 34,75 мл.

Вычислите несколько значений (не менее пяти) констант скорости и среднее значение константы скорости. Постройте график зависимости объема выделившегося кислорода от продолжительности реакции и найдите период полупревращения оксида. По значению периода полупревращения вычислите константу скорости и сравните ее со средним значением, полученным ранее.

17-60. Термическое разложение уксусного альдегида проходит по уравнению:

$$CH_3CHO\,(г) = CH_4\,(г) + CO\,(г)$$

При 800 К получены следующие данные по зависимости скорости разложения от концентрации альдегида:

| $c_{CH_3CHO}$, моль/л | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 |
|---|---|---|---|---|
| $v \cdot 10^6$, моль/(л·с) | 1,8 | 7,2 | 16,2 | 28,8 |

Напишите кинетическое уравнение реакции. Каков порядок реакции? Вычислите константу скорости при 800 К. Рассчитайте скорость разложения при начальной концентрации $CH_3CHO$, равной 0,3 моль/л.

17-61. Растворение соли слабой кислоты в растворах кислот должно проходить тем быстрее, чем больше концентрация ионов водорода. Однако карбонат кальция растворяется в растворе уксусной кислоты быстрее, чем в растворе серной. Почему?

17-62. Константа $k$ скорости реакции первого порядка рассчитывается по уравнениям:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}$$

или

$$k = 2{,}303 \frac{1}{\tau} \lg \frac{c_0}{c}$$

где $c_0$ — начальная концентрация вещества (в момент времени $\tau = 0$); $c$ — концентрация вещества в момент времени $\tau$.

Какова размерность константы скорости реакции первого порядка и в каких единицах измеряется константа скорости?

17-63. Реакция взаимодействия уксусного ангидрида с водой является реакцией первого порядка (15 °С):

$$(CH_3CO)_2O + H_2O = 2CH_3COOH$$

В начальный момент времени раствор содержал 0,892 моль уксусного ангидрида, а через 15,2 мин количество его уменьшилось до 0,481 моль. Вычислите константу скорости, период полупревращения, начальную скорость реакции и скорость реакции в момент времени, равный времени полупревращения.

17-64. При изучении скорости реакции обмена лигандами в водном растворе

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O = [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + Cl^-$$

получены следующие данные по зависимости скорости $v_0$ (в начале реакции) от начальной концентрации комплексного иона $c_0$:

| $c_0 \cdot 10^3$, моль/л | 1,0 | 1,3 | 1,5 | 1,7 | 2,0 | 2,5 | 3,0 | 4,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $v_0 \cdot 10^7$, моль/(л·мин) | 1,41 | 1,83 | 2,12 | 2,40 | 2,82 | 3,53 | 4,23 | 5,64 |

Докажите, что реакция первого порядка. Вычислите константу скорости и период полупревращения.

17-65. Скорость самопроизвольного разложения радиоактивного вещества, например $_6{}^{14}C = {}_7{}^{14}N + e^-$, зависит только от имеющегося числа атомов этого вещества. Каков порядок этой реакции? Напишите кинетическое уравнение этого процесса.

17-66. Какова константа скорости распада изотопа, если 87,5% его распадается в течение 4 лет?

17-67. В свободном состоянии нейтрон неустойчив. В среднем через 20 мин после образования он самопроизвольно распадается на протон и электрон. Чему равен его период полураспада?

17-68. Период полураспада радиоактивного углерода $^{14}C$ равен 5600 лет. Углерод, полученный из живой системы, содержит $^{14}C$ с активностью 15,3 расп./мин в расчете на 1 г углерода. Сколько актов распада следует ожидать от 1 г углерода $^{14}C$, выделенного из куска дерева, сломанного 2000 лет тому назад?

17-69. Содержание радиоактивного углерода $^{14}C$ в останках

мамонта составляет 5,25% от содержания в живых тканях. Определите, сколько времени мамонт пролежал в почве, если период полураспада $^{14}C$ составляет 5600 лет.

17-70. Ниже приведены данные по уменьшению активности некоторого изотопа с течением времени:

| τ, ч | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Активность, расп./мин | 3600 | 3439 | 3275 | 3058 | 2760 | 2477 | 2248 |

Представьте эти данные графически. В каких координатах получается прямолинейная зависимость? Каков физический смысл угла наклона прямой?

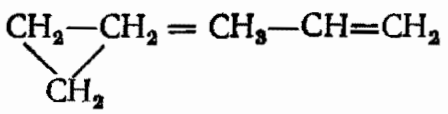
Вычислите несколько значений константы скорости распада изотопа. Оцените погрешность эксперимента. Вычислите период полураспада и сравните его с периодом полураспада, найденным графически.

17-71. Один из изотопов азота имеет период полураспада 9,93 мин. Какая его часть разложится за 1 с, 1 мин, 1 ч, 1 сут?

17-72. Радий $^{226}Ra$ испускает α-частицы и превращается в радон $^{222}Rn$. Период полураспада радия равен 1590 лет. Напишите уравнение процесса распада и вычислите объем радона, выделившегося при распаде 1 г радия за 10, 50 и 100 лет.

17-73. В вакуумированный сосуд емкостью 1 л введен 1 г радия $^{226}Ra$. Каков будет состав (в % по объему и по массе) газовой смеси в сосуде через некоторое время (1 день, 1 год, 1 век)? Период полураспада $^{226}Ra$ равен 1590 лет. Может ли в сосуде увеличиться давление до $1 \cdot 10^5$ Па?

17-74. Период полупревращения (изомеризации) газообразных циклопропана в пропен



при 710 К и $8{,}2 \cdot 10^4$ Па составляет 12,8 ч. Какая часть циклопропана останется через 1 сут?

17-75. Объясните, почему реакция обмена типа

$$AX + BX^* = AX^* + BX$$

где X* — радиоактивный изотоп (присутствует в виде следов) протекают как реакции первого порядка.

17-76. В ионе $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ в водном растворе половина молекул воды (лиганды) обменивается с молекулами растворителя за 40 ч, в ионе $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ — за 24,5 ч, у других ионов обмен происходит меньше чем за 3 мин. Предложите как можно больше задач, исходя из этих данных.

17-77. Имеется немало реакций, у которых несмотря на одинаковые исходные вещества и продукты, стехиометрические коэффициенты уравнений различны, например:

$$4HClO_3 = HClO_4 + Cl_2 + 2O_2 + H_2O$$

$$11HClO_3 = 5HClO_4 + 3Cl_2 + 5O_2 + 3H_2O$$

Приходилось ли Вам встречаться с подобным явлением? Объясните его. Попытайтесь предложить другие аналогичные примеры. Как изучать скорости таких реакций?

17-78. Объясните, почему скорость установления равновесия в системе

$$2NO_2 = N_2O_4$$

намного выше, чем в системе

$$2NO = N_2O_2$$

Укажите различия этих процессов.

17-79. Ниже приведены константы скорости отрыва одного атома фтора от молекул газообразных фторзамещенных производных метана (520 К):

| | $\lg k$ |
|---|---|
| $CH_3F + Na = NaF + CH_3$ | 7,3 |
| $CH_2F_2 + Na = NaF + CH_2F$ | 8,8 |
| $CHF_3 + Na = NaF + CHF_2$ | 8,9 |
| $CF_4 + Na = NaF + CF_3$ | 9,4 |

Какие выводы можно сформулировать при изучении этих данных?

17-80. При термическом разложении тетраметилсвинца $Pb(CH_3)_4$ образуются радикалы $CH_3$, которые рекомбинируют до этана:

$$CH_3 + CH_3 = C_2H_6$$

Для изучения скорости этого процесса использовался метод зеркал, основанный реакции радикалов с материалом поверхности зеркала, которое помещалось в струю газа, содержащую радикалы. В результате образования летучих металлорганических соединений наблюдается ослабление блеска зеркала. По скорости струи газа и расстоянию от навески до зоны зеркала с определенной степенью отражательной способности можно судить об изменении концентрации радикалов со временем.

Радикал $CH_3$ был изучен с помощью цинкового зеркала*. В эксперименте (при давлении 270 Па) газ, содержащий $CH_3$, пропускали со скоростью 16 м/с через трубку, внутренние стенки которой были покрыты цинковым зеркалом. Было установлено, что на расстоянии 9 см от навески тетраметилсвинца количество радикалов уменьшалось вдвое по сравнению с их количеством непосредственно у навески. Вычислите константу скорости рекомбинации радикалов.

17-81. Константа скорости реакции

$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5I = N(C_2H_5)_4I$$

---

* Образующийся диметилцинк $Zn(CH_3)_2$ был идентифицирован по температурам кипения и плавления и по выделяющемуся при сгорании оксиду цинка.

зависит от природы растворителя (Н. Меншуткин, 1890 г.):

| | $k$ (усл. ед.) | | $k$ (усл. ед.) |
|---|---|---|---|
| Бензол | 0,06 | Гексан | 0,002 |
| Ацетон | 0,6 | Этиловый спирт | 1,0 |
| Метиловый спирт | 1,5 | | |

Сформулируйте выводы, которые можно сделать при анализе этих данных. Какие дополнительные данные Вам нужны для подтверждения выводов?

## § 18. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

18-1. Перечислите в порядке понижения значимости возможные причины влияния температуры на скорость реакции.

18-2. Укажите, для каких реакций повышение температуры приводит к замедлению их скорости.

18-3. Проанализируйте формулу, связывающую скорость движения $u$ молекул газа с их массой $m$:

$$RT = 1/3N_A mu^2$$

где $N_A$ — число Авогадро; $m$ — масса молекулы; $u$ — скорость движения молекул газа.

Как зависит скорость молекул от молекулярной массы и температуры? Пользуясь формулой, выведите соотношение, позволяющее судить об изменении скорости молекул при повышении температуры. Во сколько раз возрастает скорость молекул газа при повышении температуры в 2 раза? Как изменится скорость молекул газа при повышении температуры на 10 и на 100 °С?

Введите в формулу величину кинетической энергии поступательного движения одной молекулы $\varepsilon = mu^2/2$ и получите формулу для энергии 1 моль молекул

$$E = 3/2RT$$

На основании этих формул дайте определение понятия температуры. Как изменяется кинетическая энергия 1 моль одноатомного газа при повышении температуры на 1 К? Ответ на этот вопрос приводит к представлению о теплоемкости газа. Сформулируйте определение изохорной и изобарной теплоемкостей многоатомных газов. Перечислите ограничения в использовании рассмотренных формул.

18-4. Стеклянная трубка с одного конца закрыта ватным тампоном, смоченным раствором аммиака, а с другого конца — тампоном, смоченным раствором смеси кислот HF, HCl, HBr и HI. Предскажите, на каком относительном расстоянии от одного из концов трубки расположатся на стенках трубки кольца осевших кристаллических галогенидов аммония. Как будет влиять изменение температуры и общего давления на расположение колец?

18-5. Воспользовавшись формулой

$$pV = 1/3N_A mu^2 = RT = 1/3Mu^2$$

где $M$ — молекулярная масса.

покажите, что повышение температуры на 10 К не приводит к увеличению скорости движения молекул $u$ в 2—4 раза.

18-6. При любых температуре и давлении число столкновений между молекулами в таких газах, как кислород или азот, примерно одинаково. Объясните, будут ли кислород и азот одинаковым образом реагировать с некоторым третьим газом?

18-7. В сосуде при некотором давлении находится смесь водорода, метана и диоксида углерода (каждого по 1 моль). В сосуде сделано очень маленькое отверстие, через которое газовая смесь выходит наружу. Предскажите качественный состав газовой смеси в сосуде в момент, когда давление ее сравняется с атмосферным?

18-8. Основное кинетическое уравнение газа

$$\varepsilon = \frac{3}{2}\frac{RT}{N_A}$$

показывает, что средняя кинетическая энергия $\varepsilon$ молекул газа зависит только от температуры и не зависит от природы газа (массы и размеров его молекул и т. п.). Следовательно, молекулы водорода должны обладать той же средней кинетической энергией, что и, например, молекулы хлора, хотя масса последних в 35,5 раза больше. Чем же обусловлено различие в свойствах (термодинамических, кинетических) этих газов?

18-9. Какова скорость эффузии (медленного истечения) молекул диоксида серы через малое отверстие, если скорость эффузии метана при тех же условиях составляет 4,0 см$^3$/с.

18-10. Скорость эффузии метана и диоксида серы через одинаковые малые отверстия равны 4 и 2 см$^3$/с. Как зависит скорость эффузии от молекулярной массы газа?

18-11. Учитывая, что скорости эффузии двух газов $v$ определяются соотношением их молекулярных масс и относительных плотностей

$$v_1/v_2 = \sqrt{M_2/M_1} = \sqrt{d_2/d_1}$$

рассчитайте, сколько времени будет выходить через некоторое малое отверстие водород, если при тех же условиях то же количество кислорода выходит за 20 мин.

18-12. Как Вы считаете, скорость эффузии газа при повышении температуры увеличивается или уменьшается?

18-13. Начертите кривую распределения молекул по энергиям. Отметьте на кривой долю молекул, способных участвовать в химических превращениях. Объясните форму кривой.

18-14. Из работ Максвелла и Больцмана следует, что в равновесном газе доля молекул, имеющих скорости между $u$ и $u+\Delta u$ ($u \gg \Delta u$), равна

$$\frac{\Delta n}{n} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} u^2 e^{\frac{-mu^2}{2kT}} \Delta u$$

где $m$ — масса молекулы; k=1,38·10$^{-28}$ Дж/К (постоянная Больцмана).

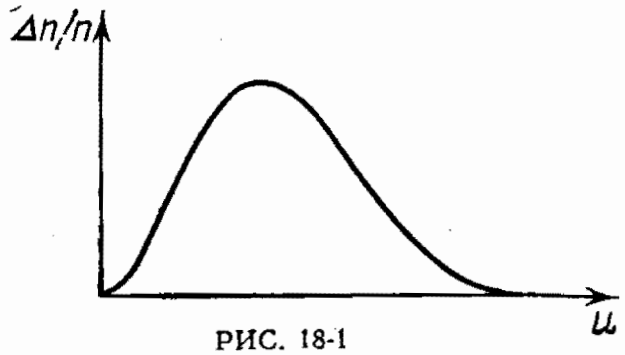



РИС. 18-1

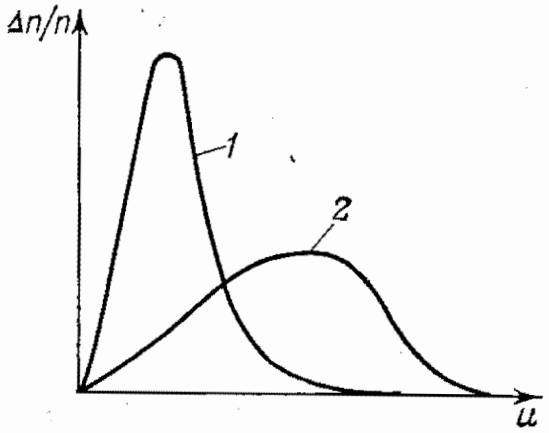



РИС. 18-2

Проанализируйте эту формулу. Как изменяется эта доля молекул при изменении температуры (от 0 до ∞)? Как она зависит от массы молекул и их скорости? Попытайтесь нарисовать график зависимости доли молекул от температуры.

18-15. Распределение молекул по скоростям описывается выражением, которое дано в задаче 18-14. Распределение молекул по энергиям характеризуется выражением:

$$\frac{\Delta n}{n} = 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} E^{1/2} e^{-\frac{E}{kT}} \Delta E$$

где $\Delta n/n$ — доля молекул, имеющих кинетическую энергию в интервале от $E$ до $E+\Delta E$.

Укажите различия в этих формулах. Объясните физический смысл и причины этих различий. Как преобразовать первую формулу во вторую? Попытайтесь нарисовать кривые распределения молекул по скоростями и энергиям для водорода и кислорода при 300 и 1000 К.

18-16. На рис. 18-1 показано распределение молекул (максвелл — больцмановское распределение) для некоторого газа при температуре $T$ (по горизонтальной оси отложена скорость молекул $u$ или их энергия, по вертикальной оси — доля молекул $\Delta n/n$, обладающих данной скоростью или энергией). Как изменится форма кривой распределения при повышении температуры, при повышении давления, при увеличении молекулярной массы газа и при введении в газ посторонних веществ, например водорода?

18-17. На рис. 18-2 представлено распределение молекул для двух газов — гелия и метана при одной и той же температуре. Укажите какая кривая (*1*, *2*) относится к гелию, какая к метану?

18-18. Если известно по крайней мере два значения константы скорости $k_1$ и $k_2$ (или скорости) при двух температурах $T_1$ и $T_2$, то составив систему из двух уравнений

$$k_1 = Ae^{-\frac{E_{акт}}{RT_1}}$$

$$k_2 = Ae^{-\frac{E_{акт}}{RT_2}}$$

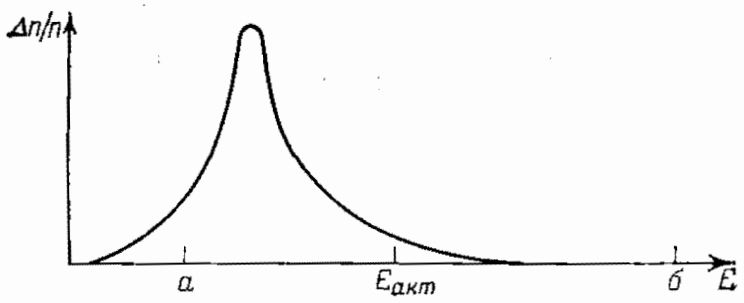



РИС. 18-3

где $A$ — постоянная, предэкспоненциальный множитель; $E_{акт}$ — энергия активации

можно получить формулу для расчета энергии активации $E_{акт}$ реакции (при $T_2 > T_1$)

$$E_{акт} = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Можно ли из этой формулы получить исходное выражение для $k$?

18-19. Как Вы считаете, будет ли протекать реакция, если энергия молекул соответствует энергии, обозначенная на рис. 18-3 точкой *а*. Какими особенностями должны были бы обладать реакции, имеющие такие значения энергии активации? Может ли проходить реакция между молекулами, если их энергия намного превышает энергию активации (точка *б*)?

18-20. Пользуясь уравнением

$$k = Ae^{-\frac{E_{акт}}{RT}}$$

изобразите графически зависимость константы скорости реакции от температуры (температура изменяется от 0 до ∞) и от энергии активации (энергия активации изменяется от 0 до ∞). Укажите пределы применимости этого уравнения. Каков физический смысл экстремальных значений $T$ и $E_{акт}$ и каковы значения $k$ в этих условиях?

18-21. В дополнение к условиям предыдущей задачи изобразите графически зависимость константы скорости реакции от энтропии активации $S_{акт}$ (при $E_{акт}$=const), если

$$k = Ze^{\frac{S_{акт}}{R}} e^{-\frac{E_{акт}}{RT}}$$

где $Z$ — постоянная.

18-22. В каких случаях энтропия активации больше, равна или меньше нуля?

18-23. В теории переходного состояния константа скорости образования переходного комплекса выражается формулой

$$k = \frac{kT}{h} K = \frac{kT}{h} e^{\frac{S_{акт}}{R}} e^{-\frac{\Delta H_{акт}}{RT}}$$

где $k$ — постоянная Больцмана, $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; $h$ — постоянная Планка, $6{,}63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; $K$ — константа равновесия реакции образования переходного комплекса.

Каков физический смысл постоянных $k$ и $h$ в данной формуле? Какие экспериментальные данные необходимы для вычисления энергии и энтропии активации реакции?

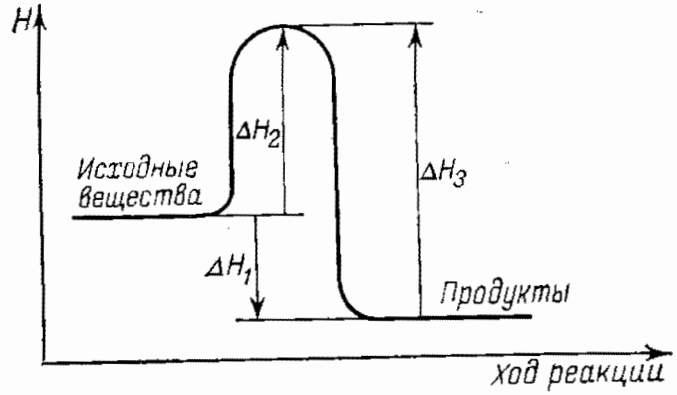



РИС. 18-4

18-24. Две реакции имеют одинаковые порядки, одинаковые энергии активации и равные значения постоянной $Z$, но их энтропии активации различаются на а) 50 Дж/(К·моль), б) 100 Дж/(К×моль) при 500 К. Рассчитайте отношения констант скоростей для указанных условий. Те же вычисления повторите для 1000 К. Сравните результаты.

18-25. Почему при повышении температуры скорость любой реакции увеличивается независимо от того, проходит она с выделением или с поглощением теплоты?

18-26. На рис. 18-4 показана энтальпийная диаграмма хода реакции. Какие процессы характеризуются изменениями энтальпии $\Delta H_1$, $\Delta H_2$ и $\Delta H_3$? Как значения энтальпий влияют на энтальпию реакции и на скорость реакции? Чем определяется выход продукта? От чего зависит константа равновесия и скорость образования продукта?

18-27. Реакция

$$A + B = D + F + Q \qquad (\Delta H < 0)$$

сопровождается выделением теплоты $Q$. Составьте энтальпийную диаграмму реакции. Поскольку, согласно принципу Ле Шателье, при повышении температуры равновесие смещается в сторону образования исходных веществ, то, следовательно, скорость обратной реакции возрастает. Однако при $\Delta H < 0$ энергия активации обратной реакции больше энергии активации прямой реакции. Почему же возрастает скорость обратной реакции, идущей с поглощением теплоты? Почему именно для обратной реакции возрастает число активных молекул (по сравнению с прямой реакцией)?

18-28. Приведите возможные объяснения, почему чем больше тепловой эффект реакции, тем сильнее сказывается влияние температуры на смещение равновесия и константу равновесия (температура ускоряет одновременно прямую и обратную реакции. Почему преимущественно ускоряется одна из них, что и приводит к смещению равновесия?).

18-29. При комнатной температуре обычно проходят реакции с энергиями активации 60—105 кДж/моль. Воспользовавшись соотношением

$$\frac{n_{акт}}{n} = e^{-\frac{E_{акт}}{RT}}$$

где $n_{акт}$ — число активных молекул; $n$ — общее число молекул в системе.

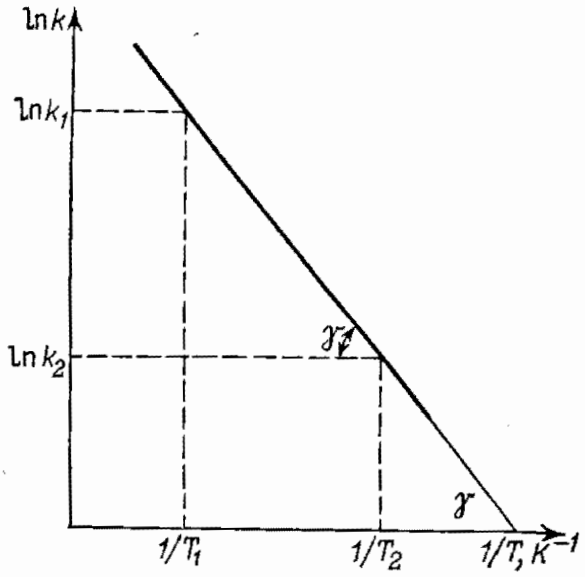



РИС. 18-5

Рассчитайте долю активных молекул $n_{акт}$ при 300 К для энергий активации 60, 80, 105 кДж/моль.

18-30. Вычислите, во сколько раз возрастает число активных молекул при повышении температуры на 10 °С (293—303 К) в реакции с энергией активации 75 кДж/моль.

18-31. Выведите формулу для вычисления энергии активации реакции по известным двум константам скорости $k_1$ и $k_2$ при двух температурах $T_1$ и $T_2$.

18-32. Какова энергия активации реакции, если известно, что реакция при температуре $T_1$ проходит до некоторого определенного состояния за время $\tau_1$ и при температуре $T_2$ — за время $\tau_2$ (до того же состояния)?

18-33. На рис. 18-5 показан графический метод определения энергии активации реакции $E_{акт}$ по двум значениям константы скорости $k_1$ и $k_2$ при двух температурах $T_1$ и $T_2$:

$$E_{акт} = R \operatorname{tg} \gamma$$

Выведите формулу, позволяющую по этим данным вычислить энергию активации реакции, не измеряя угла наклона прямой.

18-34. Объясните, почему некоторые реакции проходят очень медленно, несмотря на то, что реагирующие частицы обладают высокой энергией.

18-35. У Вас имеется возможность измерить константы скорости бимолекулярной реакции при различных температурах. Сколько следует провести опытов при различных температурах, чтобы вычислить $E_{акт}$, $S_{акт}$ и $Z$ по уравнению:

$$k = Ze^{\frac{S_{акт}}{R}} e^{-\frac{E_{акт}}{RT}}$$

При каких условиях величина $Z$ равна константе скорости?

18-36. Составьте одно общее уравнение зависимости скорости реакции от температуры и концентраций реагирующих веществ для бимолекулярной реакции

$$A + B = C$$

18-37. При повышении температуры на 10 °С скорость и константа скорости реакции возрастают в 2—4 раза или в $\gamma$ раз:

$$\frac{v_{T+10}}{v_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma$$

Выведите формулу для расчета температурного коэффициента скорости реакции $\gamma$ в любых температурных интервалах. Выве-

дите формулу для расчета $\gamma$ по времени прохождения реакции при двух температурах.

18-38. Выведите формулу для расчета энергии активации реакции (уравнение Аррениуса) по известному значению температурного коэффициента скорости $\gamma$ реакции (уравнение Вант-Гоффа) при данной температуре.

18-39. При повышении температуры на 30 °С скорость реакции возросла в 9 раз. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции и энергию активации (при 300 К)?

18-40. При повышении температуры на 27,8 °С скорость реакции возросла в 6,9 раза. Вычислите температурный коэффициент скорости. Вычислите $E_{акт}$ при 300 К.

18-41. При повышении температуры на 8,5 °С время прохождения реакции (на 25%) уменьшилось с 16,5 до 7,3 мин. Вычислите температурный коэффициент скорости и энергию активации (при 300 К).

18-42. Рассчитайте энергию активации реакций, протекающих при обычных температурах ($T=300$ К) и имеющих температурные коэффициенты $\gamma=4$, 3, 2, 1 и 0,9.

18-43. При 28 °С некоторая реакция заканчивается за 3 мин, а при 12 °С — за 16 мин. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции и энергию активации и определите, сколько времени потребуется на прохождение реакции при 20 °С.

18-44. Вычислите, во сколько раз возрастает скорость реакции (константа скорости) при уменьшении энергии активации на 1, 10 и 100 кДж/моль, если энергия активации равна 150 кДж/моль (при 300 К).

18-45. При повышении температуры на 10 °С скорость реакции возросла в 2,5 раза. Каких данных не хватает в условии задачи для расчета энергии активации? Введите их и вычислите $E_{акт}$.

18-46. Некоторая реакция проходит (на 20%) за 15 мин при 40 °С и за 3 мин при 60 °С. Вычислите энергию активации реакции.

18-47. Скорость химической реакции возросла в 2 раза при повышении температуры на 10 °С. Вычислите энергию активации при 300 К.

18-48. Константа скорости некоторой реакции при 20 °С равна $3\cdot10^{-2}$, а при 50 °С $4\cdot10^{-1}$ (усл. единицы). Определите энергию активации и рассчитайте константу скорости реакции при 30 °С.

18-49. Две реакции имеют одинаковый порядок и предэкспоненциальные множители, но их энергии активации различаются на 100 кДж. Во сколько раз константа скорости одной реакции больше константы скорости второй реакции при 500 и 1000 К?

18-50. Константа скорости разложения диоксида азота

$$2NO_2 = 2NO + O_2$$

при 600 К равна $8{,}4\cdot10^{1}$ л/(моль·с), а при 640 К —

$4{,}1 \cdot 10^2$ л/(моль·с). Вычислите энергию активации и найдите температурную зависимость константы скорости реакции. Определите константу скорости при 620 К (интерполяция) и при 580 и 660 К (экстраполяция).

18-51. Вычислите энергии активации реакций, у которых при повышении температуры с 20 до 30 °С скорость реакции увеличивается в а) 2, б) 3, в) 4 раза и г) скорость реакции не изменяется.

18-52. Для элементарной газовой реакции

$$A + B = D$$

повышение температуры на 10 °С приводит к увеличению скорости реакции в 2 раза. При 20 °С и давлении $1 \cdot 10^5$ Па реакция проходит до некоторого предела за 100 мин. Сколько времени будет проходить та же реакция до того же предела при а) 30 °С и $1 \cdot 10^5$ Па, б) 30 °С и $2 \cdot 10^5$ Па, в) 40 °С и $3 \cdot 10^5$ Па, г) 50 °С и $0{,}2 \cdot 10^5$ Па. Решите эту задачу, но при условии, что реакция проходит при таком большом избытке вещества В, что его концентрация не изменяется.

18-53. Одна и та же реакция ($E_{акт}$=const) изучается в двух интервалах температур: 1) 100—110 К и 2) 300—310 К. На скорости какой реакции, протекающей при низкой или при более высокой температуре, сильнее сказывается одно и то же повышение температуры?

18-54. Рассчитайте, во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 20 до 30 °С, если энергия активации равна 125,6 кДж/моль. Во сколько раз возрастает скорость той же реакции при повышении температуры от 20 до 120 °С?

18-55. В одном из опытов по изучению скорости разложения тиосерной кислоты было найдено, что одна и та же плотность суспензии серы, образующейся по реакции

$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S$$

достигается при 20 °С за 110 с и при 30 °С за 45 с. Вычислите энергию активации разложения тиосерной кислоты и время, которое потребуется для достижения той же плотности серной суспензии при 40 °С. (Учтите, что константа скорости и время прохождения реакции связаны обратно пропорциональной зависимостью).

18-56. При некоторой температуре определяют время, в течение которого образуется суспензия серы одинаковой плотности при разложении нескольких проб тиосерной кислоты в растворах одинаковой концентрации. Получены следующие данные: $\tau$=21, 22, 23, 22, 28 и 21 с. Определите среднее значение времени образования суспензии серы. Оцените погрешность в определении времени.

18-57. Кажущаяся энергия активации разложения тиосерной кислоты, как показали результаты одного из экспериментов,

оказалась равной 65,96 кДж/моль. При 30 °С реакция проходит за 45 с. Определите время прохождения реакции при 20 °С.

18-58. Константы скорости некоторой реакции при 25 и 60 °С равны соответственно 1,4 и 9,9. Вычислите константы скорости этой реакции при 20 и 75 °С.

18-59. Константы скорости некоторой реакции равны $2 \cdot 10^{-5}$ и $9 \cdot 10^{-5}$ (усл. единицы) соответственно при 22 и 35 °С. Вычислите константы скорости этой реакции при 20 и 40 °С.

18-60. Денатурация некоторого вируса является процессом первого порядка с энергией активации 630 кДж/моль. Период полураспада вируса при 30 °С равен 5 ч. Вычислите период полураспада при 34 °С.

18-61. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 20 до 100 °С, если $E_{акт} = 125{,}5$ кДж/моль?

18-62. Константа скорости разложения $N_2O_5$ равна $3{,}46 \cdot 10^{-5} с^{-1}$ при 25 °С, $1{,}46 \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$ при 35 °С, и $4{,}98 \cdot 10^{-4} с^{-1}$ при 45 °С. Вычислите константы скорости при 20, 30 и 50 °С.

18-63. Вязкость жидкости и газа представляет собой сопротивление вещества передвижению одного его слоя относительно другого. Какими физико-химическими причинами обусловлена вязкость? Как изменяется вязкость газа и жидкости при повышении температуры?

Как будет изменяться вязкость $O_2$, $N_2$, $N_2O_4$, NO, $NO_2$ и $N_2O_2$ при повышении температуры?

18-64. Объясните, почему вязкость жидкости при повышении температуры уменьшается, а газа повышается.

18-65. Ниже приведены значения вязкости (в Па·с) некоторых жидкостей при двух температурах:

| | 0 °С | 20 °С | | 0 °С | 20 °С |
|---|---|---|---|---|---|
| Вода | 0,1789 | 0,1005 | Этиловый спирт | 0,178 | 0,119 |
| Ацетон | 0,0395 | 0,0322 | Глицерин | 1210 | 150 |
| Бензол | 0,091 | 0,065 | | | |

Объясните, в чем состоит причина столь сильного различия жидкостей по их вязкости. Почему при повышении температуры вязкость жидкостей понижается? Одинаково ли влияние температуры на вязкость различных жидкостей? Предложите способ вычисления вязкости при других температурах и рассчитайте вязкость при —10, +10 и 30 °С.

18-66. Вязкость жидкой серы равна 0,0115 Па·с при 119 °С, 0,0103 Па·с при 126 °С и 0,0088 Па·с при 133 °С. Определите энергию активации вязкого течения жидкой серы при 100 и 140 °С (экстраполяция) и при 130 °С (интерполяция).

18-67. Коэффициент диффузии цинка в монокристалле меди при 1320 и 1010 К равен соответственно $1{,}0 \cdot 10^{-12}$ и $4{,}0 \cdot 10^{-15}$ $м^2/с$. Рассчитайте энергию активации диффузии цинка.

18-68. Для некоторой реакции первого порядка период полупревращения вещества при 351 К составляет 411 мин. Энергия активации равна 200 кДж/моль. Вычислите, сколько времени

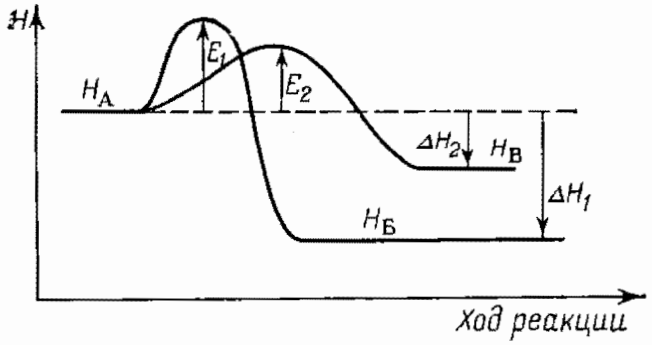



РИС. 18-6

потребуется для разложения 75% исходного количества вещества при 402 К.

18-69. Определите, сколько времени потребуется на разложение некоторого вещества при температуре $T_1$, если известны энергия активации реакции разложения $E_{акт}$ (реакция первого порядка) и период полупревращения $\tau_{1/2}$ при температуре $T_2$.

18-70. Период полупревращения некоторого вещества по реакции первого порядка равен 8,0 мин при 40 °С. Вычислите период полупревращения при 60 °С, если энергия активации реакции равна 62,76 кДж/моль.

18-71. Проанализируйте две реакции:

$$H + O_2 = OH + O; \qquad \Delta H_1 = 35 \text{ кДж}, \quad E_{акт1} = 65 \text{ кДж}$$
$$H + OH = H_2 + O; \qquad \Delta H_2 = 30 \text{ кДж}, \quad E_{акт2} = 70 \text{ кДж}$$

Скорость какой реакции больше? Равновесие какой реакции сильнее смещено вправо? По какой из реакций быстрее образуется большее число атомов кислорода? (Предполагается, что предэкспоненциальные множители в уравнениях Аррениуса для каждой реакции равны).

18-72. Составьте энергетические диаграммы хода реакций:

$$A + B = D; \qquad \Delta H_1 = 85 \text{ кДж}, \quad E_{акт1} = 100 \text{ кДж}$$
$$A + E = F; \qquad \Delta H_2 = 170 \text{ кДж}, \quad E_{акт2} = 130 \text{ кДж}$$

Какое вещество, D или F, образуется в большем количестве в начале реакции? Какого вещества будет больше в конце реакции? (Предполагается равенство предэкспоненциальных множителей в уравнениях Аррениуса для каждой реакции).

18-73. Вещество А распадается на вещества Б и В по двум параллельным реакциям:

$$A = Б$$
$$A = B$$

Энтальпийная диаграмма этих реакций представлена на рис. 18-6. Изменение энтальпии составляет:

для первой реакции $\Delta H_1 = H_Б - H_A$

для второй реакции $\Delta H_2 = H_B - H_A$, причем $\Delta H_1 > \Delta H_2$

Энергии активации первой и второй реакции соответственно равны $E_1$ и $E_2$, причем $E_1 > E_2$. Какого вещества, Б или В, будет содержаться больше в смеси продуктов реакции и почему? Следует дать по возможности полное объяснение с использованием представлений химической кинетики и термодинамики.

18-74. Химический процесс совершается в две стадии:

$$A = B \qquad E_{акт_1}$$
$$2B = D \qquad E_{акт_2}$$

Укажите порядок реакции в целом, если

а) $E_{акт_1} \gg E_{акт_2}$; б) $E_{акт_2} \gg E_{акт_1}$

18-75. Какой вид имеют графики температурных зависимостей константы равновесия и константы скорости:

1) $K = f(T)$
2) $k = f(T)$
3) $\ln K = f(T)$
4) $\ln k = f(T)$
5) $\ln K = f(1/T)$
6) $\ln k = f(1/T)$

18-76. Приведите выражения зависимости от температуры а) времени прохождения реакции до некоторого результата, б) скорости реакции, в) константы скорости, г) константы равновесия.

18-77. Растворы щелочных металлов в жидком аммиаке проводят электрический ток, при этом у электродов химическая реакция не происходит. Как влияет изменение температуры на проводимость раствора?

18-78. Объясните, в какой среде выше подвижность протона — в воде или во льду.

18-79. Объясните, почему в замерзшей воде (лед) некоторые реакции протекают значительно быстрее, чем в жидкой.

18-80. При температуре выше 14 °С устойчиво белое β-олово, ниже этой температуры устойчиво серое α-олово. Скорость перехода белого олова в серое тем больше, чем ниже температура (скорость превращения максимальна при —40 °С). Как это объяснить? Каков знак энергии активации превращения?

18-81. Реакции

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$
$$2NO + O_2 = N_2O_4$$

характерны тем, что при повышении температуры их скорость уменьшается и температурный коэффициент скорости $\gamma = 0{,}9$. Попытайтесь найти объяснение этому явлению. Оцените значение энергии активации при $\gamma = 0{,}9$ и 100 °С.

18-82. Газовая реакция

$$NO + 1/2O_2 = NO_2; \qquad \Delta G^\circ = -31{,}4 \text{ кДж}$$

проходит при комнатной температуре, а газовая реакция

$$H_2 + 1/2O_2 = H_2O; \qquad \Delta G^\circ = -238{,}4 \text{ кДж}$$

несмотря на значительно более высокое отрицательное значение $\Delta G^\circ$ при тех же условиях не протекает. Дайте возможные объяснения этому факту, используя сведения по термодинамике, кинетике и строению вещества.

18-83. Газовые реакции превращения ортоводорода в параводород (прямая реакция) и параводорода в ортоводород (обрат-

ная реакция) имеют следующие константы скорости (усл. единицы) в интервале давлений 6500—53500 Па:

для прямой реакции $8{,}0 \cdot 10^{-6}$ при 600 °С
$2{,}7 \cdot 10^{-4}$ при 700 °С
для обратной реакции $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ при 600 °С
$8{,}0 \cdot 10^{-4}$ при 700 °С

Какова природа превращения и к какому типу реакций оно относится? Вычислите энергии активации прямой и обратной реакций. Вычислите константы равновесия при двух температурах. Выведите зависимости константы равновесия от температуры. Каково значение константы равновесия при стандартной температуре (экстраполяция)? Вычислите $\Delta G°$, $\Delta H°$ и $\Delta S°$ этих реакций.

18-84. Энергия активации разложения иодоводорода равна 185 кДж/моль. Рассчитайте долю активных молекул при 500, 1000 и 1500 К.

18-85. Ниже приведены константы скорости (в моль$^{-1} \cdot$л$^{-1} \cdot$с$^{-1}$) прямой и обратной газовой реакции в системе

$$2HI = H_2 + I_2$$

| $T$, К | $k_{пр}$ | $k_{обр}$ | $T$, К | $k_{пр}$ | $k_{обр}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 556 | $3{,}52 \cdot 10^{-7}$ | $4{,}44 \cdot 10^{-5}$ | 683 | $5{,}12 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}46 \cdot 10^{-2}$ |
| 575 | $1{,}22 \cdot 10^{-6}$ | $1{,}32 \cdot 10^{-4}$ | 700 | $1{,}16 \cdot 10^{-3}$ | $6{,}42 \cdot 10^{-2}$ |
| 629 | $3{,}02 \cdot 10^{-5}$ | $2{,}52 \cdot 10^{-3}$ | 716 | $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}40 \cdot 10^{-1}$ |
| 647 | $8{,}59 \cdot 10^{-5}$ | $5{,}23 \cdot 10^{-3}$ | 781 | $3{,}95 \cdot 10^{-2}$ | 1,34 |
| 666 | $2{,}20 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}41 \cdot 10^{-2}$ | | | |

Вычислите энергии активации прямой и обратной реакций $E_{пр}$ и $E_{обр}$, вычислите $\Delta H°$ процесса как разность $E_{пр}$ и $E_{обр}$. Рассчитайте несколько значений констант равновесия. Вычислите $\Delta G°$, $\Delta H°$ и $\Delta S°$ процесса. На основании энергии связи реагирующих молекул обсудите возможный механизм прямой и обратной реакций. Вычислите константы скорости и равновесия при 500, 750 и 800 К.

18-86. Образование иодоводорода из простых веществ возможно по различным механизмам с отличающимися расчетными энергиями активации всего процесса в целом:

1) $H_2 = 2H$
$I_2 = 2I$
$H + I = HI$
$E_{акт} = 419$ кДж/моль

2) $H_2 = 2H$
$H + I_2 = HI + I$
$E_{акт} = 335$ кДж/моль

3) $I_2 = 2I$
$I + H_2 = HI + H$
$E_{акт} = 210$ кДж/моль

4) $H_2 + I_2 = H_2I_2$
$H_2I_2 = 2HI$
$E_{акт} = 170$ кДж/моль

Можно ли, пользуясь этими данными, предсказать относительные количества иодоводорода, образующегося по каждому из рассмотренных путей?

18-87. Ниже приведены значения энергии активации и предэкспоненциального множителя $A$ (в уравнении Аррениуса) для реакций:

| | | |
|---|---|---|
| $H_2 + I_2 = 2HI$ | $E_{акт} = 170$ кДж | $A = 3{,}23$ (усл. ед.) |
| $2HI = H_2 + I_2$ | $E_{акт} = 192$ кДж | $A = 1$ |

Какая реакция протекает с бóльшей скоростью?

18-88. Объясните причину уменьшения энергии активации в следующем ряду газовых реакций:

| | |
|---|---|
| $Cl + H_2 = HCl + H$ | $E_{акт} = 22$ кДж |
| $Br + H_2 = HBr + H$ | $E_{акт} = 81$ кДж |
| $I + H_2 = HI + H$ | $E_{акт} = 140$ кДж |

Сравните с условием задач 18-89 и 18-90.

18-89. Ниже даны энергии активации бимолекулярных реакций взаимодействия водорода с галогенами:

| | |
|---|---|
| $H_2 + F_2 = 2HF$ | $E_{акт} = 125$ кДж |
| $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ | $E_{акт} = 151$ кДж |
| $H_2 + I_2 = 2HI$ | $E_{акт} = 171$ кДж |

О чем свидетельствуют эти данные?

18-90. Объясните причину уменьшения энергий активации в следующем ряду газовых реакций:

| | |
|---|---|
| $HCl + H = H_2 + Cl$ | $E_{акт} = 15$ кДж |
| $HBr + H = H_2 + Br$ | $E_{акт} = 6$ кДж |
| $HI + H = H_2 + I$ | $E_{акт} = 0$ |

Сравните с условием задач 18-88 и 18-89.

18-91. Кинетические характеристики газовых реакций отрыва атома водорода от молекул метана и этана атомами галогенов в интервале 200—600 К следующие:

| | $\lg A$* | $E_{акт}$, кДж/моль |
|---|---|---|
| $CH_4 + F = HF + CH_3$ | 14,1 | 5,1 |
| $CH_4 + Cl = HCl + CH_3$ | 13,4 | 16,0 |
| $CH_4 + Br = HBr + CH_3$ | 13,7 | 76,5 |
| $CH_4 + I = HI + CH_3$ | 14,7 | 142,7 |
| $C_2H_6 + F = HF + C_2H_5$ | 13,8 | 5,1 |
| $C_2H_6 + Cl = HCl + C_2H_5$ | 14,0 | 4,6 |
| $C_2H_6 + Br = HBr + C_2H_5$ | 13,9 | 55,6 |
| $C_2H_6 + I = HI + C_2H_5$ | 14,4 | 115,4 |

* $A$ — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

Проанализируйте приведенные данные, составьте как можно больше вопросов.

18-92. Реакции отрыва атома галогена от однозамещенных галогенопроизводных метана характеризуются следующими ки-

нетическими данными при 548 К:

| | lg$k$ | $E_{акт}$, кДж/моль |
|---|---|---|
| $CH_3F+Na=NaF+CH_3$ | 7,3(520K) | 77 |
| $CH_3Cl+Na=NaCl+CH_3$ | 10,7 | 42 |
| $CH_3Br+Na=NaBr+CH_3$ | 13,0 | 18 |
| $CH_3I+Na=NaI+CH_3$ | 14,7 | 0 |

Какие выводы можно сделать из этих данных?

18-93. Кинетические характеристики газовых реакций отрыва атома хлора от хлорпроизводных метана при 548 К следующие:

| | lg$k$ | $E_{акт}$, кДж/моль |
|---|---|---|
| $CH_3Cl+Na=NaCl+CH_3$ | 10,7 | 42 |
| $CH_2Cl_2+Na=NaCl+CH_2Cl$ | 11,75 | 31 |
| $CHCl_3+Na=NaCl+CHCl_2$ | 12,7 | 21 |
| $CCl_4+Na=NaCl+CCl_3$ | 13,3 | 14 |

Объясните, как зависит скорость реакции и энергия активации от числа атомов хлора в молекуле?

18-94. Почему скорость сгорания *н*-гептана $CH_3(CH_2)_5CH_3$ в автомобильном двигателе больше, чем газообразного *изо*-гептана $(CH_3)_2CHC(CH_3)_3$, несмотря на то, что значения энергии активации обоих процессов близки?

18-95. Проанализируйте термодинамические и кинетические характеристики некоторых однотипных реакций и структурные данные исходных веществ:

| | $\Delta H°$, кДж/моль | $l_{C-H}$, нм | ∠C—C—H, град | $E_{акт}$(800 К), кДж/моль |
|---|---|---|---|---|
| $C_2H_6+H=C_2H_5+H_2$ | —26,4 | 0,111 | 109 | 49,79 |
| $C_2H_4+H=C_2H_3+H_2$ | +2,9 | 0,107 | 120 | 26,36 |
| $C_2H_2+H=C_2H+H_2$ | +41,8 | 0,106 | 180 | 15,06 |

Сформулируйте проблемы и объясните их.

18-96. Вода, лишенная растворенных газов, может быть переохлаждена до —70 °С без превращения в лед. При встряхивании или при введении центра кристаллизации переохлажденная вода мгновенно превращается в лед. Укажите, какой образец воды быстрее превратится в лед: один образец воды переохладили до —20 °С, а другой до —60 °С и оба образца встряхнули.

## § 19. МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

19-1. Реакция в растворе

$$2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{3+} + I_2$$

проходит довольно быстро. Определите, какой механизм предпочтительнее:

I. $Fe^{3+} + I^- = FeI^{2+}$
$FeI^{2+} + I^- = FeI_2^+$
$FeI_2^+ + Fe^{3+} = 2Fe^{2+} + I_2$

II. $Fe^{3+} + I^- = FeI^{2+}$
$FeI^{2+} + I^- = Fe^{2+} + I_2^-$
$Fe^{3+} + I_2^- = Fe^{2+} + I_2$

При выборе механизма реакции следует исходить из следующих основных положений: а) соударяются две частицы; б) проходит та элементарная реакция, которая энергетически наиболее выгодна; в) в каждой стадии желательно использовать по крайней мере одно из исходных веществ (его концентрация велика); г) взаимодействуют ионы противоположных зарядов (и нейтральные частицы); д) в реакциях участвуют частицы наиболее простые из предполагаемых частиц; е) при суммировании стадий получается требуемая реакция. Попытайтесь предложить другой механизм этой реакции.

19-2. Некоторая реакция проходит через несколько последовательных стадий, причем одна из первых стадий оказывается термодинамически невыгодной ($\Delta G^\circ > 0$). Как объяснить прохождение процесса в целом?

19-3. Реакции

$$A = D$$

проходит через две стадии:

$$A = B \quad \text{и} \quad B = D$$

Возможна ли эта реакция, если стандартное изменение изобарного потенциала (в кДж/моль) в первой и второй стадиях составляет соответственно:

а) 10 и —30
б) 30 и —10
в) —10 и —30
г) —30 и 10
д) 10 и 30
е) —10 и 30

19-4. Окисление бромоводорода кислородом в газовой фазе

$$4HBr + O_2 = 2H_2O + 2Br_2$$

можно представить стадиями:

1) $HBr + O_2 = HOOBr$
2) $HOOBr + HBr = 2HOBr$
3) $HOBr + HBr = H_2O + Br_2$

Известно, что при увеличении концентрации HBr в 2 раза скорость реакции возрастает в 2 раза и при увеличении концентрации кислорода в 2 раза скорость возрастает также в 2 раза. Какая стадия самая медленная? Не вызывает ли у Вас сомнения предложенный механизм?

19-5. Гидролиз диоксида азота в газовой фазе

$$3NO_2 + H_2O = NO + 2HNO_3$$

как предполагают, проходит через следующие стадии:

1) $2NO_2 = N_2O_4$
2) $N_2O_4 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$
3) $2HNO_2 = NO + NO_2 + H_2O$

Вторая стадия — самая медленная (лимитирующая). Каков ожидаемый вид зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ?

19-6. При изучении кинетики газовой реакции

$$SO_2 + 2H_2 = S + 2H_2O$$

получены следующие данные о скорости $v_0$ в начальный момент времени в зависимости от начального давления исходных веществ $p_0$:

| $p_0$ (усл. ед.) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $SO_2$ | 200 | 200 | 200 | 100 | 50 |
| $H_2$ | 50 | 100 | 200 | 200 | 200 |
| $v_0$ (усл. ед.) | 36 | 72 | 154 | 72 | 36 |

Напишите кинетическое уравнение процесса. Каковы порядки реакции по каждому из исходных веществ? Предложите механизм реакции, согласующийся с экспериментальными данными. Какая стадия является лимитирующей? Предложите формулу промежуточного комплекса.

19-7. Во сколько раз возрастет скорость газовой реакции разложения $N_2O_5$:

$$2N_2O_5 = 2N_2O_4 + O_2$$

при увеличении концентрации $N_2O_5$ в 2 раза, если известно, что реакция идет по стадиям:

| | |
|---|---|
| 1) $N_2O_5 = N_2O_3 + O_2$ | медленная |
| 2) $N_2O_3 = NO_2 + NO$ | быстрая |
| 3) $NO + N_2O_5 = 3NO_2$ | быстрая |
| 4) $2NO_2 = N_2O_4$ | быстрая |

19-8. Скорость окисления ионов $Fe^{2+}$ в водном растворе зависит от концентрации $Fe^{2+}$, растворенного кислорода и ионов водорода:

$$-\frac{dc_{Fe^{2+}}}{dt} = k\frac{c_{O_2}c_{Fe^{2+}}}{c^2_{H^+}}$$

Предложите уравнения соответствующих реакций. Как изменяется скорость реакции при увеличении pH на 1 или 2 единицы? Выведите выражение, позволяющее определить концентрацию ионов $Fe^{2+}$ в любой данный момент времени по известной их начальной концентрации.

19-9. Обычный водород состоит из двух модификаций молекулы $H_2$ — орто- и параводорода*. Предполагают, что превра-

---

* В молекуле ортоводорода спины двух протонов параллельны (результирующий спин 1). В молекуле параводорода спины антипараллельны (результирующий спин 0). При комнатной температуре водород состоит из равновесной смеси 3 частей ортоводорода и 1 части параводорода. Переход одной модификации в другую запрещен и при изменении температуры совершается очень медленно. Процесс катализируют парамагнитные вещества, например кислород, адсорбированный при температуре жидкого воздуха на угле, и даже стенки сосуда. При понижении температуры смесь обогащается параводородом и при 20 К удается получить чистый параводород. При повышении температуры параводород очень медленно переходит в ортоводород.

щение параводорода в ортоводород совершается через две стадии:

| | |
|---|---|
| 1) $H_2$ (пара) $= 2H$ | быстрая, равновесная, $k_1$, $K_1$ |
| 2) $H_2$ (пара) $+ H = H_2$ (орто) $+ H$ | медленная, $k_2$ |

Тогда

$$v_2 = k_2 c_{H_2,\text{пара}} c_H$$

$$K_1 = \frac{c^2_H}{c_{H_2,\text{пара}}}$$

откуда

$$c_H = \sqrt{K_1 c_{H_2,\text{пара}}}$$

и

$$v_2 = k_2 c_{H_2,\text{пара}} \sqrt{K_1 c_{H_2,\text{пара}}} = k c^{3/2}_{H_2,\text{пара}}$$

полученное уравнение совпадает с экспериментально найденным кинетическим уравнением реакции. Каков порядок и молекулярность каждой стадии? Каков порядок процесса в целом? Как изменяется скорость реакции при увеличении давления в 2 раза?

19-10. Газовая реакция

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

протекает через стадии:

| | |
|---|---|
| 1) $Cl_2 = 2Cl$ | $v_1 = k_1 c_{Cl_2}$ |
| 2) $Cl + CO = COCl$ | $v_2 = k_2 c_{Cl} c_{CO}$ |
| 3) $COCl + Cl_2 = COCl_2 + Cl$ | $v_3 = k_3 c_{COCl} c_{Cl_2}$ |

Экспериментально найденное выражение скорости всей реакции в целом имеет вид:

$$v = k c^{3/2}_{Cl_2} c_{CO}$$

Укажите, какая стадия наиболее медленная. В какой мере согласуется механизм реакции с ее кинетикой?

19-11. Влияет ли температура на скорость фотохимических реакций?

19-12. Определите квантовый выход реакции

$$2HI = H_2 + I_2$$

если предположить следующий ее механизм:

$$HI \xrightleftharpoons{h\nu} H + I$$

$$H + HI = H_2 + I$$

$$2I = I_2$$

(На стенке или при тройных столкновениях)

19-13. Как можно объяснить почему распад HI по реакции

$$2HI = H_2 + I_2$$

не проходит как цепная фотохимическая реакция?

19-14. Важный для атмосферных процессов ион $NO^+$, как предполагают, образуется двумя путями:

$$\text{I. } N_2 + \overset{h\nu}{=\!=} N_2^+ + e^- \qquad N_2 + O = NO^+ + N$$

$$\text{II. } O + \overset{h\nu}{=\!=} O^+ + e^- \qquad O^+ + N_2 = NO^+ + N$$

Атомы кислорода образуются в результате диссоциации молекул. Укажите условия, благоприятствующие образованию $NO^+$ по первому и второму пути. Почему в земной атмосфере ион $NO^+$ не образуется по реакции

$$NO \overset{h\nu}{=\!=} NO^+ + e^- \ ?$$

19-15. Как объяснить, что при кратковременном облучении газообразного хлора мощным источником света (интенсивность в $10^4$ раз выше солнечного) давление газа повышается в 2 раза без существенного повышения температуры? Какие другие явления должны сопровождать этот процесс?

19-16. Для газовой фотохимической реакции

$$2HI = H_2 + I_2$$

квантовый выход равен двум. Квантовый выход реакции

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

равен $10^4$—$10^6$. Объясните столь большую разницу между квантовыми выходами этих реакций.

19-17. Под действием ультрафиолетового излучения молекулы диборана распадаются двумя различными путями:

$$B_2H_6 = B_2H_5 + H$$

$$B_2H_6 = BH_3 + BH_3$$

Какой путь более вероятен? Какие данные необходимы для ответа?

19-18. Озон озонового слоя атмосферы Земли поглощает ультрафиолетовое излучение и превращается в кислород:

$$O_3 \overset{h\nu}{=\!=} O_2 + O$$

$$O_3 + O = 2O_2$$

Укажите порядок каждой реакции. Какие необходимы допущения для определения суммарного порядка процесса?

19-19. Для какой цели в газоотводную трубку прибора для получения водорода помещают медную сетку?

19-20. Газовая реакция

$$H_2 + Br_2 = 2HBr$$

протекает по цепному механизму:

| | |
|---|---|
| $Br_2 = 2Br$ | начало цепи |
| $Br + H_2 = HBr + H$ | продолжение цепи |
| $H + Br_2 = HBr + Br$ | продолжение цепи |

Напишите уравнение реакции обрыва цепи.

19-21. Максимальная скорость (в см/с) распространения пламени в смесях с воздухом и кислородом составляет:

| | с воздухом | с кислородом | | с воздухом | с кислородом |
|---|---|---|---|---|---|
| Ацетилен | 131 | 1350 | Метан | 35 | 330 |
| Водород | 267 | 890 | Пропан | 32 | 370 |

Как объяснить, что смесь ацетилена с кислородом сгорает быстрее, чем смесь водорода с кислородом, а в смеси с воздухом, наоборот, быстрее сгорает водород. Как Вы думаете, почему переход от смеси водорода с воздухом к смеси ее с кислородом сопровождается увеличением скорости распространения пламени примерно в 3 раза, а у остальных газов — в 10 раз?

19-22. Объясните, с какой целью при кислородном крекинге в газовую смесь добавляется небольшое количество кислорода.

19-23. В молекуле толуола $C_6H_5CH_3$ энергия связей $C_6H_5$—$CH_3$ и $C_6H_5CH_2$—H равны соответственно 377 и 335 кДж/моль. Укажите продукты распада молекулы в первой мономолекулярной стадии и продукты реакции в целом.

19-24. Объясните, почему при термическом разложении толуола получается дибензил $(C_6H_5CH_2)_2$ и водород $H_2$, а не дифенил $(C_6H_5)_2$ и этан $C_2H_6$?

19-25. Как объяснить, что ацетилен реагирует с хлором легче этилена, хотя связь между атомами углерода в молекуле ацетилена прочнее связи в молекуле этилена?

19-26. Объясните, почему смесь 1 объема метана и 2 объемов кислорода или 100 объемов воздуха наиболее взрывоопасна. Предскажите состав наиболее взрывоопасных смесей ацетилена с кислородом и воздухом.

19-27. Предположим, реакция A = D проходит через две стадии:

1) A = B быстрая, равновесная, $k_1$, $K_1$
2) B = D медленная, $k_2$

Скорость реакции в целом вычисляется следующим образом:

$$v = k_2 c_B$$

Поскольку

$$K_1 = c_B/c_A, \qquad c_B = K_1 c_A$$

то

$$v = k_2 K_1 c_A c_B = k c_A c_B$$

Каков общий порядок реакции? Опишите метод определения скорости реакции, включающий быструю равновесную стадию.

19-28. Разложение озона в газовой фазе

$$2O_3 = 3O_2$$

вероятно проходит через стадии:

1) $O_3 = O_2 + O$
2) $O + O_3 = 2O_2$

Укажите молекулярность и порядок каждой стадии. Выведите кинетическое уравнение реакции в предположении, что первая стадия протекает быстро и исходное вещество ($O_3$) и продукты находятся в равновесии, а вторая стадия протекает медленно. Выведите другое уравнение скорости процесса, предположив, что первая стадия медленная, а вторая быстрая и равновесная. Какой можно сделать вывод сравнив оба уравнения?

19-29. Укажите возможный механизм реакции разложения озона в газовой фазе на кислород, если процесс описывается кинетическим уравнением:

$$v = kc^2_{O_3}/c_{O_2}$$

19-30. Ниже дан пример вывода кинетического уравнения реакции, в которой одна из стадий быстро достигает равновесия. Газовая реакция

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

имеет третий порядок. Предположим, реакция идет в две стадии:

1) $NO + Cl_2 = NOCl_2$ — быстрая, $k_1$
2) $NOCl_2 + NO = 2NOCl$ — медленная, $k_2$

Если реакция (1) протекает быстрее, чем (2), то можно предположить, что реакция (1) может протекать равновесно с константой равновесия $K_1$:

$$K_1 = \frac{c_{NOCl_2}}{c_{NO}c_{Cl_2}}$$

откуда

$$c_{NOCl_2} = K_1 c_{NO} c_{Cl_2}$$

Скорость реакции (2) равна

$$-\frac{dc_{NO}}{dt} = k_2 c_{NOCl_2} c_{NO}$$

Подставим концентрацию $c_{NOCl_2}$

$$-\frac{dc_{NO}}{dt} = k_2 K_1 c_{NO} c_{Cl_2} c_{NO} = kc^2_{NO} c_{Cl_2}$$

Таким образом, получается уравнение третьего порядка, хотя ни в одной стадии реакции не происходит столкновения трех частиц. Предложите другие примеры реакций с равновесными стадиями. Обсудите вариант с медленной равновесной стадией, начинающей или заканчивающей процесс.

19-31. В одном исследовании описывался механизм газовой реакции образования иодоводорода

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

Авторы предположили, что реакция проходит через стадии:

| | |
|---|---|
| 1) $I_2 = 2I$ | быстрая, равновесная, $k_1$, $K_1$ |
| 2) $2I + H_2 = 2HI$ | медленная, $k_2$ |

Скорость реакции в целом определяется скоростью медленной стадии:

$$v_2 = k_2 c_I^2 c_{H_2}$$

Подставляя выражение концентрации атомного иода из уравнения константы равновесия

$$K_1 = c_I^2 / c_{I_2}; \qquad c_I^2 = K_1 c_{I_2}$$

получаем

$$v_2 = k_2 K_1 c_{I_2} c_{H_2} = k c_{H_2} c_{I_2}$$

На основании этого авторы делают вывод, что реакция проходит через образование активированного комплекса $H_2I_2$. Объясните почему авторы пришли к такому выводу.

19-32. Ранее предполагалось, что реакция образования иодоводорода из водорода и иода протекает согласно уравнению

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

т. е. является типичной бимолекулярной реакцией (проходящей через стадию образования промежуточного комплекса $H_2I_2$). Выдвинут и другой механизм, включающий быструю равновесную стадию и медленную стадию:

| | |
|---|---|
| 1) $I_2 = 2I$ | быстрая, равновесная |
| 2) $2I + H = 2HI$ | медленная |

Выведите кинетические уравнения реакции согласно первому и второму механизмам. Каковы порядки и молекулярности отдельных стадий? Каков порядок реакции по первому и второму механизмам?

19-33. Реакция

$$2A + 2B = A_2B_2$$

имеет следующий механизм (три стадии):

| | |
|---|---|
| 1) $2A = A_2$ | быстрая, равновесная |
| 2) $A_2 + B = A_2B$ | медленная |
| 3) $A_2B + B = A_2B_2$ | быстрая |

Какова зависимость общей скорости реакции от концентрации веществ A и B?

19-34. Для газовой реакции

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

предложен следующий механизм (две стадии)

| | |
|---|---|
| 1) $NO + O_2 = NO_3$ | быстрая, равновесная |
| 2) $NO_3 + NO = 2NO_2$ | медленная |

Докажите, что механизм согласуется с экспериментально найденным выражением скорости:

$$v = -\frac{dc_{NO}}{dt} = kc^2_{NO}c_{O_2}$$

19-35. Газовая реакция

$$2NO + 2H_2 = 2H_2O + N_2$$

подчиняется кинетическому уравнению:

$$v = kc^2_{NO}c_{H_2}$$

Можно предложить два механизма реакции:

I. 1) $2NO + H_2 = N_2 + H_2O_2$ — медленная, $k_1$
2) $H_2O_2 + H_2 = 2H_2O$ — быстрая

поэтому $v_1 = k_1c^2_{NO}c_{H_2}$

II. 1) $2NO = N_2O_2$ — быстрая, равновесная, $K_1$
2) $N_2O_2 + H_2 = N_2 + H_2O_2$ — медленная, $k_2$
3) $H_2O_2 + H_2 = 2H_2O$ — быстрая

откуда

$$v_2 = k_2c_{N_2O_2}c_{H_2}$$

Подставляя выражение концентрации $N_2O_2$ из константы равновесия первой стадии

$$K_1 = c_{N_2O_2}/c^2_{NO}, \qquad c_{N_2O_2} = K_1c^2_{NO}$$

получаем:

$$v_2 = k_2K_1c^2_{NO}c_{H_2} = kc^2_{NO}c_{H_2}$$

Следовательно, оба механизма одинаковым образом описывают экспериментальные данные. Какому механизму следует отдать предпочтение?

19-36. Реакция в газовой фазе

$$2NO_2 + F_2 = 2NO_2F$$

вероятно, осуществляется через стадии:

1) $NO_2 + NO_2 = N_2O_4$ — быстрая, равновесная
2) $N_2O_4 + F_2 = 2NO_2F$ — медленная

Выведите кинетическое уравнение реакции и предскажите влияние давления на скорость реакции.

19-37. Разложение азотистой кислоты в водном растворе

$$3HNO_2 = H^+ + NO_3^- + 2NO + H_2O$$

протекает через стадии:

1) $2HNO_2 = H_2O + NO + NO_2$ — быстрая, равновесная
2) $NO_2 + NO_2 = NO^+ + NO_3^-$ — медленная
3) $NO^+ + H_2O = HNO_2 + H^+$ — быстрая

Выведите уравнение зависимости скорости реакции от кон-

центрации азотистой кислоты. Как скажется на скорости процесса изменение концентрации азотистой кислоты в 2 раза?

19-38. Реакцию термического разложения толуола можно выразить двумя уравнениями

$$C_6H_5CH_3 = C_6H_5 + CH_3$$
$$C_6H_5CH_3 = C_6H_5CH_2 + H$$

Какие нужны данные, чтобы установить наиболее вероятный путь разложения толуола?

19-39. Реакция термического распада этана

$$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$$

проходит через ряд стадий:

1) $C_2H_6 = 2CH_3$
2) $CH_3 + C_2H_6 = CH_4 + C_2H_5$
3) $C_2H_5 = C_2H_4 + H$
4) $H + C_2H_6 = C_2H_5 + H_2$
5) $C_2H_5 + C_2H_5 = C_4H_{10}$
6) $C_2H_5 + C_2H_5 = C_2H_4 + C_2H_6$

Объясните, почему в процессе нет реакций

$$H + H = H_2$$

19-40. Можно предположить несколько различных механизмов протекания реакции:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

1) Одна стадия

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

2) Две стадии

$$NO + O_2 = NO_3$$
$$NO + NO_3 = 2NO_2$$

3) Три стадии

$$NO + O_2 = NO_3$$
$$NO + NO_3 = N_2O_4$$
$$N_2O_4 = 2NO_2$$

Экспериментально найдено, что скорость реакции описывается уравнением

$$v = -\frac{dc_{NO}}{dt} = kc^2_{NO}c_{O_2}$$

Какому механизму не противоречат экспериментальные данные?

19-41. Газовая реакция

$$H_2 + 2ICl = I_2 + 2HCl$$

подчиняется следующему уравнению скорости

$$v = -\frac{dc_{H_2}}{dt} = kc_{ICl}c_{H_2}$$

Покажите, что этим экспериментальным данным не противоречит следующий механизм

1) $ICl + H_2 = HI + HCl$ медленная
2) $ICl + HI = I_2 + HCl$ быстрая

19-42. Можно ли предсказать, какая реакция проходит быстрее

$$NO + O^+ = N^+ + O_2$$

или

$$NO + O^+ = O_2^+ + N$$

Какая из реакций термодинамически более вероятна? Рассмотрите аналогичным образом следующие реакции:

$$N^+ + O_2 = NO + O^+$$
$$N + O_2 = NO + O^+$$

В какую сторону смещено равновесие в каждой реагирующей системе?

19-43. Определите, какое направление реакции термодинамически и кинетически более вероятно:

$$NO^+ + NO = N_2^+ + O_2$$
$$NO^+ + NO = N_2 + O_2^+$$

Сравните прямые и обратные реакции, укажите, в какую сторону смещено равновесие в каждой из реагирующих систем.

19-44. Воспользовавшись идеями метода молекулярных орбиталей, а также учитывая термодинамические представления, объясните, почему реакция

$$N_2^+ + O_2 = N_2 + O_2^+$$

протекает намного легче, чем реакция

$$NO^+ + N_2 = NO + N_2^+$$

19-45. Как объяснить, что при непосредственном взаимодействии азота и кислорода оксид $NO_2$ не образуется, но образуется при взаимодействии NO с кислородом воздуха.

19-46. Предскажите, какие промежуточные соединения могут образоваться в реакции взаимодействия NO с $O_2$.

19-47. Объясните, почему молекула NO, имеющая неспаренный электрон, не соединяется прочно со второй молекулой NO, но соединяется с атомом кислорода, имеющим неспаренный электрон (образуется $NO_2$).

19-48. Скорость прямой газовой реакции

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

описывается уравнением

$$v = kc^2_{NO_2}c_{O_2}$$

Константа скорости $k$ уменьшается с повышением температуры. Приведите возможные объяснения такой зависимости.

19-49. Объясните, какая из реакций обмена проходит быстрее и почему:

$$ND_3 + HCl = ND_2H + DCl$$
$$D_2O + HCl = HDO + DCl$$

19-50. Как объяснить, что разложение тиосерной кислоты протекает по-разному в различных растворах:

в водном растворе

$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S$$

в растворе эфира

$$H_2S_2O_3 = H_2S + SO_3$$

19-51. Почему гидролиз тетрахлорида углерода $CCl_4$ идет медленнее, чем $COCl_2$, хотя полярность связи C—Cl почти одинакова в обоих соединениях?

19-52. Лист бумаги, смоченный раствором белого фосфора в сероуглероде $CS_2$, после испарения сероуглерода самовоспламеняется. Объясните, почему если такой же лист бумаги, смоченный раствором фосфора, поместить в сосуд с чистым кислородом, самовоспламенения не происходит.

19-53. Как Вы считаете, могут ли уравнения реакции с одинаковыми участвующими веществами, иметь различные стехиометрические коэффициенты?

19-54. Проверьте, правильно ли подобраны стехиометрические коэффициенты в следующих уравнениях:

$$2KClO_3 + 4HCl = 2KCl + 2H_2O + Cl_2 + 2ClO_2$$
$$11KClO_3 + 18HCl = 11KCl + 9H_2O + 3Cl_2 + 12ClO_2$$
$$8KClO_3 + 24HCl = 8KCl + 12H_2O + 9Cl_2 + 6ClO_2$$

Каково Ваше мнение о причинах различных коэффициентов?

19-55. Реакция

$$2HI + S = H_2S + I_2$$

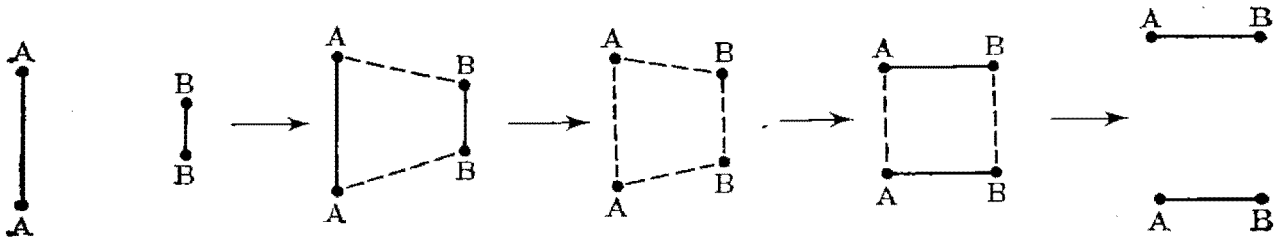
в газовой фазе протекает слева направо, а в водном растворе справа налево. В чем состоит причина этого явления?

19-56. Скорость окисления соединений двухвалентного железа под действием кислорода воздуха

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$$
$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)SO_4$$

сильно зависит от среды: чем больше концентрация $H^+$, тем медленнее идет окисление. Предложите объяснение такой зависимости.

19-57. Один из механизмов образования молекулы AB из $A_2$ и $B_2$ в газовой фазе предполагает образование промежуточного комплекса $A_2B_2$ (рис. 19-1, пунктир обозначает образование новой связи AB и ослабление связей AA и BB). По аналогии с




$A_2 + B_2 = [A_2B_2] = 2AB$

РИС. 19-1.

этой схемой рассмотрите реакции:

1) $CN + CN$ 2) $C_2 + N_2$ 3) $H + O$ 4) $OH + OH$

и предложите формулы переходных комплексов.

19-58. Взаимодействие фтора с диоксидом азота

$$2NO_2 + F_2 = 2NO_2F$$

в газовой фазе подчиняется кинетическому уравнению:

$$v = kc_{NO_2}c_{F_2}$$

Каков состав промежуточного комплекса?

19-59. Если реакция обратима и если переход от реагентов к продуктам происходит энергетически наиболее выгодным путем, то обратная реакция совершается тем же путем, но в обратной последовательности стадий. Поэтому прямая и обратная реакция имеют один и тот же механизм (принцип микроскопической обратимости). Как доказать этот принцип?

19-60. На рис. 19-2 показано изменение во времени концентрации веществ A, B и D, участвующих в реакции. Напишите химические уравнения стадий этой реакции.

19-61. Попытайтесь предсказать, какая из реакций изотопного обмена с участием $^{35}S$ и $^{18}O$ проходит быстрее:

$$S^{18}O_2 + SO_3 = SO_2 + S^{18}O_3$$
$$^{35}SO_2 + SO_3 = SO_2 + {}^{35}SO_3$$

19-62. Объясните, почему диссоциация молекулы воды проходит по реакции

$$H_2O = H + OH$$

а не по реакциям

1) $H_2O = 2H + O$ 3) $2H_2O = 2H_2 + O_2$
2) $H_2O = H_2 + O$ 4) $2H_2O = H_2 + 2OH$

19-63. Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ может быть получен кипячением порошка серы в растворе $Na_2SO_3$. Уравнение реакции с участием радиоактивного изотопа $^{35}S$ записывается так:

$$^{35}S + SO_3^{2-} = {}^{35}SSO_3^{2-}$$

Если полученный раствор подкислить, то вся радиоактивная сера снова выпадает в осадок

$$^{35}SSO_3^{2-} + H^+ = {}^{35}S + SO_2 + H_2O$$

Какие сведения можно получить из результатов этого эксперимента? Какова структура иона $S_2O_3^{2-}$?

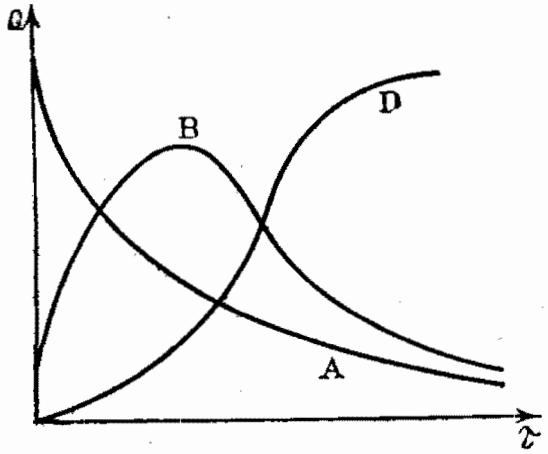
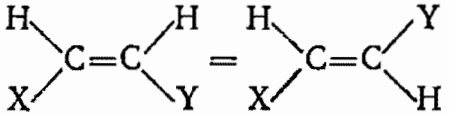



РИС. 19-2

19-64. Продуктами крекинга ацетона $CH_3COCH_3$ являются CO, кетен $CH_2CO$, метан $CH_4$ и этан $C_2H_6$. Составьте уравнения реакций, в результате которых образуются эти вещества.

19-65. Предложите механизмы превращения *цис*-изомера в *транс*-изомер:



Какие связи разрываются в этом процессе?

## § 20. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

20-1. Ниже приводится несколько определений понятий катализа и катализатора.

1) Катализом называется явление, состоящее в том, что присутствие в системе какого-либо вещества вызывает или ускоряет протекание некоторой химической реакции, причем состояние и количество этого вещества в конце реакции остается неизменным. Вещество, ускоряющее какую-либо химическую реакцию, но остающееся после реакции в неизменном состоянии и количестве, называется катализатором химической реакции.

2) Катализом называется изменение скорости химической реакции под действием веществ, которые в результате реакции оказываются химически неизменными. Вещества, изменяющие скорость химических реакций, называются катализаторами.

3) Катализ — это селективное ускорение химических реакций в присутствии веществ (катализаторов), которые принимают участие в промежуточных процессах, но регенерируются в конце реакции.

4) Под катализом понимают явление ускорения реакций в присутствии веществ, которые не расходуются в реакции, а как бы влияют на нее своим присутствием.

5) Катализатором называется вещество, ускоряющее реакцию, но в результате ее само остающееся химически неизменным.

6) Катализатор — это вещество, которое изменяет скорость реакции, само оставаясь химически неизменным.

Выберите наиболее точное определение, найдите неточности и недостатки других определений. Просмотрите задачи и вопросы этого раздела и на основании этого предложите собственное определение понятий «катализ» и «катализатор».

20-2. Можно ли исходя из определений понятия «катализатор», приведенных в задаче 20-1, аналогичным образом дать определение понятия «ингибитор» как отрицательного катализатора?

20-3. Докажите, что если бы катализатор смещал равновесие реакции, то нарушался бы первый закон термодинамики. Может ли катализатор смещать равновесие реакций, проходящих без тепловых эффектов?

20-4. В одной из статей было написано следующее: «Принято разделять каталитические процессы на три группы: гомогенный катализ, гетерогенный катализ, ферментативный катализ». Укажите недостатки подобного разделения.

20-5. Стенки реакционного сосуда часто оказывают большое влияние на скорость химических процессов, ускоряя или замедляя их. Приведите возможные причины этого явления.

20-6. Реакция между атомами водорода проходит как реакция третьего порядка и тримолекулярная. Присутствие третьей частицы необходимо для отвода избытка энергии, выделяющейся при образовании связи H—H:

$$H + H + M = H_2 + M^*$$

Могут ли играть роль третьей частицы молекулы $N_2$, $O_2$, CO, $H_2$, а также атомы He, Ar и водорода. Является ли частица M катализатором?

20-7. Каков механизм участия в химическом процессе веществ, замедляющих скорость химических реакций и называемых отрицательными катализаторами, или ингибиторами?

20-8. Можно ли подобрать один катализатор, который ускорил бы одновременно две или три реакции из некоторого большого числа термодинамически возможных реакций?

20-9. Можно ли приготовить смесь двух катализаторов, которая ускоряла бы сразу две реакции из некоторого числа возможных?

20-10. К каким последствиям привело бы большее ускорение катализатором прямой реакции по сравнению с обратной?

20-11. К каким последствиям могло бы привести смещение равновесия катализатором?

20-12. Сообщалось о получении катализаторов разложения воды солнечными лучами (например, такими катализаторами могут служить некоторые сегнетоэлектрики). Как объяснить ускорение только прямой (а не обратной одновременно!?) реакции.

20-13. Облучение светом резко ускоряет реакцию взаимодействия водорода и кислорода в результате протекания цепных реакций

$$H + O_2 = OH + O$$
$$OH + H_2 = H_2O + H$$
$$O + H_2 = OH + H$$

Какие молекулы, кислорода или водорода, под действием облучения распадаются на свободные атомы, приводя к цепной реакции? Можно ли считать свет катализатором?

20-14. Можно ли подобрать катализаторы для реакций

$$H_2\,(г) + O_2\,(г) = H_2O_2\,(ж)$$
$$H_2O\,(ж) + 1/2O_2\,(г) = H_2O_2\,(ж)$$
$$H_2\,(г) + O_2\,(г) = H_2O_2\,(ж)$$

20-15. Можно ли подобрать катализаторы для реакций:

1) $2CH_4 + H_2O = C_2H_5OH + 2H_2$
2) $C_2H_4 + H_2O = C_2H_5OH$
3) $CH_4 + CO_2 = CH_3COOH$
4) $C_2H_6 + CO_2 + H_2 = 2CH_3COOH$
5) $CH_3COOH + H_2O = C_2H_5OH + O_2$
6) $CH_3COOH + 2H_2 = C_2H_5OH + H_2O$
7) $C_2H_5OH + O_2 = CH_3COOH + H_2O$
8) $3CH_3COOH = C_6H_{12}O_6$ (сахароза)
9) $C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_5OH$
10) $C_6H_{12}O_6 = 3CH_3COOH$

20-16. Какова причина ускорения катализатором цепной реакции?

20-17. Один катализатор снижает энергию активации при 300 К на 20 кДж/моль, а другой — на 40 кДж/моль. Какой катализатор эффективнее? Во сколько раз возрастает скорость реакции при использовании того или иного катализатора?

20-18. Была предложена следующая последовательность реакций для промышленного получения водорода и температурного режима:

| | $t$, °С |
|---|---|
| $3I_2\,(ж) + 6LiOH\,(р) = 5LiI\,(р) + LiIO_3\,(к) + 3H_2O\,(ж)$ | 150 |
| $LiIO_3\,(к) + KI\,(р) = KIO_3\,(к) + LiI\,(р)$ | 0 |
| $KIO_3\,(к) = KI\,(к) + {}^3/_2O_2\,(г)$ | 650 |
| $6LiI\,(ж) + 6H_2O\,(г) = 6HI\,(г) + 6LiOH\,(ж)$ | 500 |
| $6HI\,(р) + 3Ni\,(к) = 3NiI_2\,(р) + 3H_2\,(г)$ | 150 |
| $3NiI_2\,(к) = 3Ni\,(к) + 3I_2\,(г)$ | 700 |

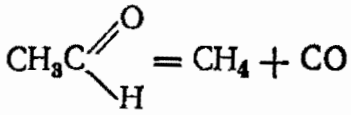
Напишите суммарное уравнение процесса. Какие вещества могут играть роль катализаторов? Вычислите исходя из справочных данных изобарные потенциалы всех стадий и суммарной реакции. Попытайтесь объяснить причины использования той или другой температуры.

20-19. Жиры и углеводы окисляются в живых организмах при температуре около 37 °С, а вне его их окисление происходит при 450—500 °С. Объясните причины этого явления.

20-20. Объясните, почему энергия активации диссоциации молекул брома на атомы (1200—1900 К) зависит от природы присутствующего инертного газа и составляет в Ne — 131, Ar — 132 и Kr — 140 кДж/моль.

20-21. Как изменится скорость цепной реакции при уменьшении диаметра реакционного сосуда?

20-22. Разложение ацетальдегида в газовой фазе:



ускоряется в 10000 раз под действием паров иода. При 800 К энергия активации без катализатора равна 190 кДж/моль. Вычислите энергию активации реакции в присутствии катализатора. Предложите механизм каталитического действия иода.

20-23. Реакция в газовой фазе

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

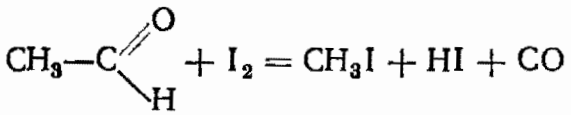
ускоряется в присутствии брома. Предполагают, что первая стадия описывается уравнением

$$2NO + Br_2 = 2NOBr$$

Напишите уравнение второй стадии. Как влияют концентрации NO, $Cl_2$ и $Br_2$ на скорость процесса? Предскажите порядок процесса и молекулярность отдельных стадий. Отнеситесь критически к предлагаемому механизму и предложите другой механизм процесса.

20-24. Реакция разложения ацетальдегида $CH_3CHO$ в газовой фазе с образованием метана и оксида углерода (II) имеет энергию активации 190 кДж/моль (при 800 К). В присутствии паров иода энергия активации снижается до 136 кДж/моль. Рассчитайте отношение констант скоростей катализируемой и некатализируемой реакций. Предложите механизм реакций.

20-25. Иод ускоряет разложение ацетальдегида в газовой фазе с образованием метана и CO. Предполагают, что первая стадия описывается уравнением



Напишите уравнение второй стадии.

20-26. При исследовании синтеза аммиака в электрическом разряде было обнаружено, что процесс ускоряется в присутствии паров ртути, которая способствует диссоциации молекулы водорода на атомы. Напишите уравнения процессов.

20-27. Разложение щавелевой кислоты

$$(COOH)_2 = CO_2 + CO + H_2O$$

происходит при действии света с длиной волн $2{,}5 \cdot 10^2$—$4{,}5 \cdot 10^2$ нм и в присутствии солей уранила. Предполагается, что в растворе образуются возбужденные ионы $UO_2^{2+}$. Напишите уравнения реакций образования возбужденного иона уранила под действием кванта света и разложения щавелевой кислоты. Объясни-

те, почему не происходит разложения щавелевой кислоты под действием света в отсутствие солей уранила.

20-28. Разложение ацетальдегида в газовой фазе подчиняется уравнению скорости

$$v_1 = -\frac{dc_{CH_3CHO}}{dt} = k_1 c^2_{CH_3CHO}$$

В присутствии паров иода энергия активации процесса снижается и уравнение скорости приобретает вид:

$$v_2 = -\frac{dc_{CH_3CHO}}{dt} = k_2 c_{CH_3CHO} c_{I_2}$$

Предложите механизм некатализируемого и катализируемого процессов. Объясните роль иода.

20-29. Реакция разложения пероксида водорода в кислом растворе

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

ускоряется бромид-ионами. Предложен следующий механизм:

$$H_2O_2 + Br^- + H^+ = HBrO + H_2O$$

$$H_2O_2 + HBrO = H_2O + Br^- + H^+ + O_2$$

Укажите порядок реакции по $H_2O_2$, $Br^-$ и $H^+$? Каковы недостатки этого механизма?

20-30. Разложение пероксида водорода до воды и кислорода в водном растворе ускоряется иодид-ионами. Скорость процесса описывается кинетическим уравнением:

$$v = k c_{H_2O_2} c_{I^-}$$

Предложите уравнение медленной стадии и механизм всего процесса.

20-31. Константу скорости реакции разложения $H_2O_2$ в присутствии каталазы, выделенной из дрожжей, определяли (при 25 °С) титрованием равных объемов анализируемого раствора раствором перманганата калия. Получены следующие данные ($\tau$ — время от начала реакции):

| $\tau$, мин | 0 | 10 | 20 | 25 |
|---|---|---|---|---|
| $V_{KMnO_4}$, мл | 41,8 | 23,7 | 13,5 | 10,2 |

Вычислите константу скорости разложения $H_2O_2$.

20-32. Термическое разложение эфира $C_2H_5OC_2H_5$ проходит по уравнению

$$2C_2H_5OC_2H_5 = 4CH_4 + 2CO + C_2H_4$$

В присутствии паров иода (катализатор) реакция протекает по другому пути:

$$C_2H_5OC_2H_5 = CH_3CHO + C_2H_6$$

Объясните механизмы реакций, протекающих в соответствии с указанными уравнениями.

20-33. Разложение ацетальдегида в газовой фазе в присутствии паров иода проходит через стадии:

1) $CH_3CHO + I_2 = CH_3I + HI + CO$ — медленная
2) $CH_3I + HI = CH_4 + I_2$ — быстрая

Составьте кинетические уравнения некатализируемой и катализируемой реакций в целом.

20-34. Разложение $C_2H_5Br$, вероятно, проходит по двум путям:

I. $C_2H_5Br = HBr + C_2H_4$

II. $C_2H_5Br = Br + C_2H_5$

$C_2H_5Br + Br = C_2H_4Br + HBr$

$C_2H_4Br = C_2H_4 + Br$

Как экспериментально доказать, что второй механизм возможен?

20-35. Почему вода в нестеклянном сосуде не растворяет кремний, а в стеклянном растворяет? Как проверить Ваше объяснение?

20-36. Восстановление железа в ионе $Fe(CNS)_6^{3-}$ ионами $Sn^{2+}$ резко ускоряется ионами $Cu^{2+}$. Предложите механизм каталитического действия $Cu^{2+}$.

20-37. Безводный хлорид хрома $CrCl_3$ растворяется в воде очень медленно. Объясните, почему скорость растворения резко увеличивается в присутствии следов $Cr^{2+}$ или $Sn^{2+}$.

20-38. Примером автокаталитической реакции может служить процесс окисления щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ перманганатом калия в кислой среде (с образованием $CO_2$ и $Mn^{2+}$). Как доказать, что реакция является автокаталитической?

20-39. Объясните, почему реакция в водном растворе

$$2Ce^{4+} + Tl^{+} = 2Ce^{3+} + Tl^{3+}$$

ускоряется ионами $Mn^{2+}$.

20-40. Объясните, почему реакция обмена электронами

$$Fe^{3+} + Fe^{2+} = Fe^{2+} + Fe^{3+}$$

ускоряется в присутствии отрицательных ионов.

20-41. Механизм разложения муравьиной кислоты в водном растворе можно представить в следующем виде:

$$HCOOH + H^+ = HCOOH_2^+$$
$$HCOOH_2^+ = HCO^+ + H_2O$$
$$HCO^+ = CO + H^+$$

Какое вещество должно действовать каталитически на скорость разложения муравьиной кислоты?

20-42. В водном растворе разложение пероксида водорода до кислорода и воды ускоряется ионами $OH^-$. Каковы причины каталитического действия ионов $OH^-$? Предскажите меха-

низм процесса, учитывая, что по кислороду реакция проходит как реакция первого порядка.

20-43. Реакция превращения некоторого вещества X ускоряется в присутствии кислоты, например, уксусной. Предположим, что реакция проходит через следующие стадии:

| | |
|---|---|
| 1) $CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$ | быстрая, равновесная |
| 2) $X + H^+ = XH^+$ | быстрая, равновесная |
| 3) $XH^+ =$ продукты $+ H^+$ | медленная |

Составьте кинетическое уравнение процесса. Как будет влиять на скорость реакции замена уксусной кислоты на более сильную?

20-44. Каково влияние природы растворителя (полярность) на скорость реакций. Можно ли считать, что растворитель в зависимости от природы обладает каталитическим или ингибирующим действием?

20-45. Если переходный комплекс имеет более высокий дипольный момент, чем реагенты, то скорость реакции будет возрастать в более полярном растворителе. Если переходный комплекс имеет более низкий общий дипольный момент, чем реагенты, то в более полярном растворителе скорость реакции уменьшится. Приведите возможные объяснения такой зависимости.

20-46. Обычно, чем полярнее растворитель, тем сильнее ослабляются связи в реагирующих молекулах и тем выше становится их реакционная способность. В каком растворителе реакции проходят наиболее быстро? Имеются ли исключения из этого правила?

20-47. Предположим, что ниже приведенные реакции способны протекать и в воде, и в этаноле:

| | |
|---|---|
| 1) $A^+ + B = AB^+$ | 3) $A^+ + B^+ = AB^{2+}$ |
| 2) $A^+ + B^- = AB$ | 4) $A^+ + B^{2-} = AB^-$ |

Какая реакция должна протекать быстрее в воде (по сравнению со спиртом)?

20-48. Перечислите причины ускорения реакции гетерогенным катализатором.

20-49. Проанализируйте выражение константы скорости

$$k = Ze^{-\frac{E_{акт}}{RT}} e^{\frac{S_{акт}}{R}}$$

применительно к реакции, ускоряемой гетерогенным катализатором.

20-50. Часто считают, что роль гетерогенного катализатора заключается в образовании особо реакционных промежуточных веществ. Дальнейшие превращения этих веществ приводят к выделению катализатора в свободном состоянии. Как объяснить, что платина ускоряет некоторые химические реакции, хо-

тя она очень инертный металл и трудно предположить образование промежуточных продуктов с ней.

20-51. Скорость разложения аммиака на вольфраме резко уменьшается в присутствии азота, но не становится равной нулю при насыщении поверхности азотом. Объясните это явление.

20-52. Как объяснить, что разложение аммиака при контакте с вольфрамом проходит как реакция первого порядка?

20-53. О чем свидетельствует тот факт, что скорость разложения аммиака на поверхности платины пропорциональна отношению парциальных давлений $p_{NH_3}/p_{H_2}$?

20-54. Как объяснить, что при окислении аммиака кислородом воздуха над нагретой платиной

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O; \qquad \Delta H^\circ = -900 \text{ кДж}$$

необходимо, чтобы газовая смесь соприкасалась с катализатором лишь в течение очень короткого времени (около 0,001 с).

20-55. Если в колбу, на дно которой налит раствор аммиака, ввести предварительно нагретый (пламенем горелки) порошок оксида хрома $Cr_2O_3$, то на частицах оксида, как катализатора, начинается процесс окисления аммиака. Предложите конструкцию лабораторного прибора для непрерывного окисления аммиака. Как окисление аммиака осуществляют в промышленности (какой катализатор используют, каковы условия окисления аммиака)?

20-56. Порядок реакций взаимодействия водорода с кислородом

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

на поверхности твердых катализаторов, например, CdO, зависит от давления кислорода:

| $P_{H_2}$, кПа | $P_{O_2}$, кПа | Кинетическое уравнение | Общий порядок |
|---|---|---|---|
| 0,13—2,60 | 26,00—53,30 | $v = kp^1_{H_2}p^0_{O_2}$ | 1 |
| 2,60—8,00 | 20,00—53,30 | $v = kp^0_{H_2}p^{0,5}_{O_2}$ | 0,5 |
| 30,60—50,00 | 1,33—5,30 | $v = kp^{0,4}_{H_2}p^{0,3}_{O_2}$ | 0,7 |

Как изменится скорость процесса при увеличении давления водорода, кислорода и общего давления в 2 раза в каждом варианте условий проведения процесса?

20-57. Реакция образования аммиака на железном катализаторе при концентрациях $H_2$ и $N_2$, далеких от равновесных, описывается уравнением

$$v = kp^{0,5}_{H_2}p^{0,5}_{N_2}$$

Как изменится скорость реакции при увеличении давления азота или водорода в 0,1 и 2 раза? Как изменится скорость при увеличении общего давления в системе в 0,1 и 2 раза?

20-58. Скорость разложения аммиака на железном катализаторе в присутствии водорода описывается уравнением (500—700 °С):

$$v = -\frac{dp_{NH_3}}{d\tau} = k\frac{p^1_{NH_3}}{p^{1,5}_{H_2}}$$

где $\tau$ — время контакта с катализатором.

Как влияет на скорость разложения: а) увеличение парциального давления аммиака в 2 раза; б) увеличение парциального давления водорода в 2 раза; в) увеличение общего давления в системе в 2 раза?

20-59. Имеется предположение, что процесс окисления диоксида серы на ванадиевом катализаторе проходит циклически: непрерывно чередуются стадии окисления ванадия кислородом и восстановления диоксидом серы. Критически обсудите описанный процесс.

20-60. Разложение иодоводорода в газовой фазе

$$2HI = H_2 + I_2$$

подчиняется кинетическому уравнению

$$v_1 = -\frac{dc_{HI}}{dt} = k_1 c^2_{HI}$$

Энергия активации этой реакции при 800 К составляет 190 кДж/моль. В присутствии платины энергия активации снижается до 60 кДж/моль, кроме того скорость зависит от площади поверхности $S$ платины:

$$v_2 = -\frac{dc_{HI}}{dt} = k_2 c_{HI} S$$

Как влияет увеличение парциального давления иодоводорода на скорость некаталитической и каталитической реакции? Во сколько раз константа скорости каталитического разложения больше константы скорости гомогенного разложения? Предложите механизм разложения иодоводорода на платине.

20-61. Синтез бензола полимеризацией ацетилена по схеме

$$3C_2H_2 = C_6H_6; \qquad \Delta H^\circ = -620 \text{ кДж}$$

происходит в присутствии активного угля, нагретого до 650 °С. Какова роль угля в этом процессе?

20-62. Объясните, почему реакция горения CO протекает с заметной скоростью (при 900—1300 К) только в присутствии паров воды или газов типа $H_2S$ и $NH_3$.

20-63. Как производится нагревание катализатора в колоннах синтеза аммиака:

$$1/2N_2 + 3/2H_2 \overset{750K}{\rightleftharpoons} NH_3; \qquad \Delta H = -53{,}1 \text{ кДж}$$

20-64. Предложите возможный механизм окисления аммиака на платине, как катализаторе:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O; \qquad \Delta H = -900 \text{ кДж}$$

20-65. Возможный механизм каталитического окисления аммиака на платине:

$$O_2 = 2O \text{ (на платине)}$$
$$NH_3 + O = NH_3O$$
$$NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$$
$$HNO_2 + O_2 = HNO_4$$
$$HNO_4 = NO + O_2 + OH$$
$$2OH = H_2O + O$$

Укажите недостатки (если они есть) этого механизма.

20-66. При обсуждении механизма окисления аммиака на платине (как катализаторе) можно предположить адсорбцию как кислорода, так и аммиака на поверхности платины. Первый подход рассмотрен в предыдущей задаче. Какая связь, N—H или O—O легче разрывается на платине? Предположим, что на платине имеет место адсорбция молекул аммиака и их диссоциация

$$NH_3 = NH_2 + H_{адс}$$
$$NH_2 + O_2 = NH_2O_2$$
$$NH_2O_2 = NO + H_2O$$
$$2H_{адс} + O_2 = H_2O + O$$
$$2H_{адс} + O = H_2O$$

Обсудите эти реакции относительно возможности их использования для объяснения механизма процесса.

20-67. Получение азотной кислоты из аммиака проходит в три этапа:

1) окисление аммиака в присутствии платины

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

2) окисление кислородом оксида азота до диоксида

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

3) поглощение оксида водой в присутствии кислорода

$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_3$$

Объясните, почему процесс нельзя провести в одну стадию:

$$NH_3 + O_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3$$

20-68. Процесс конверсии оксида углерода водяным паром на твердом катализаторе K

$$CO + H_2O = H_2 + CO_2$$

Может быть представлен механизмами:

I. $H_2O + K = H_2 + KO$
$CO + KO = CO_2 + K$

II. $CO + K = COK$
$COK + H_2O = CO_2 + H_2 + K$

Предложите другие механизмы и выберите наиболее правильный.

20-68. Объясните, почему разложение $N_2O$ на поверхности металлического золота подчиняется кинетическому уравнению первого порядка.

20-70. Рекомбинация атомов водорода на поверхности золота происходит как реакция второго порядка. Каков механизм процесса?

20-71. Скорость реакции

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

на поверхности платины при избытке кислорода равна:

$$v = k\frac{c_{SO_2}}{c^{1/2}_{SO_3}}$$

Объясните причину этой зависимости. Почему концентрация кислорода не входит в выражение скорости?

20-72. Предполагают, что ядерная реакция

$$4\,{}_1^1H = {}_2^4He + 2\,{}_{+1}^0\beta$$

протекает по следующему механизму:

$${}^{12}_6C + {}^1_1H = {}^{13}_7N = {}^{13}_6C + {}^0_{+1}\beta$$
$${}^{13}_6C + {}^1_1H = {}^{14}_7N$$
$${}^{14}_7N + {}^1_1H = {}^{15}_8O = {}^{15}_7N + {}^0_{+1}\beta$$
$${}^{15}_7N + {}^1_1H = {}^{12}_6C + {}^4_2He$$

Какие ядра играют роль катализатора? Возможна ли реакция между четырьмя ядрами водорода?

---

ГЛАВА 4.

# РАСТВОРЫ

## § 21. ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

21-1. Что Вы понимаете под выражением «растворение»? Какие из приведенных ниже процессов являются процессами растворения?

$$NaCl\,(к) = Na^+\,(р) + Cl^-\,(р)$$
$$Zn\,(к) + 2H^+\,(р) = Zn^{2+}\,(р) + H_2\,(г)$$
$$\text{сахар}\,(к) = \text{сахар}\,(р)$$
$$CO_2\,(г) = CO_2\,(р); \qquad CO_2\,(р) + H_2O\,(ж) = H_2CO_3\,(р)$$
$$FeCl_3\,(к) + H_2O\,(ж) = FeOH^{2+}\,(р) + 3Cl^-\,(р) + H^+\,(р)$$
$$CaCO_3\,(к) + 2H^+\,(р) = Ca^{2+}\,(р) + CO_2\,(г) + H_2O\,(ж)$$
$$Cu\,(к) + 2NO^-_3\,(р) + 4H^+\,(р) = Cu^{2+}\,(р) + 2NO_2\,(г) + 2H_2O\,(ж)$$

21-2. Объясните, почему многие металлы растворяются в жидком аммиаке, не реагируя с ним, а при растворении в воде происходит химическая реакция (хотя аммиак и вода обладают многими общими свойствами).

21-3. Укажите существенные признаки разбавленного, концентрированного, пересыщенного, насыщенного и ненасыщенного растворов.

21-4. Пипеткой отмерено 20 мл раствора. Абсолютная погрешность измерения пипеткой составляет 0,05 мл. Вычислите относительную погрешность. Каковы возможности ее уменьшения?

21-5. Рассчитайте, сколько граммов KOH необходимо для приготовления 2 л 15%-ного раствора*.

21-6. Ниже приведены плотность ρ и соответствующие концентрации в % (масс.) (число г растворенного вещества в 100 г раствора), моль/л и г/л для растворов KOH (при 20 °C):

| ρ, г/см³ | % (масс.) | моль/л | г/л |
|---|---|---|---|
| 1,130 | 14,19 | 2,86 | 160,5 |
| 1,135 | 14,70 | 2,97 | 166,6 |
| 1,140 | 15,22 | 3,09 | 173,4 |
| 1,145 | 15,74 | 3,21 | 180,1 |

Вычислите плотность и концентрации в моль/л и г/л 15%-ного раствора KOH. Рассчитайте, сколько воды следует прибавить к 250 мл 15%-ного раствора KOH для получения 5%-ного раствора**.

---

* В качестве примера рассчитаем, сколько (в г) KOH необходимо для приготовления 0,5 л 20%-ного раствора. По справочной таблице находим плотность 20%-го раствора KOH; она составляет 1,176 г/см³ (при 20 °C). Масса 0,5 л 20%-ного раствора KOH равна: $500 \cdot 1{,}176 = 588$ г

Масса KOH в 20%-ном растворе равна

$$\frac{588 \cdot 20}{100} = 117{,}6 \text{ г}$$

** В качестве примера рассчитаем, сколько воды необходимо прибавить к 100 мл 20%-ного раствора KOH ($\rho = 1{,}176$ г/см³), чтобы получить 5%-ный раствор.

Масса 100 мл 20%-ного раствора KOH равна: $100 \cdot 1{,}176 = 117{,}6$ г

В 117,6 г 20%-ного раствора KOH содержится

$$\frac{117{,}6 \cdot 20}{100} = 23{,}52 \text{ г KOH}$$

Таким образом, в искомом объеме 5%-ного раствора должно содержаться 23,52 г KOH. Массу этого объема раствора KOH находим, составив пропорцию:

в 100 г 5%-ного раствора содержится 5 г KOH

«$x$» — « — « — — — « — — » — — «23,52»

$$x = \frac{100 \cdot 23{,}52}{5} = 470{,}4 \text{ г раствора}$$

Следовательно, в 470 г 5%-ного раствора KOH должно содержаться то количество KOH, которое содержится в 100 мл 20%-ного раствора. Поэтому к 100 мл 20%-ного раствора следует прибавить воды: $470{,}4 - 117{,}6 = 352{,}8$ г

21-7. Рассчитайте, какой объем (в мл) 15%-ного раствора КОН следует взять для приготовления 1 л 5%-ного раствора.

21-8. Опишите, как приготовить 1 л 1%-ного, одномолярного, одномоляльного и однонормального раствора серной кислоты.

21-9. Укажите недостатки и преимущества использования молярной и моляльной концентраций.

21-10. Укажите возможные причины отклонения от закона Рауля.

21-11. Ниже приведены давления паров воды при двух температурах над растворами тростникового сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ различной концентрации:

| $c$, %(масс.) | $p_{H_2O}$, кПа | | $c$, %(масс.) | $p_{H_2O}$, кПа | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 40°C | 60°C | | 40°C | 60°C |
| 0 | 7,355 | 19,870 | 50 | 7,009 | 19,099 |
| 10 | 7,275 | 19,790 | 60 | 6,916 | 18,713 |
| 20 | 7,222 | 19,684 | 70 | 6,796 | 18,248 |
| 30 | 7,155 | 19,564 | 80 | 6,597 | 17,742 |
| 40 | 7,089 | 19,391 | 90 | 6,291 | 16,984 |

Как влияет изменение концентрации и температуры на давление пара растворителя? Представьте данные графически. Выразите зависимость давления пара растворителя от концентрации раствора (при постоянной температуре) в виде математической зависимости (формулы). В каких единицах следует выразить концентрацию?

21-12. Давление пара над раствором, содержащим 5,2 г некоторого вещества в 117,0 г воды, равно $3{,}07 \cdot 10^5$ Па (при 70 °C); давление водяного пара при 70 °C равно $3{,}12 \cdot 10^5$ Па. Определите мольную массу вещества.

21-13. Укажите условия, при которых соблюдается закон Рауля.

21-14. Давление пара над 10%-ным раствором сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ равно $1{,}007 \cdot 10^6$ Па при 100 °C. Составьте одну или несколько задач, исходя из этого условия.

21-15. По первому закону Рауля:

$$N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{p_A^\circ - p_A}{p_A^\circ}$$

где $N_B$ — мольная доля растворенного вещества B; $n_B$ — число молей растворенного вещества B; $n_A$ — число молей растворителя A; $p_A^\circ$ — давление пара чистого растворителя; $p_A$ — давление пара растворителя над раствором.

Выведите формулу для определения массы растворенного вещества. Преобразуйте (упростите) уравнение применительно

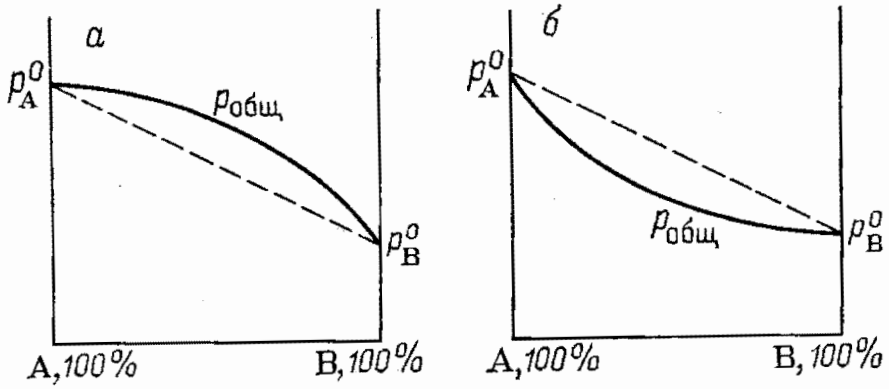



РИС. 21-1

к условию, когда а) растворенное вещество не летуче; б) раствор разбавленный.

21-16. Объясните, пользуясь принципом Ле Шателье, причину уменьшения давления пара над раствором нелетучего вещества по сравнению с давлением над чистым растворителем.

21-17. Вычислите коэффициент активности* воды в растворе, в котором мольная доля нелетучего вещества равна 0,05, если давление насыщенного водяного пара над раствором при 298 К равно $30{,}0 \cdot 10^2$ Па, а давление насыщенного пара над чистой водой при той же температуре равно $32{,}2 \cdot 10^2$ Па.

21-18. Как называются растворы, для которых на рис. 21-1, *а* и *б* представлены зависимости давления пара над раствором веществ А и В? Что можно сказать о соотношении сил взаимодействия молекул А — А, В — В и А — В в этих растворах?

21-19. Между молекулами хлороформа и ацетона образуется водородная связь:

$$Cl_3C{-}H\cdots O = C(CH_3)_2$$

Предскажите вид кривых давления пара ацетона, хлороформа и общего давления над растворами ацетона и хлороформа, если температуры кипения ацетона и хлороформа равны соответственно 56 и 60 °С.

---

* Реальные растворы не подчиняются закону Рауля, а пар над реальным раствором не подчиняется уравнению состояния идеального газа (вместо мольных долей в расчетах с реальными растворами используются термодинамические активности $a_i$). Активность рассматриваемого вещества в растворе равна отношению давления пара данного компонента $p_i$ над раствором к давлению насыщенного пара над чистым веществом при той же температуре $p_i^\circ$:

$$a = p_i/p_i^\circ$$

Активность связана с мольной долей $m_i$ через коэффициент активности $f_i$, зависящий от концентрации:

$$a_i = f_i m_i$$

21-20. Давление пара воды над раствором сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ в зависимости от концентрации при 40 °С равно:

| $c$, %(масс.) | $p_{H_2O}$, кПа | $c$, %(масс.) | $p_{H_2O}$, кПа |
|---|---|---|---|
| 0 | 7,37 | 50 | 7,02 |
| 10 | 7,29 | 60 | 6,93 |
| 20 | 7,24 | 70 | 6,81 |
| 30 | 7,17 | 80 | 6,61 |
| 40 | 7,10 | 90 | 6,30 |

Соблюдается ли закон Рауля для растворов сахара? Что можно сказать о межмолекулярных взаимодействиях в растворе?

21-21. Давление пара воды и этилового спирта (при 40 °С) над их растворами различных концентраций равно:

| $c_{C_2H_5OH}$, % (мол.) | $p_{H_2O}$, кПа | $p_{C_2H_5OH}$, кПа | $c_{C_2H_5OH}$, % (мол.) | $p_{H_2O}$, кПа | $p_{C_2H_5OH}$, кПа |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 7,24 | 0 | 60 | 5,72 | 9,97 |
| 10 | 6,88 | 3,59 | 70 | 5,40 | 11,04 |
| 20 | 6,34 | 5,80 | 80 | 4,79 | 12,24 |
| 30 | 6,16 | 7,29 | 90 | 3,29 | 14,18 |
| 40 | 6,06 | 8,33 | 98 | 0,87 | 16,39 |
| 50 | 5,94 | 9,09 | 100 | 0 | 17,86 |

Наблюдаются ли в системе отклонения от закона Рауля? Если да, то каковы их причины?

21-22. В закрытом сосуде находятся два стакана: с чистой водой и с раствором сахара в воде. Какой процесс будет наблюдаться и до какого предела он будет проходить? Обсудите его причины.

21-23. Объясните, почему при добавлении этилового спирта к воде понижается как температура ее плавления, так и температура кипения.

21-24. Объясните, почему при введении в воду многих растворимых в ней веществ понижается ее температура замерзания и повышается температура кипения.

21-25. Пользуясь правилом фаз, обсудите поведение водных растворов сахара и спирта при охлаждении (до —50 °С) и нагревании (до +150 °С). Нарисуйте соответствующие кривые охлаждения и нагревания.

21-26. Почему для чистой воды мы говорим «температура плавления», а для раствора «температура начала кристаллизации», «температура появления первых кристаллов», «температура затвердевания»?

21-27. Укажите размерность и единицы измерения криоскопической и эбулиоскопической постоянных.

21-28. Для определения молекулярной массы по понижению температуры замерзания навеска вещества 1,5011±0,0002 г была растворена в 24,98±0,05 мл воды. Понижение температуры замерзания составило $\Delta t = 1{,}31 \pm 0{,}01$ °С. Вычислите молекулярную массу вещества и абсолютную и относительную погрешности ее определения (криоскопическая постоянная $K_{H_2O} = 1{,}86$).

Укажите измерение, сделанное с наибольшей погрешностью.

21-29. Определите криоскопическую постоянную воды, исходя из следующих данных: 0,001 моляльный раствор неэлектролита в воде замерзает при —0,00186 °С.

21-30. Объясните, почему 0,001 моляльный раствор неэлектролита в воде замерзает при —0,00186 °С, 0,01 моляльный раствор — при —0,0186 °С, а 1 моляльный раствор замерзает не при —1,86 °С. При какой температуре замерзает такой раствор, больше или меньше —1,86 °С?

21-31. Ниже приведены данные по температуре замерзания водных растворов глюкозы $C_6H_{12}O_6$, глицерина $C_3H_8O_3$ и сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$:

| | Концентрация моль/1000 г $H_2O$ | г/100 г$H_2O$ | $t_{зам}$, °С |
|---|---|---|---|
| Глюкоза | 0,010 | 0,357 | —0,036 |
| | 0,132 | 2,388 | —0,247 |
| | 0,407 | 7,342 | —0,772 |
| | 1,102 | 19,85 | —2,117 |
| Глицерин | 0,020 | 0,184 | —0,034 |
| | 0,101 | 0,928 | —0,187 |
| | 0,984 | 9,054 | —1,888 |
| | 5,24 | 48,24 | —11,15 |
| Сахар | 0,001 | 0,048 | —0,003 |
| | 0,010 | 0,341 | —0,019 |
| | 0,105 | 3,596 | —0,196 |
| | 1,681 | 57,53 | —3,702 |

Вычислите моляльные понижения температур замерзания для этих веществ. Зависят ли они от концентрации раствора? Если зависят, то объясните, почему.

21-32. Ниже приведены данные по концентрациям и температурам замерзания водных растворов некоторых органических веществ:

| | $c$, моль/1000 г $H_2O$ | $t_{зам}$, °С | Моляльное понижение температуры замерзания |
|---|---|---|---|
| Глюкоза | 0,020 | —0,036 | 1,84 |
| | 1,102 | —2,12 | 1,92 |
| Глицерин | 0,020 | —0,003 | 1,86 |
| | 5,24 | —11,15 | 2,13 |
| Сахар | 0,010 | —0,019 | 1,86 |
| | 1,681 | —3,70 | 2,20 |
| Ацетон | 0,020 | —0,037 | 1,86 |
| | 7,800 | —12,35 | 1,58 |
| Этиловый спирт | 0,010 | —0,018 | 1,87 |
| | 11,92 | —25,70 | 2,16 |
| Уксусная кислота | 0,010 | —0,020 | 1,96 |
| | 7,18 | —10,87 | 1,51 |
| Щавелевая кислота | 0,027 | —0,084 | 3,17 |
| | 0,366 | —0,936 | 2,56 |
| Фенол | 0,052 | —0,101 | 1,90 |
| | 0,489 | —0,843 | 1,72 |

Как изменяются моляльные понижения температур замерзания растворов указанных веществ при изменении концентрации? Объясните обнаруженное несоответствие.

21-33. Почему моляльные понижения температур замерзания растворов глюкозы, глицерина, сахара, этилового спирта повышаются с ростом концентрации, а моляльные понижения растворов ацетона, уксусной кислоты, щавелевой кислоты и фенола, наоборот понижаются? Может ли это служить указанием на природу вещества?

21-34. Растворением в 500 г воды 0,5 г каждого из четырех веществ, имеющих один и тот же состав: 6,66% H, 40,1% C и 53,33% O, приготовлены растворы, замерзающие при —0,062, 0,031, —0,021 и —0,0103 °C. Установите молекулярные формулы этих веществ.

21-35. Температура замерзания 1%-ного раствора бензойной кислоты $C_6H_5COOH$ в бензоле на 0,211 °C больше, чем у чистого бензола (5,45 °C), а температура замерзания 1%-ного раствора бензойной кислоты в воде больше на 0,154 °C, чем у чистой воды. (Криоскопическая постоянная $K$ бензола 5,07, воды 1,86). О чем говорят эти данные?

21-36. При сжигании одного из продуктов конденсации нефти были получены следующие результаты: при навеске 0,2106 г получено 0,6672 г $CO_2$ и 0,2606 г $H_2O$, при навеске 0,1979 г получено 0,6270 г $CO_2$ и 0,2418 г $H_2O$. Раствор, содержащий 1,0002 г этого вещества в 100 г бензола, замерзает на 0,243 °C ниже, чем чистый бензол ($K_{C_6H_6}=5{,}07$, $t_{пл}$ $C_6H_6=-5{,}45$ °C). Можно ли на основании этих данных сделать вывод о типе связи в изученном соединении?

21-37. Определите состав смеси камфоры $C_{10}H_{16}O$ и мочевины $(NH_2)_2CO$, исходя из следующих данных: криоскопическая постоянная камфоры равна 40; температура плавления камфоры 178,4 °C, а смесь камфоры и мочевины плавится при 171,55 °C.

21-38. Определите температуру плавления 1%-ного раствора камфоры в бензойной кислоте и бензойной кислоты в камфоре по следующим данным: криоскопическая постоянная камфоры $C_{10}H_{16}O$ равна 40, температура плавления ее 178,4 °C; криоскопическая постоянная бензойной кислоты $C_6H_5COOH$ равна 8,8, она плавится при 122 °C.

21-39. Раствор сахара (молекулярная масса 342), содержащий 0,6844 г на 100 г воды, замерзает при —0,0374 °C. Вычислите температуру замерзания раствора 1,5876 г сахара в 125 г воды.

21-40. Раствор, содержащий 7,92 г некоторого вещества в 78 г бензола, замерзает при 4,16 °C. Вещество содержит 50,69% C, 45,08% O и 4,23% H. Температура замерзания бензола 5,45 °C. Какова формула вещества?

21-41. Вычислите молекулярную массу пероксида водорода на основании следующих данных: раствор, содержащий

0,2235 г $H_2O_2$ в 18,1049 г воды, замерзает при —0,071 °С, а раствор 1,567 г $H_2O_2$ в 103 г воды, замерзает при —0,829 °С ($K_{H_2O}=1,86$).

21-42. Укажите, в каком состоянии находится иод в растворе нитробензола $C_6H_5NO_2$, если раствор 0,148 г иода в 22,405 г нитробензола замерзает при 5,35 °С. Чистый нитробензол замерзает при +5,82 °С, его криоскопическая постоянная равна 8,1.

21-43. Объясните, почему только что кипевшая вода замерзает при более высокой температуре, чем некипяченая?

21-44. Раствор, содержащий 0,5 г бромида алюминия в 200 г бензола, замерзает при температуре на 0,025 °С ниже температуры замерзания чистого бензола (для $C_6H_6$ $K=5,07$, $t_{пл}=5,45$ °С). Каково состояние молекул бромида алюминия в бензольном растворе?

21-45. Растворимость азота и кислорода в воде при 0 °С и 101325 Па равна соответственно 23,5 и 48,9 мл/л. Вычислите температуру замерзания воды, насыщенной воздухом.

21-46. По данным изучения свойств раствора бромида алюминия в диэтиловом эфире и пиридине молекулярная масса этого вещества соответствует формуле $AlBr_3$, а в сероуглероде молекулярная масса в 2 раза больше. Сформулируйте на основании этой информации задачу, предложите решить ее Вашим товарищам и объяснить причину столь различного поведения бромида алюминия в различных растворителях.

21-47. Вычислите содержание свинца в сплаве с золотом, если сплав начинает кристаллизоваться при температуре на 60° ниже температуры плавления чистого золота. Криоскопическая постоянная золота равна 226.

21-48. В справочной литературе приводятся следующие температуры плавления урана: от 1600 до 1850 °С (до 1930 г.), 1690 °С (1930 г.), 1130 °С (через несколько лет). Почему изменчивы данные о температуре плавления урана?

21-49. Обсудите, как, пользуясь криоскопическим методом, определить содержание примесей в веществе? Каковы ограничения метода? Составьте задачу по этой теме и предложите ее решить Вашим товарищам.

21-50. Дайте возможные объяснения, почему раствор замерзает при более низкой температуре, чем чистый растворитель? Возможно ли противоположное явление?

21-51. В трех стаканах налита жидкость: в первом — растворитель, во втором — разбавленный раствор вещества, имеющий более низкую температуру кипения, чем растворитель, и в третьем — такой же раствор вещества, имеющий более высокую температуру кипения по сравнению с растворителем. Все три стакана одновременно нагреваются. В каком стакане раньше закипит жидкость?

21-52. В большом сосуде кипит вода; в этот сосуд поместили другой сосуд также с водой. Закипит ли в нем вода? В боль-

шой сосуд добавили некоторое количество хлорида натрия. Что произойдет в малом сосуде?

21-53. Вычислите содержание сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ в растворе, температура кипения которого равна 100,13 °С (эбулиоскопическая постоянная $E_{H_2O}=0{,}52$*).

21-54. Эбулиоскопическое определение молекулярной массы $As_2O_3$ в нитробензоле указывает, что она равна приблизительно 390. По этим и справочным данным составьте задачу.

21-55. Определите молекулярную массу серы, если раствор 0,7199 г ее в 88,9 г бензоле кипит на 0,081 °С выше, чем чистый бензол ($E_{C_6H_6}=2{,}60$). Раствор 0,678 г серы в 85 г бензола замерзает на 0,013 °С ниже, чем чистый бензол ($K_{C_6H_6}=5{,}07$). Сформулируйте выводы из этих данных.

21-56. Определите, из скольких атомов состоит молекула серы, если температура кипения раствора 4,455 г серы в 50 г бензола на 0,891 °С выше температуры кипения чистого бензола ($E_{C_6H_6}=2{,}60$).

21-57. Определите молекулярную массу камфоры, если раствор 12,987 г камфоры в 399,6 г диэтилового эфира $(C_2H_5)_2O$ кипит на 0,453 °С выше, чем чистый эфир. [Для $(C_2H_5)_2O$ $E=2{,}02$, $t_{кип}=34{,}6$ °С].

21-58. В атмосфере свободного хлора хлорид железа $FeCl_3$ находится почти полностью в димерном состоянии (при $t\approx\approx 400$ °С), в растворе эфира $(C_2H_5)_2O$ — в мономерном состоянии. Составьте как можно больше задач по этим данным. Объясните влияние среды на состояние вещества. [Для $(C_2H_5)_2O$ $K=1{,}79$, $E=2{,}02$, $t_{пл}=-117$ °С, $t_{кип}=34{,}6$ °С].

21-59. При осмосе происходит самопроизвольный переход растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой перегородкой. Так, молекулы сахара не проходят через перегородку, что можно объяснить бóльшими размерами молекул сахара по сравнению с водой. Как объяснить, что осмотическим давлением обладают растворы HCl, LiCl, NaCl и других веществ? Казалось бы, ионы должны даже легче проходить через перегородку, чем молекулы воды.

21-60. Кусок дерева, если его смочить водой, разбухает. Является ли это следствием проявления осмотического давления?

21-61. Можно ли считать осмос частным случаем диффузии?

21-62. Осмотическое давление и давление газа описываются одними и теми же формулами. Аналогия в поведении молекул вещества в газообразном и растворенном состояниях до конца не объяснена. Рассмотрите возможные причины наблюдающейся аналогии. Докажите закономерность или, наоборот, случайность этой аналогии. Сформулируйте известные Вам газовые законы применительно к осмотическому давлению.

---

* Здесь и ниже давление атмосферное.

21-63. Осмотическое давление $\pi$ водного раствора, содержащего 4 г сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 200 мл раствора, равно $1{,}33 \cdot 10^5$ Па при 0 °С. Покажите, что для растворов константа $R$ в уравнении $\pi = cRT$ имеет то же численное значение, что и для газов ($c$ — концентрация в моль/л, $c = n/V$, $n$ — число молей, $V$ — объем).

21-64. Осмотическое давление 0,001 $M$ раствора неэлектролита в воде при 0 °С составляет $0{,}0224 \cdot 10^5$ Па, 0,01 $M$ раствора — $0{,}224 \cdot 10^5$ Па. Объясните, почему 1 $M$ раствор не показывает осмотического давления, равного $22{,}4 \cdot 10^5$ Па. Каково должно быть осмотическое давление этого раствора, больше или меньше $22{,}4 \cdot 10^5$ Па?

21-65. Ниже представлены экспериментальные значения осмотического давления (при 20 °С) растворов сахара в зависимости от его концентрации и значения осмотического давления, рассчитанные по формуле $\pi = cRT$ [$R = 8314{,}8$ Па·л/(К·моль)]:

| $c$, моль/л | 0,098 | 0,192 | 0,282 | 0,370 | 0,453 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\pi$, МПа | | | | | |
| эксперимент | 0,262 | 0,513 | 0,771 | 1,027 | 1,292 |
| расчет | 0,238 | 0,467 | 0,687 | 0,902 | 1,104 |

| $c$, моль/л | 0,533 | 0,610 | 0,685 | 0,757 | 0,825 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\pi$, МПа | | | | | |
| эксперимент | 1,559 | 1,837 | 2,119 | 2,403 | 2,699 |
| расчет | 1,298 | 1,487 | 1,670 | 1,845 | 2,011 |

Какие выводы можно сделать при изучении этих данных? Объясните причины расхождения экспериментально найденных и расчетных значений осмотического давления. Попытайтесь вывести такую формулу для расчета осмотического давления, чтобы экспериментальные и расчетные данные совпадали.

21-66. Установите химическую формулу вещества, исходя из следующих данных. Вещество имеет состав: 42,11% С, 6,48% Н, 51,42% О. Давление насыщенного пара над раствором, содержащим 34,2 г этого вещества в 90 г воды равно $2{,}444 \cdot 10^4$ Па при 65 °С. Раствор 53,44 г этого вещества в 1 л раствора обнаруживает осмотическое давление $3{,}54 \cdot 10^5$ Па. Температура замерзания раствора, содержащего 0,6844 г вещества в 100 г воды —0,037 °С.

21-67. Раствор сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$, содержащий 68,4 г сахара в 1 л раствора, имеет при 0 °С осмотическое давление $4{,}786 \cdot 10^5$ Па. Определите осмотическое давление раствора, содержащего 8,55 г сахара в 100 мл раствора при 30 °С.

21-68. Вычислите концентрацию раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$, который при 27 °С имеет осмотическое давление, равное $1{,}56 \cdot 10^5$ Па, и замерзает при температуре —0,119 °С.

21-69. Осмотическое давление раствора, содержащего 5,463 г маннита $C_6H_{14}O_6$ в 100 мл раствора, составляет $7{,}032 \cdot 10^5$ Па при 10 °С. Осмотическое давление раствора, содержаще-

го 34,2 г тростникового сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 200 мл раствора, составляет $1{,}246 \cdot 10^6$ Па при 10 °С. Осмотическое давление раствора, содержащего в 1 л 2 моль маннита и 0,4 моль сахара, равно $5{,}688 \cdot 10^6$ Па при 10 °С. На основании этих данных установите, происходит ли взаимодействие молекул маннита и сахара в растворе.

21-70. В конце прошлого века был спорным вопрос о молекулярной массе рафиназы. Ей приписывали формулы $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3H_2O$, $C_{18}H_{33}O_{16} \cdot 5H_2O$ и $C_{36}H_{64}O_{32} \cdot 10H_2O$. Было предложено определять осмотическое давление растворов путем сравнения с осмотическим давлением клеточного сока растения. Изучение различных растворов рафиназы показало, что ее 5,96%-ный раствор оказывает на клетки такое же действие, как и 3,42%-ный раствор тростникового сахара. (Если осмотическое давление раствора равно осмотическому давлению клеточного сока, то клетка не изменяется.) Какова формула рафиназы?

21-71. Установите химическую формулу вещества по следующим данным. Раствор, содержащий в 1 л 4,054 г вещества, имеет осмотическое давление $3{,}067 \cdot 10^5$ Па при 0 °С. Состав вещества 40,0% С, 6,7% Н и 53,3% О. Что это за вещество? При какой температуре будет замерзать этот раствор?

21-72. Для раствора 1 г белка в 100 мл воды в осмометре обнаружено повышение уровня раствора (можно принять — воды) на 25,2 см (при 25 °С). Вычислите молекулярную массу белка. Рассчитайте понижение температуры замерзания этого раствора.

21-73. Обсудите возможности методов определения большой молекулярной массы вещества, основанных на измерении понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения, понижения давления пара растворителя над раствором и осмотического давления. В качестве примера рассмотрите раствор, приготовленный растворением в 100 г воды 1 г вещества с молекулярной массой 10000.

21-74. Смешиваются две жидкости А и В, полностью растворимые друг в друге. После смешения осадок не выпал, газ не выделился и слой другой жидкости не образовался. Приведите известные Вам доказательства, позволяющие утверждать, что между молекулами А и В есть взаимодействие или его нет. Если образуется растворимое вещество АВ, как его обнаружить?

21-75. Анализ глюкозы дает простейшую формулу $CH_2O$. Предложите способы определения истинной формулы.

21-76. В 100 объемах воды растворяется при 0 °С 10, 23 и 173 объема соответственно этана, этилена и ацетилена. В 100 объемах спирта растворяется 52, 150 и 600 объемов этана, этилена и ацетилена. На основании приведенных примеров укажите, как связана растворимость вещества с его природой и природой растворителя.

21-77. Объясните, в каком веществе — бензоле или воде — лучше растворимы газы He, $H_2$, Ar, $N_2$, $O_2$, CO, $CO_2$, $SO_2$, $NH_3$, HCl. Проверьте свои предположения по справочным данным и объясните их.

21-78. Вода и тетрахлорид углерода не смешиваются друг с другом. В систему, состоящую из $H_2O$ и $CCl_4$, введено некоторое количество иода. Как распределится иод между двумя растворителями? Как можно описать распределение иода в системе двух несмешивающихся жидкостей?

21-79. Какой процесс(ы) ответственен за тепловой эффект, проявляющийся при введении концентрированной серной кислоты в воду? Почему прибавление к воде хлорной, хлороводородной или азотной кислот сопровождается меньшими тепловыми эффектами?

21-80. Разрушение кристаллической решетки требует затраты энергии, но при растворении кристаллических NaOH или KOH в воде выделяется теплота (а не поглощается). Какой процесс сопровождается выделением теплоты?

21-81. Энергия гидратации протона равна 1088 Дж/моль, а электрона около 154 кДж/моль, т. е. в 7 раз меньше. Как можно объяснить, что меньшая по размерам частица обладает меньшей энергией гидратации (а не большей, как ожидалось бы)?

21-82. Укажите экспериментальные факты и теоретические положения, свидетельствующие о сольватации (гидратации) ионов в растворах (в водных растворах).

21-83. Энтальпия гидратации газообразных ионов $Cd^{2+}$ почти в 4 раза больше, чем у $Na^+$, хотя размеры ионов очень близки. Как это можно объяснить?

21-84. Растворимость борной кислоты $H_3BO_3$ в воде при 13 °С равна 38,5 г в 1 л раствора и 49,1 г при 20 °С. Вычислите термодинамические характеристики процесса растворения.

21-85. Растворимость диоксида углерода в воде при 0 и 50 °С составляет соответственно $7{,}99 \cdot 10^{-2}$ и $2{,}04 \cdot 10^{-2}$ моль/л при давлении $CO_2$ 101325 Па. Выведите уравнение зависимости растворимости диоксида углерода от температуры. Вычислите $\Delta H^\circ$ и $\Delta S^\circ$ процесса растворения и $\Delta G^\circ_{298}$ и растворимость при стандартной температуре.

21-86. Ниже приведены термодинамические характеристики процесса растворения некоторых солей в воде и метиловом спирте (при 25 °С):

| | Вода | | $CH_3OH$ | |
|---|---|---|---|---|
| | $\Delta S^\circ$, Дж/(К·моль) | $\Delta H^\circ$, кДж/моль | $\Delta S^\circ$, Дж/(К·моль) | $\Delta H^\circ$, кДж/моль |
| KCl | 75,7 | 17,24 | —69,03 | 4,52 |
| KBr | 89,5 | 20,00 | —53,56 | 3,64 |
| NaCl | 43,1 | 3,84 | —76,14 | —8,37 |

Какие зависимости выявляются при анализе приведенных данных? Сформулируйте вопросы, вытекающие из сопоставле-

ния числовых значений термодинамических характеристик и дайте обоснованные ответы.

21-87. Объясните, почему, если реакция совершается через стадию образования переходного комплекса, который более полярен, чем исходные вещества, то в более полярном растворителе реакция протекает быстрее.

21-88. В двух одинаковых стаканах до верху налиты нагретые сладкий чай и вода. Начальная температура их одинакова. Какой стакан раньше охладится до комнатной температуры?

## § 22. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

22-1. Определите число независимых компонентов в следующих системах: а) жидкая вода, б) раствор сахара в воде, в) раствор хлорида натрия в воде, г) раствор хлорида и нитрата натрия в воде, д) раствор хлорида натрия и нитрата калия в воде.

22-2. Вычислите молярность раствора $H_2SO_4$, в 50 мл которого содержится 5 г $H_2SO_4$.

22-3. Какой объем 96%-ной $H_2SO_4$ ($\rho = 1{,}84$ г/см$^3$) требуется для приготовления 0,5 л 0,5 *М* раствора?

22-4. Почему вода хорошо растворяет хлорид натрия, но не растворяет парафин, а бензин, наоборот, не растворяет хлорид натрия, но хорошо растворяет парафин.

22-5. Предложите наибольшее число возможных способов оценки (сравнения) способности электролитов к диссоциации.

22-6. Перечислите в порядке понижения значимости различия между металлической (электронной) и электролитической проводимостями.

22-7. Приведите возможные причины того, что металлическая проводимость с повышением температуры уменьшается, а электролитическая возрастает.

22-8. Представьте графически (без масштаба и без числовых данных) зависимость электропроводимости водного раствора некоторой соли от ее концентрации.

22-9. Объясните, почему ион лития в водном растворе наименее подвижен, хотя он наименьший среди ионов щелочных металлов.

22-10. Методами рентгенографии кристаллов установлено, что в ряду $Li^+$—$Na^+$—$K^+$ размеры ионов увеличиваются. Изучение же чисел переноса тех же ионов в воде и скоростей их передвижения обнаруживает рост этих величин в ряду $Li^+$—$Na^+$—$K^+$, что свидетельствует об уменьшении размеров ионов. Как объяснить это противоречие?

22-11. Раствор какого вещества, HCl или NaCl (концентрации одинаковы), лучше проводит электрический ток?

22-12. Как изменяется электропроводимость 10 *М* раствора HCl при постепенном разбавлении его водой?

22-13. Как объяснить увеличение электропроводимости жидкого аммиака по мере растворения в нем $NH_4Cl$?

22-14. В качестве стандартов растворов для измерения электропроводимости часто используются растворы хлорида калия. Удельная электропроводимость $\varkappa$ растворов хлорида калия (при 18 °С) следующая:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $c$, г/1000 г раствора | 71,1352 | 7,4191 | 0,7452 |
| $\varkappa$, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ | 0,09783 | 0,011166 | 0,0012205 |

Вычислите молярные концентрации растворов хлорида калия. Как зависит удельная электропроводимость от концентрации?

Предложена формула зависимости удельной электропроводимости разбавленных растворов KCl от концентрации (до $c = 0{,}001$ моль/л):

$$\varkappa = 0{,}14992c - 0{,}09467c^{3/2}$$

Проверьте, отвечает ли эта формула приведенным выше данным.

22-15. Числа переноса электролита определяют как доли количества электричества, переносимого катионами и анионами. В 0,10 $M$ растворе KCl число переноса $K^+$ составляет 0,4894. Чему равно число переноса $Cl^-$ в том же растворе?

22-16. В 0,10 $M$ растворе KCl число переноса $K^+$ равно 0,4894. Мольная электропроводимость раствора соли той же концентрации составляет $\lambda = 128{,}9$ $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$, мольная электропроводимость иона $K^+$ равна $128{,}9 \cdot 0{,}4894 = 63{,}08$ $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$. Вычислите мольную электропроводимость иона $Cl^-$.

22-17. Числа переноса Li, измеренные в растворах различных концентраций, равны:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c$, моль/л | 0,01 | 0,02 | 0,05 | 0,10 |
| Число переноса | 0,329 | 0,326 | 0,321 | 0,317 |

Почему с увеличением концентрации раствора числа переноса иона лития уменьшаются? Объясните, как будут изменяться числа переноса хлорид-иона в тех же растворах?

22-18. Как объяснить, что при введении воды в $PCl_3$ электропроводимость резко возрастает, хотя $PCl_3$ — жидкость, не проводящая электрический ток, а чистая вода имеет очень низкую электропроводимость.

22-19. Какова концентрация раствора $AgNO_3$, если для выделения всего серебра из 100 мл этого раствора потребовалось пропускать ток силой 1 А в течение 30 мин?

22-20. Какое количество (в молях) водорода выделится при пропускании 9650 Кл электричества через 0,1 $M$ растворы HCl и $H_2SO_4$?

22-21. Представьте себе такой (мысленный) эксперимент: через раствор $AgNO_3$ пропускается 1 электрон, в результате на электроде выделяется 1 атом серебра. Если два электролизера соединить последовательно, то при пропускании 1 электрона на

каждом катоде выделится по 1 атому серебра, т. е. всего 2 атома. При последовательном соединении $6{,}02 \cdot 10^{23}$ электролизеров под действием одного электрона выделится $6{,}02 \cdot 10^{23}$ атомов серебра, т. е. 1 моль серебра. Но Вы знаете, что для получения 1 моль одновалентного металла требуется 96500 Кл электричества или $6{,}02 \cdot 10^{23}$ электронов. Объясните это противоречие.

22-22. Давление паров воды над растворами хлорида натрия различных концентраций составляет:

| $c$, % (масс.) | $p$, кПа 20°С | 40°С | 60°С | $c$, % (масс.) | $p$, кПа 20°С | 40°С | 60°С |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 2,261 | 7,129 | 19,258 | 20 | 1,968 | 6,198 | 16,758 |
| 10 | 2,181 | 6,876 | 18,580 | 25 | 1,809 | 5,719 | 15,534 |
| 15 | 2,088 | 6,584 | 17,782 | | | | |

Представьте данные графически и сделайте необходимые выводы. Сравните поведение этих растворов с растворами сахара (см. задачу 21-20).

22-23. По одну сторону мембраны, проницаемой для воды, ионов $K^+$ и $Cl^-$, и непроницаемой для молекул тростникового сахара, поместили 100 мл раствора, содержащего 35 г сахара в 1000 мл раствора, а по другую — 500 мл раствора, содержащего 11 г хлорида калия в 2000 мл раствора. Как распределятся хлорид калия и сахар в растворах по обе стороны от мембраны? Каков состав растворов после установления равновесия? Под каким давлением должен находиться раствор сахара, чтобы его концентрация не изменилась?

22-24. Отделить воду от растворенного химического вещества, например хлорида натрия, можно с помощью мембраны. Раствор под давлением $5 \cdot 10^6$—$7 \cdot 10^6$ Па пропускают через мембрану, играющую роль сита, через которую молекулы воды проходят, а ионы $Na^+$ и $Cl^-$ задерживаются. Почему ионы не проходят? Найдите в справочной литературе размеры молекул воды и ионов. Можно ли объяснить это различными размерами частиц?

22-25. Осмотическое давление 0,1 *М* водного раствора $CaCl_2$ составляет $135 \cdot 10^3$ Па при 0 °С. Вычислите степень диссоциации соли.

22-26. В 0,5 л раствора содержится 0,62 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. При 19 °С осмотическое давление раствора равно $162 \cdot 10^3$ Па. Вычислите степень диссоциации соли.

22-27. Имеются 1 *М* растворы уксусной и хлороводородной кислот. Какой из растворов замерзает при более низкой температуре?

22-28. При какой температуре в бутылке замерзнет вода, насыщенная $CO_2$? Оцените эту температуру. Какие данные для этого нужны?

22-29. При охлаждении океанской воды первые кристаллы льда появляются при —2,2 °С. Вычислите концентрацию раствора NaCl, замерзающего при этой температуре.

22-30. Некоторое количество вещества растворено в 100 г бензола. Температура замерзания этого раствора на 1,28 °С ниже, чем чистого бензола. То же количество вещества растворено в 100 г воды. Этот раствор замерзает при температуре —1,39 °С. Какие выводы можно сделать из этих данных?

22-31. Объясните, почему моляльное понижение температуры замерзания для 0,010 моляльного раствора KCl больше, чем для 1,0 моляльного раствора.

22-32. Исходя из температур замерзания водных растворов ацетона и уксусной кислоты:

| | Концентрация | | $t_{зам}$, °С |
|---|---|---|---|
| | моль/1000 г $H_2O$ | г/100 г $H_2O$ | |
| Ацетон | 0,020 | 0,119 | —0,04 |
| | 0,101 | 0,585 | —0,18 |
| | 1,071 | 6,221 | —1,93 |
| | 7,800 | 45,30 | —12,35 |
| Уксусная кислота | 0,010 | 0,060 | —0,02 |
| | 1,158 | 6,956 | —2,09 |
| | 7,18 | 43,10 | —6,92 |
| | 19,42 | 116,6 | —22,30 |

Объясните, как и почему изменяются моляльные понижения температур замерзания с ростом концентрации неэлектролита (ацетон) и электролита (уксусная кислота).

22-33. Ниже приведены температуры замерзания водных растворов хлорной кислоты:

| Концентрация | | $t_{зам}$, °С |
|---|---|---|
| моль/1000 г $H_2O$ | г/100 г $H_2O$ | |
| 0,413 | 4,15 | —1,49 |
| 0,797 | 8,01 | —3,06 |
| 1,570 | 15,77 | —6,87 |

Вычислите для каждого раствора моляльное понижение температуры замерзания. Почему оно зависит от концентрации? Вычислите степени диссоциации $HClO_4$. Почему степень диссоциации самой сильной неорганической кислоты в водном растворе не равна 100%?

22-34. Ниже приведены температуры замерзания водных растворов перхлората натрия:

| Концентрация | | $t_{зам}$, °С | Концентрация | | $t_{зам}$, °С |
|---|---|---|---|---|---|
| моль/1000 г $H_2O$ | г/100 г $H_2O$ | | моль/1000 г $H_2O$ | г/100 г $H_2O$ | |
| 0,001 | 0,013 | —0,004 | 0,116 | 1,423 | —0,40 |
| 0,007 | 0,086 | —0,03 | 0,529 | 6,479 | —1,74 |
| 0,024 | 0,293 | —0,09 | 0,884 | 10,831 | —2,86 |
| 0,061 | 0,752 | —0,21 | 1,208 | 14,786 | —3,86 |

Вычислите для каждого раствора моляльное понижение температуры замерзания и степень диссоциации. Сделайте выводы из полученных результатов.

22-35. Хлорная кислота $HClO_4$ — самая сильная кислота. Можно ли ожидать, что ее соли также будут самыми сильными электролитами? Сравните поведение $HClO_4$ и $NaClO_4$ в водных растворах, воспользовавшись данными предыдущих задач.

22-36. Ниже приведены температуры замерзания и моляльные понижения температур замерзания водных растворов хлорной кислоты и перхлората натрия:

| | С, моль/1000 г $H_2O$ | $t_{зам}$, °С | $\Delta t$ | | С, моль/1000 г $H_2O$ | $t_{зам}$, °С | $\Delta t$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $HClO_4$ | 0,413 | —1,49 | 3,61 | $NaClO_4$ | 0,529 | —1,74 | 3,29 |
| | 1,570 | —6,87 | 4,38 | | 1,208 | —3,86 | 3,20 |

В чем состоит отличие в поведении кислоты и ее соли?

22-37. Как объяснить, что при повышении концентрации растворов, моляльное понижение температуры замерзания раствора хлорной кислоты возрастает, а раствора перхлората натрия снижается?

22-38. Вещество содержит 1,59% H, 76,20% O и 22,21% N. Раствор, содержащий 1 г этого вещества в 100 г бензола, замерзает при 5,419 °С (для $C_6H_6$ $K=5{,}07$, $t_{пл}=+5{,}45$ °С). Раствор, содержащий 1 г этого вещества в 100 г воды, замерзает при —0,472 °С ($K_{H_2O}=1{,}86$). Установите химическую формулу этого соединения. Каково его поведение в растворенном состоянии?

22-39. Молекулярная масса азотной кислоты, определенная по понижению температуры замерзания в нитробензоле, отвечает формуле $HNO_3$, а при определении в воде имеет в два раза более низкое значение. Как это объяснить?

22-40. Определите, уксусная кислота — сильный или слабый электролит, если раствор, содержащий 0,571 г кислоты в 100 г воды, замерзает при —0,181 °С.

22-41. Раствор 1,7 г хлорида цинка в 250 г воды замерзает при —0,24 °С. $K_{H_2O}=1{,}86$ вычислите степень диссоциации соли в этом растворе.

22-42. Температура замерзания 10%-ного раствора серной кислоты равна —5,5 °С. Вычислите степень диссоциации кислоты в этом растворе ($K_{H_2O}=1{,}86$).

22-43. Температура замерзания раствора 2,93 г NaCl в 50 г воды равна —3,35 °С. Определите степень диссоциации NaCl ($K_{H_2O}=1{,}86$).

22-44. Криоскопическая постоянная NaCl равна 19,7. Температура начала кристаллизации смеси, содержащей 25 г NaCl и 6 г $BaSO_4$, на 37 °С ниже температуры кристаллизации чистого хлорида натрия. На основании результатов расчетов сделайте вывод о состоянии $BaSO_4$ в расплавленном NaCl.

22-45. Температура начала кристаллизации хлорида калия в растворе KCl—$BaSO_4$, содержащем 8,9% $BaSO_4$, равна 1024 К,

а при содержании 17,9% $BaSO_4$ она составляет 1006 К. Чистый KCl плавится при 1043 К, его криоскопическая постоянная $K = 25{,}2$. Вычислите степень диссоциации $BaSO_4$ в указанных растворах.

22-46. Раствор, полученный растворением в 150 г воды 2,90 г $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, кипит при 100,09 °С. Вычислите степень диссоциации нитрата цинка в этом растворе и определите температуру замерзания и осмотическое давление при 20 °С этого раствора.

22-47. Каким электролитом (сильным, слабым) является иодид натрия в этиловом спирте, если раствор, содержащий 0,506 г NaI в 32,5 г $C_2H_5OH$, кипит при 77,56 °С? Чистый этиловый спирт кипит при 77,40 °С. Эбулиоскопическая постоянная этилового спирта равна 1,04.

22-48. Сравните методы определения степени диссоциации, основанные на измерениях давления пара над раствором, температур замерзания и кипения растворов, осмотического давления и электропроводимости. Укажите критерии сравнения и перечислите преимущества и недостатки каждого метода.

22-49. Объясните, почему понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения водных растворов солей лития часто превышает теоретические значения, вычисленные при предположении полной диссоциации.

22-50. Зависимость от температуры (0—50 °С) изменения изобарного потенциала диссоциации воды

$$H_2O = H^+ + OH^-$$

имеет вид

$$\Delta G^\circ = 59\,000 + 105T \text{ [Дж/моль]}$$

При повышении температуры диссоциация воды усиливается и константа равновесия диссоциации возрастает, что указывает на смещение равновесия в сторону образования ионов. Однако из выражения для $\Delta G^\circ$ следует, что с повышением температуры положительное значение изменения изобарного потенциала увеличивается и, следовательно, вероятность прохождения процесса диссоциации уменьшается. Объясните это противоречие. Обсудите знак изменения энтропии при диссоциации.

22-51. Какой смысл вкладывается в понятие степени диссоциации сильного электролита (например, в растворе NaCl $\alpha = 80\%$).

22-52. Выделите отличительные признаки ионных пар, окруженных молекулами растворителя, как это представлено на рис. 22-1. Предложите названия этим видам ионных пар.

22-53. В 0,01 *М* растворе хлороводородной кислоты ионы водорода проявляют себя так, будто их концентрация на 0,01 моль/л, а 0,0079 моль/л. Предложите возможные объяснения.

22-54. Во сколько раз ионная сила водного раствора $Mg(NO_3)_2$ выше ионной силы раствора $AgNO_3$ той же концентрации?

22-55. Предложите соль, которая в водном 0,01 *M* растворе создает наиболее высокое значение ионной силы раствора.

22-56. Вычислите ионную силу 0,01 моляльных растворов солей $AlCl_3$, $Na_3PO_4$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $Mg_3(PO_4)_2$, $Mg_2[Fe(CN)_6]$, $LaPO_4$.

22-57. Почему в формуле для вычисления ионной силы раствора имеется множитель $^1/_2$?

22-58. Предложено несколько эмпирических уравнений, связывающих ионную силу *I* раствора с коэффициентом активности *f* однозарядного иона:

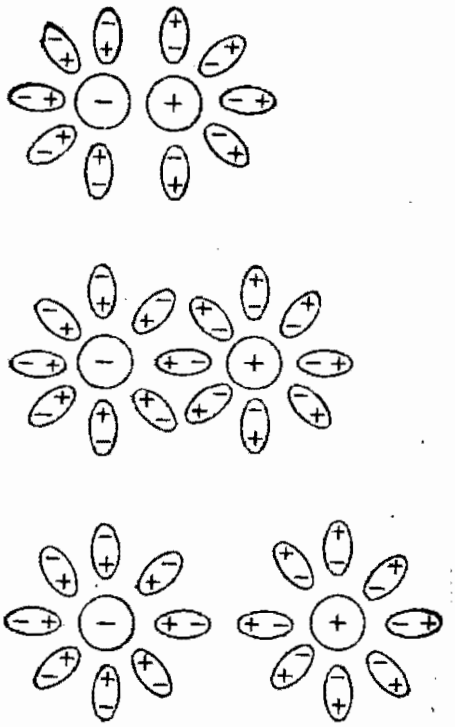


РИС. 22-1

$$\lg f = -h\sqrt{I}$$

$$\lg f = -\frac{h\sqrt{I}}{1 + A\sqrt{I}}$$

$$\lg f = -\frac{h\sqrt{I}}{1 + A\sqrt{I}} + BI$$

Предложите способы определения коэффициентов *h*, *A* и *B*.

22-59. Коэффициент активности иона *f* связан с ионной силой *I* раствора соотношением

$$\lg f = -hz^2\sqrt{I}$$

где *z* — заряд иона.

Определите значение коэффициента *h*, если в 0,01 *M* растворе хлорида натрия ионы натрия и хлора ведут себя так, будто их концентрации (активности) равны 0,00889.

22-60. Укажите условия, при которых справедлива формула

$$\lg f = -0{,}51z^2\sqrt{I}$$

22-61. Коэффициенты активности ионов *f* в зависимости от ионной силы раствора *I* вычисляют по следующим формулам:

$$I \leqslant 0{,}01 \qquad \lg f = -0{,}51z^2\sqrt{I}$$

$$I \geqslant 0{,}01 \qquad \lg f = -\frac{0{,}51z^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

При значительной концентрации раствора

$$\lg f = -\frac{0{,}51z^2\sqrt{I}}{1 + r \cdot 0{,}33 \cdot 10^8\sqrt{I}} + A$$

где $z$ — заряд иона; $r$ — радиус иона (см); $A$ — коэффициент, зависящий от природы растворенного электролита и растворителя.

Объясните, почему при увеличении концентрации электролита формула для вычисления коэффициента активности усложняется. Можно ли, воспользовавшись последней формулой, вычислить размер иона?

22-62. Как скажется изменение ионной силы раствора на смещении равновесия и значениях констант равновесия (концентрационных) следующих реакций: а) диссоциация воды; б) диссоциация уксусной кислоты; в) реакция гидролиза $NH_4Cl$; г) растворимость AgCl.

22-63. В присутствии сильного электролита константа диссоциации слабого электролита изменяется. Так, константа диссоциации (концентрационная) уксусной кислоты в растворе хлорида калия в зависимости от его концентрации равна:

| $c$, моль/л | 0 | 0,01 | 0,05 | 0,10 | 0,20 |
|---|---|---|---|---|---|
| $K \cdot 10^5$ | 1,75 | 1,86 | 2,19 | 2,69 | 2,95 |

Какие факторы вызывают увеличение константы равновесия?

22-64. Для пресных вод с общим солесодержанием $P$ до 1000 мг/л (преимущественное содержание катионов кальция и магния) ионную силу рассчитывают по формуле

$$I = 0{,}000022P$$

Значение $P$ можно принимать равным массе сухого остатка. Докажите, что данная формула согласуется с формулой для расчета ионной силы раствора. Рассчитайте ионную силу при содержании ионов $Ca^{2+}$, равном 1000 мг/л.

22-65. Опишите поведение сильного электролита при повышении концентрации раствора, исходя из температур замерзания водных растворов хлороводородной кислоты различной концентрации:

| Концентрация моль/1000 г $H_2O$ | Концентрация г/100 г $H_2O$ | $t_{зам}$, °C | Концентрация моль/1000 г $H_2O$ | Концентрация г/100 г $H_2O$ | $t_{зам}$, °C |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,001 | 0,004 | —0,004 | 0,104 | 0,381 | —0,368 |
| 0,002 | 0,007 | —0,007 | 0,156 | 0,569 | —0,55 |
| 0,005 | 0,018 | —0,018 | 0,502 | 1,832 | —1,83 |
| 0,010 | 0,036 | —0,036 | 1,047 | 3,818 | —4,13 |
| 0,020 | 0,073 | —0,071 | 1,218 | 4,442 | —4,93 |
| 0,050 | 0,182 | —0,177 | | | |

Можно ли, воспользовавшись приведенными данными, рассчитать концентрацию ионов водорода в указанных растворах, зная а) концентрацию кислоты и предполагая полную ее диссоциацию и б) понижение температуры замерзания раствора.

Если такой расчет возможен, ответьте на вопрос, как отличается «массовая» концентрация ионов водорода от «активной». Можно ли на основании полученных результатов рассчитать коэффициент активности иона водорода? Если можно, то выполните этот расчет и сравните результаты с коэффициентами активности, рассчитанными по формулам. Постройте график зависимости температур замерзания от концентрации кислоты и объясните полученную зависимость.

22-66. Опишите поведение серной кислоты в водном растворе, исходя из температуры замерзания ее растворов различной концентрации:

| Концентрация моль/1000 г $H_2O$ | Концентрация г/100 г $H_2O$ | $t_{зам}$, °С | Концентрация моль/1000 г $H_2O$ | Концентрация г/100 г $H_2O$ | $t_{зам}$, °С |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,001 | 0,013 | —0,007 | 0,105 | 1,032 | —0,42 |
| 0,004 | 0,044 | —0,023 | 0,203 | 1,989 | —0,77 |
| 0,011 | 0,109 | —0,052 | 0,369 | 3,618 | —1,37 |
| 0,022 | 0,216 | —0,099 | 0,958 | 9,397 | —2,80 |
| 0,054 | 0,531 | —0,22 | 2,313 | 22,685 | —11,83 |

Ответьте на вопросы, поставленные в предыдущей задаче. Сравните поведение хлороводородной и серной кислот. В каком из растворов при одинаковой концентрации ионов водорода их активность меньше?

21-67. Вычислите коэффициенты активности иона $Na^+$ в 0,001, 0,01 и 0,1 *М* растворах NaCl по формулам:

$$\lg f = -0{,}51z^2\sqrt{I}; \qquad \lg f = -0{,}51z^2\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

При каких значениях ионной силы раствора результаты вычислений практически совпадают? Какая формула и почему более пригодна для расчетов при больших значениях ионной силы раствора?

22-68. Вычислите активности ионов $Na^+$, $Cl^-$, $H^+$ и $OH^-$ в 0,01 *М* растворе NaCl.

22-69. Вычислите ионную силу, коэффициент активности иона $Ca^{2+}$ и его активность в растворе, 1 л которого содержит 0,002 моль $CaCl_2$ и 0,003 моль $Ca(NO_3)_2$.

22-70. Вычислите ионную силу, коэффициент активности иона $SO_4^{2-}$ и его активность в растворе, в 1 л которого содержится 0,003 моль $Na_2SO_4$ и 0,002 моль $K_2SO_4$.

22-71. При повышении ионной силы раствора усиливается электролитическая диссоциация и увеличиваются концентрационные константы диссоциации, поэтому константы диссоциации электролитов сравнивают при ионной силе, равной нулю. Как осуществить это условие?

22-72. В 0,002 *М* растворе хлорида лития степень его диссоциации равна 97%, а в 0,2 *М* растворе она понижается до 81%. Объясните причины такого поведения соли. Можно ли на осно-

вании этих данных вычислить константу(ы) диссоциации электролита?

22-73. Объясните, почему константа диссоциации (концентрационная) по первой ступени фосфорной кислоты в растворе с ионной силой 0,5 в 1,5 раза больше, чем в растворе с ионной силой 0,1.

22-74. Объясните, почему константа диссоциации фосфорной кислоты по первой ступени возрастает в 3 раза при повышении давления до $2 \cdot 10^8$ Па.

22-75. Объясните утверждение: «Влияние давления на диссоциацию электролита аналогично влиянию ионной силы».

22-76. Попытайтесь предсказать, как изменится скорость реакции между ионами в растворе при увеличении ионной силы раствора.

22-77. В растворах с различной ионной силой реакции протекают с различными скоростями. Константы равновесия также зависят от ионной силы раствора. Если считать вещества, обусловливающие ионную силу в растворе, катализаторами или ингибиторами, то тогда можно сделать вывод, что такие вещества способны сдвигать равновесие и изменять константу равновесия.

Какое Ваше мнение по этому вопросу?

22-78. Объясните, почему при увеличении ионной силы раствора увеличивается скорость реакции между ионами одинакового заряда и уменьшается скорость реакции между ионами различных зарядов.

22-79. Ниже даны примеры влияния повышения ионной силы раствора на скорость реакций

| | |
|---|---|
| $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+} + OH^-$ | скорость уменьшается |
| $S_2O_8^{2-} + I^-$ | скорость увеличивается |
| $[Co(C_2O_4)_3]^{3-} + Fe^{2+}$ | скорость уменьшается |

Выведите правило, позволяющее предсказать влияние ионной силы на скорость реакции между ионами.

22-80. Скорость реакции

$$[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+} + OH^- = [Co(NH_3)_5OH]^{2+} + NO_2^-$$

зависит от ионной силы раствора следующим образом:

| $I$ | 2,34 | 5,61 | 8,10 | 11,22 | 11,73 | 16,90 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $k \cdot 10^4$ | 5,81 | 5,16 | 4,79 | 4,43 | 4,38 | 3.97 |

Определите константу скорости этой реакции при ионной силе, равной нулю. Вычислите константу скорости этой реакции в 0,1, 1 и 10 $M$ растворах перхлората натрия и в таких же растворах сульфата натрия. Можно ли считать вещества, изменяющие ионную силу раствора, катализаторами или ингибиторами?

22-81. Как изменится константа диссоциации уксусной кислоты в растворе, если воду (растворитель) заменить на а) метиловый спирт, б) этиловый спирт, в) бензол?

22-82. Вычислите $\Delta G^\circ$, $\Delta H^\circ$ и $\Delta S^\circ$ процесса диссоциации бензойной кислоты:

$$C_6H_5COOH = H^+ + C_6H_5COO^-$$

Константы диссоциации бензойной кислоты при 35 и 45 °С равны соответственно $\lg K = -4{,}221$ и $\lg K = -4{,}241$.

22-83. Ниже приведены константы диссоциации гидроксидсодержащих ионов металлов:

| | | | |
|---|---|---|---|
| LiOH | 0,5 | $BeOH^+$ | $10^{-7}$ |
| $MgOH^+$ | $10^{-2}$ | $MgOH^+$ | $10^{-2}$ |
| $YOH^{2+}$ | $10^{-7}$ | $CaOH^+$ | $3\cdot10^{-2}$ |
| $ThOH^{3+}$ | $10^{-10}$ | $BaOH^+$ | $2\cdot10^{-1}$ |

Какие выводы следуют из этих данных?

22-84. Константы диссоциации некоторых кислот элементов 3 периода периодической системы следующие:

| | $H_2SiO_3$ | $H_3PO_4$ | $H_2SO_4$ | $HClO_4$ |
|---|---|---|---|---|
| $K_1$ | $2{,}2\cdot10^{-10}$ | $7{,}5\cdot10^{-3}$ | $1{,}0\cdot10^{3}$ | $\infty$ |
| $K_2$ | $1{,}6\cdot10^{-12}$ | $6{,}3\cdot10^{-8}$ | $1{,}2\cdot10^{-2}$ | $\infty$ |

Какая прослеживается зависимость силы кислот от места элемента в периоде периодической системы, заряда центрального иона и его размера (радиуса)? Предскажите константу(ы) диссоциации алюминиевой кислоты.

22-85. Константа диссоциации слабой кислоты в водном растворе сложным образом зависит от температуры. Часто в интервале 0—60 °С наблюдается максимум (у уксусной и муравьиной кислот при 25 °С, у пропионовой кислоты при 20 °С, у масляной при 10 °С. Предложено несколько объяснений появления максимума. Одно из них основано на изменении знака энтальпии растворения. Это вызвано противоположным характером температурных зависимостей двух одновременно протекающих процессов: электролитической диссоциации молекул и гидратации образующихся ионов. (Каково влияние этих процессов на константу диссоциации кислоты?).

Второе объяснение предполагает влияние на равновесие диссоциации двух также противоположных по характеру факторов: поглощение теплоты при диссоциации (что приводит к смещению равновесия при повышении температуры в сторону образования ионов) и уменьшение диэлектрической проницаемости воды (что ослабляет диссоциацию).

Какое объяснение кажется Вам более правильным? Предложите свое объяснение.

22-86. Лимонная кислота $(HOOCCH_2)_2C(OH)COOH$ — трехосновная кислота. Максимумы констант диссоциации по первой, второй и третьей ступеням диссоциации находятся соответственно при 60, 40 и 10 °С. Объясните, почему температуры, при которых проявляются максимумы, не равны и понижаются по мере отрыва атомов водорода от молекулы кислоты.

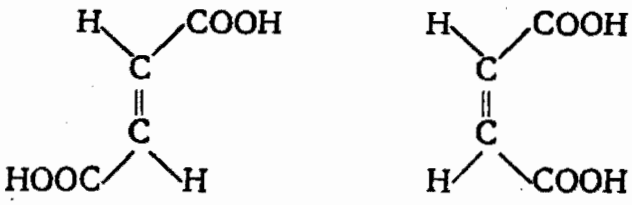
22-87. Константы диссоциации лимонной кислоты при двух температурах равны:

| | 15°C | 30°C |
|---|---|---|
| $K_1$ | $6{,}92 \cdot 10^{-4}$ | $7{,}66 \cdot 10^{-4}$ |
| $K_2$ | $1{,}65 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}76 \cdot 10^{-5}$ |
| $K_3$ | $4{,}13 \cdot 10^{-7}$ | $3{,}99 \cdot 10^{-7}$ |

Вычислите термодинамические характеристики процесса диссоциации лимонной кислоты по каждой ступени в интервале температур 15—30 °С. Объясните полученные результаты.

22-88. Константа диссоциации уксусной кислоты при 10, 25 и 40 °С равна соответственно $1{,}729 \cdot 10^{-5}$, $1{,}754 \cdot 10^{-5}$ и $1{,}703 \cdot 10^{-5}$. Вычислите термодинамические характеристики процесса диссоциации кислоты в интервалах температур 10—25 °С и 25—40 °С. Объясните полученные результаты.

22-89. Для фумаровой и малеиновой кислот

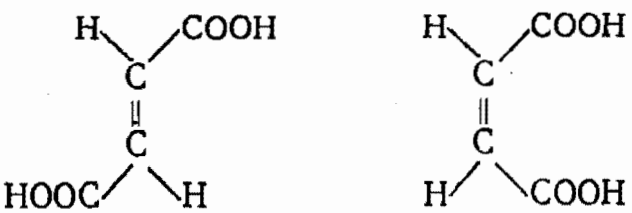


предскажите различие в значениях первой константы диссоциации (используя представление о внутримолекулярном взаимодействии) и второй константы (используя представления о внутримолекулярной водородной связи).

22-90. Укажите, какие из следующих факторов: температура, природа растворителя, концентрация растворенного вещества, наличие одноименного иона и сильного электролита (или другие) влияют на такие характеристики процесса диссоциации, как $\Delta G^\circ$, $\Delta H^\circ$, $\Delta S^\circ$, $K$, $\alpha$.

22-91. Константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени при 0 и 50 °С соответственно равна $2{,}95 \cdot 10^{-7}$ и $4{,}90 \cdot 10^{-7}$. Выведите уравнение зависимости константы диссоциации угольной кислоты от температуры. Вычислите $K_1$ при стандартной температуре. Вычислите значения $\Delta H^\circ$ и $\Delta S^\circ$ процесса диссоциации и объясните их знаки. Рассчитайте $\Delta G^\circ$ при двух температурах. Как объяснить, что с повышением температуры изобарный потенциал процесса становится все более положительной величиной, хотя константа диссоциации возрастает?

22-92. Константы диссоциации фумаровой и малеиновой кислот равны соответственно



$K_1 = 9{,}6 \cdot 10^{-4}$
$K_2 = 4{,}1 \cdot 10^{-5}$

$K_1 = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$
$K_2 = 6{,}6 \cdot 10^{-7}$

Какие неожиданные факты обнаруживаются при изучении этих данных?

22-93. Ниже приведены отношения первой и второй констант диссоциации $K_1/K_2$ некоторых двухосновных карбоновых кислот: для $HOOCCH_2COOH$ 112,0, для $HOOC(CH_2)_4COOH$ 12,3, для $HOOC(CH_2)_8COOH$ 9,3.

Сформулируйте вопрос, который возникает из рассмотрения этих данных.

22-94. Отношение первой и второй констант диссоциации $K_1/K_2$ воды и сероводорода составляет соответственно $10^{22}$ и $10^7$. Приведите возможные объяснения столь высокого различия констант. Предскажите соотношение констант для $H_2Se$ и $H_2Te$.

22-95. Константа диссоциации фтороводорода в водном растворе (25 °С) равна

$$HF = H^+ + F^- \qquad K = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Константа скорости элементарной реакции

$$H^+ + F^- = HF \qquad k = 1 \cdot 10^{11} \text{ л/(моль·с)}$$

Вычислите константу скорости диссоциации фтороводорода.

22-96. Предскажите, как изменится константа диссоциации уксусной кислоты при замене атома водорода в группе $CH_3$ на атомы фтора, хлора или брома.

22-97. Константа диссоциации гидроксида аммония при 25 °С равна $1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Константа диссоциации гидроксида аммония, в котором все атомы водорода заменены дейтерием, $ND_4OD$ составляет $1{,}1 \cdot 10^{-5}$. Объясните причину уменьшения константы диссоциации.

22-98. Рассчитайте $\Delta G°$ диссоциации уксусной кислоты, если константа диссоциации равна $1{,}86 \cdot 10^{-5}$. Самопроизволен ли процесс диссоциации? Какой процесс в системе $[CH_3COO^-] = [H^+] = [CH_3COOH] = 1$ моль/л протекает самопроизвольно?

22-99. Константы диссоциации (при 25 °С) кислот уксусной $CH_3COOH$, фторуксусной $FCH_2COOH$, хлоруксусной $ClCH_2COOH$ и бромуксусной $BrCH_2COOH$ соответственно равны $1{,}75 \cdot 10^{-5}$, $2{,}59 \cdot 10^{-3}$, $1{,}36 \cdot 10^{-3}$ и $1{,}25 \cdot 10^{-3}$. Обсудите влияние замены атома водорода в группе $CH_3$ на атомы фтора, хлора и брома.

22-100. Предскажите, как изменится сила бензойной кислоты $C_6H_5COOH$ при замене одного атома водорода в бензольном кольце на атомы фтора, хлора или брома.

22-101. Ниже даны константы диссоциации бензойной, фторбензойных, хлорбензойных и бромбензойных кислот (25 °С):

| | | $K_{дисс}$ |
|---|---|---|
| Бензойная $C_6H_5COOH$ | | $6{,}29 \cdot 10^{-5}$ |
| *м*-Фторбензойная | $FC_6H_4COOH$ | $1{,}36 \cdot 10^{-4}$ |
| *о*-Фторбензойная | | $5{,}41 \cdot 10^{-4}$ |
| *п*-Фторбензойная | | $7{,}22 \cdot 10^{-5}$ |

| | | $K_{дисс}$ |
|---|---|---|
| *м*-Хлорбензойная | $ClC_6H_4COOH$ | $1,5 \cdot 10^{-4}$ |
| *о*-Хлорбензойная | | $1,2 \cdot 10^{-3}$ |
| *п*-Хлорбензойная | | $1,03 \cdot 10^{-3}$ |
| *м*-Бромбензойная | $BrC_6H_4COOH$ | $1,55 \cdot 10^{-4}$ |
| *о*-Бромбензойная | | $1,40 \cdot 10^{-3}$ |
| *п*-Бромбензойная | | $9,95 \cdot 10^{-5}$ |

Обсудите влияние атомов фтора, хлора и брома в бензойной кислоте и положения атомов галогенов в бензольном кольце на силу соответствующих кислот.

22-102. Ниже приведены константы диссоциации некоторых фосфорных кислот и их ионов:

| | $K_{дисс}$ | | $K_{дисс}$ |
|---|---|---|---|
| $H_3PO_4$ | $7,5 \cdot 10^{-3}$ | $H_3PO_3$ | $1,6 \cdot 10^{-2}$ |
| $H_2PO_4^-$ | $6,2 \cdot 10^{-8}$ | $H_3PO_2$ | $1,0 \cdot 10^{-2}$ |
| $HPO_4^{2-}$ | $1,0 \cdot 10^{-12}$ | | |

Какие выводы можно сделать из этих данных?

22-103. Ниже приведены термодинамические характеристики фосфорной кислоты и ионов, образующихся при ее диссоциации:

| | $\Delta H°_{298, обр}$, кДж/моль | $\Delta S°_{298}$, Дж/(К·моль) |
|---|---|---|
| $H_3PO_4$ | —1290 | 176,1 |
| $H_2PO_4^-$ | —1302 | 89,1 |
| $HPO_4^{2-}$ | —1299 | —36,0 |
| $PO_4^{3-}$ | —1284 | —217,6 |
| $H^+$ | 0 | 0 |

Вычислите термодинамические характеристики процессов последовательной диссоциации фосфорной кислоты. На основании полученных результатов сформулируйте и объясните возникшие проблемы.

22-104. Термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации фосфорной кислоты следующие:

| | $\Delta H°_{298}$, кДж/моль | $\Delta S°_{298}$, Дж/(К · моль) |
|---|---|---|
| $H_3PO_4 = H^+ + H_2PO_4^-$ | —12 | —87,0 |
| $H_2PO_4^- = H^+ + HPO_4^{2-}$ | +3 | —125,0 |
| $HPO_4^{2-} = H^+ + PO_4^{3-}$ | +15 | —181,6 |

Что кажется неожиданным в этих данных?

22-105. Процесс диссоциации фосфорной кислоты в водном растворе

$$H_3PO_4 = H^+ + H_2PO_4^-$$

характеризуется $\Delta H°_{298} = -12$ кДж/моль и $\Delta S°_{298} = -87,0$ Дж/(К·моль). Изменения энтальпии и энтропии — отрицательны, хотя, казалось бы, при диссоциации для разрыва связей требуется энергия, а увеличение числа частиц должно привести к уменьшению степени порядка. Объясните этот удивительный факт.

22-106. Ниже приведены некоторые свойства галогеноводородов:

| | $\Delta H°_{обр,298}$ кДж/моль | Межъядерное расстояние, нм | $t_{пл}$, °С | $t_{кип}$, °С | α в 0,1 *М* растворе, % |
|---|---|---|---|---|---|
| HF | —272 | 0,092 | —83 | +19,5 | 9,0 |
| HCl | —92 | 0,128 | —114 | —85 | 92,6 |
| HBr | —33 | 0,141 | —87 | —67 | 93,6 |
| HI | +25 | 0,162 | —51 | —35 | 95,0 |

Какие вопросы возникают при рассмотрении этих данных?

22-107. Термодинамические характеристики (298 К) процесса диссоциации галогеноводородов в водных растворах имеют следующие значения:

| | $\Delta H°$, кДж/моль | $\Delta S°$, Дж/(К·моль) | | $\Delta H°$, кДж/моль | $\Delta S°$, Дж/(К·моль) |
|---|---|---|---|---|---|
| HF | —12,6 | —87,1 | HBr | —63,6 | —38,1 |
| HCl | —57,4 | —56,1 | HI | —59,0 | —13,4 |

Можно ли на основании этих данных рассчитать константы равновесия диссоциации? Сформулируйте вопросы, возникающие при анализе этих данных и дайте на них обоснованные ответы.

---

ГЛАВА 5

# ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ

## § 23. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ. ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ, pH РАСТВОРОВ

23-1. В чем причина столь сильного различия энтальпий процессов:

$$H^+(р) + OH^-(р) = H_2O(ж); \quad \Delta H° = -56,5 \text{ кДж}$$
$$H^+(г) + OH^-(г) = H_2O(ж); \quad \Delta H° = -1604 \text{ кДж}$$

23-2. Напишите сокращенным молекулярно-ионным способом примеры уравнений реакций нейтрализации а) сильной кислоты сильным основанием, б) сильной кислоты слабым основанием, в) слабой кислоты сильным основанием и г) слабой кислоты слабым основанием.

23-3. Напишите уравнения следующих процессов и укажите, какие из них являются реакциями нейтрализации:

1) $NaHCO_3$ (р) + NaOH (р)
2) $NaHCO_3$ (р) + NaOH (к)
3) $NaHCO_3$ (р) + HCl (р)
4) $NaHCO_3$ (р) + HCl (г)
5) $Na_2CO_3$ (р) + NaOH (р)
6) $Mg(OH)_2$ (к) + $H_2SO_4$ (р)
7) $NaCH_3COO$ (р) + HCl (р)
8) $NaCH_3COO$ (р) + $NH_4Cl$ (р)
9) HCl (р) + FeS (к)
10) NaOH (к) + HCl (г)

Предложите способы классификации реакций нейтрализации.

23-4. Ниже приведены примеры написания уравнений реакций нейтрализации сокращенным молекулярно-ионным способом:

а) сильная кислота + сильное основание

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

б) сильная кислота + слабое основание

$$H^+ + NH_4OH = NH_4^+ + H_2O$$

в) слабая кислота + сильное основание

$$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$$

г) слабое основание + слабая кислота

$$NH_4OH + CH_3COOH = NH_4^+ + CH_3COO^- + H_2O$$

Составьте правило (алгоритм) написания уравнений реакций нейтрализации.

23-5. При смешении 1 *М* водных растворов одного из следующих веществ: NaOH, KOH, CsOH с одинаковыми объемами 1 *М* растворов HCl, HBr, $HNO_3$, $HClO_4$ выделяется примерно одно и то же количество теплоты, составляющее 55—59 кДж/моль. О чем это свидетельствует? Напишите уравнения реакций.

23-6. При смешении 1 *М* водных растворов одной из следующих кислот: азотной, уксусной, бензойной и щавелевой с одинаковыми объемами 1 *М* растворов NaOH или KOH обнаруживаются различные тепловые эффекты. Как это объяснить?

23-7. Расположите следующие реагирующие системы в порядке увеличения теплового эффекта:

$CH_3COOH + KOH$

$CH_3COOH + NH_4OH$

$NH_4OH + HCl$

$KOH + HCl$

23-8. Ниже приведены энтальпии процесса нейтрализации некоторых кислот:

| | $\Delta H°$, кДж/моль | | $\Delta H°$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| $CH_3COOH + NaOH$ | 55,2 | $H_2SO_4 + 1NaOH$ | 60,7 |
| $HCl + NaOH$ | 57,3 | $H_2SO_4 + 2NaOH$ | 128,9 |
| $HBr + NaOH$ | 56,9 | $H_3PO_4 + 1NaOH$ | 61,5 |
| $HNO_3 + NaOH$ | 57,3 | $H_3PO_4 + 2NaOH$ | 110,9 |
| | | $H_3PO_4 + 3NaOH$ | 144,3 |

Исходя из этих данных, приведите как можно больше сведений о природе перечисленных кислот как электролитов.

23-9. Кислотность раствора фосфорной кислоты в воде с изотопом кислорода $^{18}O$ ниже, чем кислотность раствора этой кислоты в обычной воде. Как это объяснить?

23-10. Реакцию нейтрализации обычно записывают в виде уравнения

$$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$$

Почему не существует соединения $(H_3O)OH$? Почему два противоположно заряженных иона $H_3O^+$ и $OH^-$ не способны к объединению в единую нейтральную частицу $(H_3O)OH$?

23-11. Укажите процесс, ограничивающий скорость реакции нейтрализации в разбавленном растворе

$$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$$

23-12. Имеется много доказательств, что кислотные свойства водного раствора определяются не концентрацией ионов $H^+$, а ионов $H_3O^+$. Изучение кислотности растворов фосфорной кислоты, приготовленной в обычной воде $H_2{}^{16}O$ и в воде с тяжелым изотопом кислорода $H_2{}^{18}O$, показало, что в последнем растворе кислотность ниже. Это говорит о том, что молекула $H_2{}^{18}O$ удерживает протон $H^+$ слабее, чем молекула $H_2{}^{16}O$ и в растворе $H_2{}^{18}O$ концентрация ионов гидроксония $H_3{}^{18}O^+$ меньше, что обусловливает менее кислую среду раствора. Попытайтесь объяснить, почему прочность связи O—H зависит от атомной массы кислорода?

Предскажите изменение кислотности растворов при следующих изотопных замещениях в молекулах: 1) $D_2O$, 2) $D_3PO_4$, 3) $H_3P^{18}O_4$.

23-13. По значению константы диссоциации воды

$$H_2O = H^+ + OH^-$$

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$$

легко рассчитать ее ионное произведение

$$K_в = [H^+][OH^-] = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot \frac{1000}{18} \approx 1 \cdot 10^{-14}$$

Рассчитайте константу диссоциации воды в соответствии с уравнением

$$2H_2O = H_3O^+ + OH^-$$

Чему равно ионное произведение воды $K_в = [H_3O^+][OH^-]$?

23-14. Каковы размерности и в каких единицах измеряются константа диссоциации воды и ионное произведение воды?

23-15. Объясните, почему ионное произведение $[D^+][OD^-]$ при 25 °C примерно в 8 раз меньше ионного произведения $[H^+][OH^-]$.

23-16. Ниже приведены логарифмы ионного произведения воды при различных давлениях (25 °С):

| $p$, Па | $1 \cdot 10^5$ | $2 \cdot 10^5$ | $6 \cdot 10^7$ | $1 \cdot 10^8$ |
|---|---|---|---|---|
| $\lg K_в$ | —13,998 | —13,918 | —13,767 | —13,630 |

В какую сторону смещается равновесие

$$H_2O = H^+ + OH^-$$

при увеличении давления? Что больше: объем 1 моль воды или 1 моль $OH^-$ и 1 моль $H^+$?

23-17. Исходя из того, что для чистой воды $[H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$, вычислите ионное произведение воды в 0,01 $M$ растворе NaCl.

23-18. Ионное произведение воды при 10 и 30 °С равно соответственно $0{,}36 \cdot 10^{-14}$ и $1{,}89 \cdot 10^{-14}$. Вычислите термодинамические характеристики диссоциации воды и ионное произведение при 20 °С. Каково изменение порядка в системе при диссоциации воды? Напишите уравнение самопроизвольно протекающего процесса в системе $[H^+] = [OH^-] = [H_2O] = 1$ моль/л.

23-19. Для диссоциации воды согласно уравнению

$$H_2O = H^+ + OH^-$$

по значению ионного произведения воды рассчитаны значения изобарного потенциала:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_в$$

| $t$, °С | $T$, К | $K_в$ | $\Delta G$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| 15 | 288 | $0{,}45 \cdot 10^{-14}$ | 79,214 |
| 20 | 293 | $0{,}68 \cdot 10^{-14}$ | 79,591 |
| 25 | 298 | $1{,}01 \cdot 10^{-14}$ | 79,968 |

Что кажется удивительным в этих данных? Выведите уравнение зависимости $\Delta G^\circ$ от температуры и объясните физический смысл коэффициентов в полученном уравнении.

23-20. Докажите, что

$$pH + pOH = 14$$

23-21. Имеются растворы NaOH и HCl. Концентрация одного из них известна. Предложите способ определения концентрации другого (который, разумеется, никогда не применяется). У Вас имеются только мерные колбы, колбы для титрования, пипетки и бюретки, но нет никаких приборов и индикаторов.

23-22. Перечислите требования, предъявляемые к индикаторам для определения pH растворов (и титрования).

23-23. Изменение окраски индикатора при изменении pH среды происходит скачкообразно в момент, когда концентрация ионов $H^+$ или $OH^-$ становится достаточной для химическо-

го превращения индикатора, например, для метилового оранжевого:




Как вы считаете, можно ли на основании изменения окраски раствора оценить энергию перехода индикатора одной формы в другую?

23-24. Кислые растворы имеют кислый вкус, щелочные — вкус мыла. Сливаются равные объемы растворов хлороводородной кислоты и гидроксида натрия одинаковой концентрации. Каков вкус полученного раствора?

23-25. При титровании кислотой одного и того же объема щелочи были израсходованы следующие объемы кислоты (в мл): 21,35; 21,85; 21,65; 21,45; 21,70; 21,66; 21,68; 21,60; 21,65; 21,72. Проведите статистическую обработку этих результатов.

23-26. На нейтрализацию 25 мл раствора KOH потребовалось 10,24 мл 0,1052 *M* раствора $H_2SO_4$. Какова молярность раствора щелочи и pH?

23-27. На титрование раствора, содержащего 0,2023 г $Na_2CO_3$, израсходовано 20,18 мл раствора хлороводородной кислоты. Какова его концентрация раствора HCl?

23-28. Какой объем 1 *M* раствора HCl требуется добавить к 100 мл 9%-ного раствора KOH ($\rho = 1{,}006$ г/см$^3$) до достижения pH = 5,5?

23-29. Для изучения реакции омыления этилацетата

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH = NaCH_3COO + C_2H_5OH$$

были взяты равные по концентрации (0,02 моль/л) и объему растворы эфира и щелочи. Содержание щелочи в реакционной системе по мере прохождения реакции определяли титрованием:

| τ, мин | 5 | 15 | 35 | 55 | 120 |
|---|---|---|---|---|---|
| Концентрация щелочи, моль/л | 0,013 | 0,0077 | 0,0043 | 0,0029 | 0,0014 |

Определите порядок реакции. Вычислите среднее значение константы скорости реакции и pH раствора в каждый момент времени. Какой метод дает более высокую точность определения константы — титрование или потенциометрическое определение pH раствора?

23-30. Один из методов определения pH раствора состоит в последовательном испытании различными индикаторами нескольких проб изучаемого раствора. На рис. 23-1 показана ок-

| Индикатор | Область перехода pH | Окраска индикатора при pH |
|---|---|---|
| Метиловый фиолетовый | 1 — 3 | Желтая; Зеленая; Синяя; Фиолетовая |
| Метиловый оранжевый | 3 — 4,4 | Розовая; Оранжевая; Желтая |
| п-нитрофенол | 5 — 7 | Бесцветная; Светло-желтая; Желтая |
| Фенолфталеин | 8 — 10 | Бесцветная; Розовая; Красно-малиновая |
| Ализариновый желтый | 10 — 12 | Желтая; Темно-желтая; Оранжевая |
| Индигокармин | 12 — 14 | Голубая; Зеленая; Желтая |

раска растворов некоторых индикаторов в кислотной форме, в области перехода и в щелочной форме. Испытание раствора удобнее начинать с фенолфталеина, чтобы определить, какими индикаторами следует пользоваться в последующих опытах. Предположим, что 2—3 капли раствора фенолфталеина, добавленные к 3—4 мл исследуемого раствора, вызывают красно-малиновую окраску, следовательно, $pH > 10$. Затем на другую пробу раствора необходимо подействовать индикатором ализариновым желтым, получается — темно-желтая окраска. Значит $pH \approx 11$.

Оцените значение pH растворов, если при действии индикаторов появляется следующая окраска:

а) фенолфталеин — бесцветная
*n*-нитрофенол — бесцветная
метиловый оранжевый — розовая
метиловый фиолетовый — голубая

б) фенолфталеин — бесцветная
*n*-нитрофенол — бесцветная
метиловый оранжевый — желтая

в) фенолфталеин — розовая
ализариновый желтый — темно-желтая

г) ализариновый желтый — оранжевая
индигокармин — голубая.

23-31. Каково значение pH растворов, если индикаторы показали:

а) $pH \leqslant 10$ и $pH \geqslant 10$
б) $pH \geqslant 4{,}3$ и $pH \leqslant 5$
в) $10 \leqslant pH \leqslant 12$ и $12 \leqslant pH \leqslant 14$

23-32. Для раствора сильной кислоты $pH = -\lg c_{H^+}$, для раствора сильного основания $pH = 14 - \lg c_{OH^-}$. Укажите границы применимости этих формул.

23-33. Чему равен pH $1 \cdot 10^{-10}$ *M* раствора HCl и $1 \cdot 10^{-4}$ *M* раствора NaOH?

23-34. Вычислите pH 0,0184 *M* растворов HCl и KOH.

23-35. Температура замерзания 0,105 *M* раствора серной кислоты равна —0,419 °C. Какова основность серной кислоты? Оцените pH этого раствора?

23-36. Температура замерзания 0,01784 моляльного (0,1322 г в 100 г $H_2O$) раствора гидроксида бария равна —0,088 °С. Вычислите pH этого раствора.

23-37. Имеется одномолярный, однонормальный, одномоляльный и 1%-ный раствор $H_2SO_4$. Оцените pH этих растворов. Какое предположение Вам пришлось сделать?

23-38. Вычислите pH растворов с концентрацией ионов водорода $c_{H^+} = 1 \cdot 10^{-2}$, $3 \cdot 10^{-2}$, $3{,}45 \cdot 10^{-2}$, $6{,}789 \cdot 10^{-9}$ моль/л. Опишите порядок операций вычисления pH при помощи таблицы логарифмов, логарифмической линейки, карманного электронного калькулятора, калькулятора с вводимой программой действий.

23-39. Вычислите концентрацию ионов водорода в растворах с pH = 3; 3,01; 3,456; 10,987. Опишите порядок операций вычислений при помощи таблицы логарифмов, логарифмической линейки карманного электронного калькулятора, калькулятора с вводимой программой действий.

23-40. В 200 мл раствора содержится 1 г NaOH. Вычислите молярность, титр и pH этого раствора.

23-40. Какой объем концентрированной хлороводородной кислоты [$\rho = 1{,}19$ г/см$^3$, $\sim 12$ $M$, 37,23% (масс.)] следует растворить в воде для получения 1 л раствора с pH = 2?

23-41. Вычислите pH раствора, полученного приливанием 9,5 мл 96%-ной $H_2SO_4$ ($\rho = 1{,}84$ г/см$^3$) к 8,5 л воды.

23-42. Вычислите pH раствора, полученного приливанием к 5 л воды 3,3 мл 96%-ной серной кислоты.

23-43. Вычислите pH 20%-ного раствора KOH ($\rho = 1{,}176$ г/см$^3$).

23-44. Вычислите pH раствора, полученного прибавлением 2 мл 72%-ной $HNO_3$ ($\rho = 1{,}43$ г/см$^3$) к 6,2 л воды.

23-45. Раствор щелочи имеет pH, равный 8,315. Вычислите концентрацию ионов водорода, молярность и нормальность раствора, в предположении, что это раствор а) KOH, б) $Ba(OH)_2$.

23-46. Можно ли приготовить растворы с pH 0, —1, —2, 14, 15, 16?

23-47. Растворили 1 г HCl (или $H_2SO_4$, NaOH, KOH) в 1 л воды, 1 мл полученного раствора растворили в 1 л воды и повторили такую операцию еще два (три, четыре) раза. Оцените pH полученных растворов.

23-48. Раствор кислоты имеет pH, равный 5,45. Вычислите концентрацию ионов водорода, молярность и нормальность раствора в предположении, что это а) хлороводородная кислота, б) серная кислота.

23-49. Сколько (в мл) разбавленной хлороводородной кислоты [$\rho = 1{,}06$ г/см$^3 \approx 2$ $M$, 9,25% (масс.)] следует растворить в воде для получения 1 л раствора с pH = 2?

23-50. Сколько (в мл) 38%-ного раствора HCl ($\rho = 1{,}19$ г/см$^3$) следует взять для приготовления 1 л раствора с pH = 5; 2; 5,08; 2,15; 1; 0.

23-51. Ниже приведены значения pH сильной одноосновной кислоты; продолжая уменьшить далее концентрацию кислоты каждый раз десятикратно, вычисляйте значения pH:

| $c$, моль/л | $1 \cdot 10^{-1}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | и т. д. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| pH | 1 | 2 | 3 | 3 и т.д. | | |

23-52. Смешали 350 мл 1,4 *M* раствора NaOH и 650 мл 1,6 *M* раствора NaOH. Каков pH полученного раствора?

23-53. Смешали 3 л 0,8 *M* раствора HCl и 4 л 0,5 *M* раствора HCl. Какова концентрация полученного раствора и pH?

23-54. Вычислите концентрацию ионов водорода и молярность раствора хлороводородной кислоты с pH=4,45, содержащий 0,001 моль/л хлорида натрия.

23-55. Растворили 11,16 л иодоводорода при 7 °C и $9{,}86 \cdot 10^4$ Па в 545 г воды и получили 10%-ный раствор HI. Вычислите pH этого раствора.

23-56. Вычислите pH раствора, полученного добавлением к 50 мл 0,1 *M* раствора HCl раствора NaOH той же концентрации в объеме (в мл): 40; 49; 49,9; 50; 50,1; 51; 60.

23-57. Почему 1,184 *M* раствор HCl имеет pH=0 при 25 °C?

23-58. При 25 °C 0,1 *M* раствор HCl имеет pH=1,085, а при 38 °C pH=1,082. Почему при повышении температуры pH уменьшился?

23-59. Потенциометрически определено значение pH раствора хлорводородной кислоты: pH=2,06. Вычислите концентрацию раствора.

23-60. Изучение свойств растворов электролитов показывает, что ионы в растворе ведут себя не так, как это отвечает их концентрациям. Так, в 0,1 *M* растворе хлорводородной кислоты ионы водорода проявляют свойства, соответствующие их концентрации не 0,1 моль/л, а 0,089 моль/л или же, что то же, активность водородных ионов в 0,1 *M* растворе HCl составляет 0,089. Чем вызвано это явление? Вычислите коэффициент активности ионов водорода в 0,1 *M* HCl.

23-61. Приготовлен 0,010 *M* раствор хлороводородной кислоты, растворителем является чистая вода. Теоретически pH данного раствора должен быть равным 2 ($pH = -\lg c H^+ = -\lg 0{,}01 = 2$). Однако при определении pH при помощи точного pH-метра обнаружено небольшое отклонение. Предскажите экспериментальное значение pH этого раствора и подтвердите расчетом.

23-62. Вычислите концентрацию ионов водорода в 1 *M* растворе серной кислоты, pH которого равно —0,005. Объясните результат.

23-63. Какое значение pH покажет pH-метр при изучении раствора, содержащего по 0,001 *M* HCl и $Na_2SO_4$ в 1 л раствора?

23-64. Значение pH 0,01 *M* раствора хлороводородной кислоты, определенное с помощью pH-метра, равно 2,1. Как изме-

нится значение pH раствора, если в него добавить кристаллы хлорида натрия или нитрата натрия?

23-65. Значение pH раствора хлороводородной кислоты, определенное с помощью pH-метра, составляет 2,45. Определите концентрацию кислоты. (Учтите, что pH-метр показывает активность ионов водорода!).

23-66. Вычислите pH 0,01 *М* раствора HCl без учета и с учетом ионной силы раствора.

23-67. Сравните pH следующих растворов:

| | |
|---|---|
| 0,01 моль/л HCl | 2,00 |
| 0,01 моль/л HCl+0,09 моль/л NaCl | 2,06 |
| 0,01 моль/л HCl+0,09 моль/л KCl | 2,08 |

Какие выводы следуют из этих данных?

23-68. Рассчитайте активность ионов водорода в 0,184 *М* растворе HCl с pH=0 (25 °C).

23-69. Активность ионов водорода $a_{H+}=1$ обнаруживается в 1,184 *М* растворе HCl и в 3,826 *М* растворе $H_2SO_4$. Почему для достижения той же активности ионов водорода раствор $H_2SO_4$ должен быть более концентрированным?

23-70. Экспериментальным путем было найдено, что в 10 *М* растворе HCl коэффициент активности ионов равен $\approx 10$. Какова причина столь высокого значения коэффициента активности? Вычислите pH этого раствора.

23-71. В 5 *М* растворе KOH средний коэффициент активности ионов $K^+$ и $OH^- \approx 1,5$. Вычислите pH этого раствора.

23-72. Растворы серной кислоты различных концентраций имеют следующие значения pH:

| *c*, моль/л | 0,005 | 0,05 | 0,5 |
|---|---|---|---|
| pH | 2,1 | 1,2 | 0,3 |

Какова активность ионов водорода в этих растворах? Сильная или слабая серная кислота?

23-73. Растворы гидроксидов натрия и аммония имеют следующие значения pH:

| *c*, моль/л | pH | |
|---|---|---|
| | NaOH | $NH_4OH$ |
| 1,0 | 14,0 | 11,6 |
| 0,1 | 13,0 | 11,1 |
| 0,01 | 12,0 | 10,6 |

Какие выводы следуют из этих данных?

23-74. Выведите формулы для расчета концентраций ионов водорода и pH в растворах слабых кислот и слабых оснований. Укажите, какие приближения Вы сделали при выводе этих формул. Каковы границы применимости полученных соотношений?

23-75. Вычислите константу диссоциации слабой одноосновной кислоты, если 0,01 *М* раствор ее имеет pH=4.

23-76. Вычислите константу диссоциации слабого одноосновного основания, если 0,01 *М* раствор его имеет pH=10.

23-77. Вычислите pH 0,01 *M* раствора слабой одноосновной кислоты, имеющей константу диссоциации $1 \cdot 10^{-6}$.

23-78. Вычислите pH 0,01 *M* раствора слабого одноосновного основания, имеющего константу диссоциации $1 \cdot 10^{-6}$.

23-79. Вычислите pH раствора, содержащего в 1 л 0,01 моль слабой одноосновной кислоты и 0,01 моль ее соли. Кислота имеет константу диссоциации $1 \cdot 10^{-6}$.

23-80. Вычислите константу диссоциации слабой одноосновной кислоты, если раствор, содержащий в 1 л 0,01 моль кислоты и 0,01 моль ее соли, имеет pH=6.

23-81. При какой температуре будут замерзать растворы: а) 0,01 *M* HCl, б) 0,01 *M* $CH_3COOH$ и в) 0,01 *M* HCl+0,01 *M* $CH_3COOH$ ($K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

23-82. Одинаков ли вкус растворов уксусной и хлороводородной кислот с равными концентрациями ионов водорода? Можно ли использовать в пищу раствор HCl вместо уксусной кислоты (pH растворов одинаковы)?

23-83. Приготовлено несколько растворов уксусной кислоты различной концентрации и определено значение pH:

| *c*, моль/л | 0,0128 | 0,0094 | 0,0281 | 0,0232 |
|---|---|---|---|---|
| pH | 3,31 | 3,38 | 3,14 | 3,46 |

Вычислите константу диссоциации уксусной кислоты.

23-84. Константа диссоциации уксусной кислоты в водном растворе

$$CH_3COOH = H^+ + CH_3COO^-$$

равна

$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \ (25\,^\circ C)$$

Вычислите концентрацию ацетат-ионов и pH $1 \cdot 10^{-4}$ *M* раствора уксусной кислоты, считая, что

а) $[CH_3COO^-] = [H^+]$

б) $[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = 1 \cdot 10^{-4}$

23-85. Раствор, содержащий 0,001 моль/л $CH_3COOH$ и столько же $NaCH_3COO$, имеет pH=4,73. Вычислите константу диссоциации уксусной кислоты.

23-86. Вычислите pH 0,01 *M* раствора уксусной кислоты. Константа диссоциации уксусной кислоты $K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

23-87. Вычислите без учета ионной силы и с ее учетом pH 0,1 *M* раствора уксусной кислоты, содержащего также 0,01 моль/л ацетата натрия. Вычислите pH 0,1 *M* раствора уксусной кислоты, содержащего также 0,01 моль/л хлорида натрия.

23-88. Сколько граммов уксусной кислоты следует растворить в 2,5 л воды, чтобы получить раствор с pH=5,0? ($K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

23-89. К 1 л 0,6%-ного раствора уксусной кислоты добавили 0,8 л воды. Как изменился pH раствора? $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

23-90. Сколько граммов уксусной кислоты (100%-ной) следует добавить к 1 л раствора уксусной кислоты с pH=4, чтобы получить раствор с pH=3,5?

23-91. Как изменится концентрация ионов водорода и pH 0,2 *М* раствора $CH_3COOH$, если его разбавить водой в 5 раз?

23-92. К 1 л раствора уксусной кислоты с pH=4 добавили 0,3 г уксусной кислоты (100%-ной). Вычислите pH полученного раствора.

23-93. Сколько (в мл) разбавленной уксусной кислоты [$\rho = 1{,}02$ г/см$^3$, 2 *М*, 12,10% (масс.)] следует растворить в воде для получения 1 л раствора с pH=5,5? ($K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

23-94. Смешиваются равные объемы 0,02 *М* раствора KOH и 0,002 *М* раствора $CH_3COOH$. Чему равен pH полученного раствора?

23-95. Каким объемом воды следует разбавить 1 л 0,6%-ного раствора уксусной кислоты для получения раствора с pH=3? ($K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

23-96. Сколько (в мл) концентрированной уксусной кислоты [$\rho = 1{,}05$ г/см$^3$, $\approx 17$ *М*, 99,50% (масс.)] следует растворить в воде для получения 1 л раствора с pH=5,5? ($K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

23-97. Рассчитайте объем 0,01 *М* раствора NaOH, который следует прилить к 0,01 *М* раствору $CH_3COOH$, чтобы раствор стал нейтральным.

23-98. К 20 мл 0,4 *М* раствора $CH_3COOH$ прилито 10 мл 0,4 *М* раствора NaOH. Вычислите pH раствора.

23-99. Если к раствору $CH_3COOH$ прилить раствор $NaCH_3COO$, то среда станет менее кислой в результате смещения равновесия диссоциации кислоты под действием одноименных ионов. Что произойдет, если прилить раствор $NH_4CH_3COO$?

23-100. Сколько $NaCH_3COO$ (в г) следует прибавить к 100 мл 0,01 *М* раствора $CH_3COOH$, чтобы среда раствора стала нейтральной? ($K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$). Опишите процессы и равновесия в рассматриваемой системе. Сколько NaOH можно взять вместо $CH_3COONa$, чтобы достигнуть такого же эффекта.

23-101. Гидроксид аммония $NH_4OH$ считают гидратом аммиака $NH_3 \cdot H_2O$. Раствор аммиака в воде дает щелочную реакцию. Гидрат метана $CH_4 \cdot 5{,}75H_2O$ неустойчив, но существует. Почему метан мало растворим в воде, и его раствор дает нейтральную реакцию?

23-102. pH растворов аммиака в воде:

| *с*, моль/л | 1 | 0,1 | 0,01 |
|---|---|---|---|
| pH | 11,6 | 11,1 | 10,6 |

Какой это электролит — сильный или слабый? Вычислите константу диссоциации гидроксида аммония.

23-103. К растворам аммиака прилили растворы, содержащие одноименные ионы: NaOH, $NH_4Cl$, $NH_4CH_3COO$. Как изменится реакция среды раствора?

23-104. К раствору аммиака прилили раствор хлороводородной кислоты той же концентрации. В полученном растворе $c_{NH_4^+}=0{,}01$ моль/л. Рассчитайте pH этого раствора ($K_{NH_4OH}=1{,}8\cdot10^{-5}$).

23-105. В воде растворили 1364 л аммиака при 17 °С и $1{,}040\cdot10^5$ Па, получили 3,24 л 35%-ного раствора ($\rho=0{,}882$ г/см$^3$). Вычислите pH этого раствора ($K_{NH_4OH}=1{,}8\cdot10^{-5}$). Какова температура замерзания этого раствора?

23-106. К 10 мл 0,05 *М* раствора прибавлено 5 мл 0,05 *М* раствора HCl. Вычислите pH полученного раствора ($K_{NH_4OH}=1{,}8\cdot10^{-5}$).

23-107. Растворили 510 л аммиака (при 12 °С и $1{,}03\cdot10^5$ Па) в 1596 г воды, получили раствор, содержащий 16,3% $NH_3$. Вычислите pH этого раствора.

23-108. Вычислите константу диссоциации азотистой кислоты, если pH 0,1 *М* раствора кислоты равен 2,167.

23-109. Вычислите концентрацию раствора бензойной кислоты, если pH его составляет 2,3. Константа диссоциации бензойной кислоты $K=6\cdot10^{-5}$.

23-110. Насыщенный раствор бензойной кислоты $C_6H_5COOH$ в воде имеет pH=3,0 (при 20 °С). Растворимость бензойной кислоты составляет 0,3 г в 100 мл воды. Вычислите константу диссоциации бензойной кислоты. Сравните с табличными данными и укажите причины расхождения.

23-111. Насыщенный при обычных условиях водный раствор диоксида углерода имеет концентрацию $\sim$0,034 моль/л и pH=3,7. Оцените константу диссоциации угольной кислоты, предполагая, что весь растворенный $CO_2$ находится в виде кислоты.

23-112. Ниже приведены некоторые характеристики водных растворов диоксида углерода:

| *t*, °С | *p**, Па | *c*, моль/л | pH | *t*, °С | *p**, Па | *c*, моль/л | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | $1{,}01\cdot10^5$ | 0,0342 | 3,5 | 26 | $3{,}9\cdot10^5$ | 0,130 | 3,4 |
| 0 | $3{,}6\cdot10^5$ | 0,275 | 3,3 | 25 | $7{,}9\cdot10^5$ | 0,269 | 3,3 |
| 25 | $1{,}01\cdot10^5$ | 0,0342 | 3,7 | 25 | $18{,}9\cdot10^5$ | 0,647 | 3,3 |

* Давление $CO_2$ над раствором.

Какие сведения можно получить из этих данных?

23-113. Ионное произведение (константа автопротолиза) чистого этилового спирта равно $8\cdot10^{-20}$ (при 25 °С). Вычислите pH чистого этилового спирта и pH 0,01 *М* раствора $C_2H_5ONa$ в этиловом спирте. Какой это раствор — щелочной или кислый?

23-114. Вычислите активности и концентрации ионов $H^+$, $HSO_4^-$ и $SO_4^{2-}$ в 0,5 *М* растворе $H_2SO_4$, если константа диссо-

циации серной кислоты по второй ступени равна:

$$K_2 = \frac{a_{H^+} a_{SO_4^{2-}}}{a_{HSO_4^-}} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$$

Вычислите pH этого раствора.

23-115. Докажите, что константы равновесия двух следующих процессов

$$H_3PO_4 = H^+ + H_2PO_4^-$$

и

$$H_3PO_4 + H_2O = H_3O^+ + H_2PO_4^-$$

численно равны. Приведите другие примеры.

## § 24. ГИДРОЛИЗ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ. АМФОТЕРНОСТЬ

24-1. Перечислите причины, почему растворы большинства солей не показывают нейтральную реакцию среды. Укажите, от каких факторов зависит pH растворов солей.

24-2. Объясните, почему водный раствор $AlCl_3$ имеет кислую реакцию, хотя это вещество не содержит атомов водорода.

24-3. Водные растворы HCl и $FeCl_3$ показывают кислую реакцию. Это можно объяснить следующими уравнениями реакций:

$$HCl + H_2O = H_3O^+ + Cl^-$$

$$FeCl_3 + 2H_2O = H_3O^+ + Cl^- + FeOHCl_2$$

Укажите признаки сходства и различия этих процессов. Назовите процессы.

24-4. В литературе можно встретить следующие определения гидролиза:

1) Гидролизом называется обменная реакция веществ с водой. При этом имеет место смещение равновесия диссоциации воды $H_2O = H^+ + OH^-$, вследствие связывания одного из ее ионов (или обоих) ионами растворенного вещества с образованием малодиссоциированного или малорастворимого продукта.

2) Под гидролизом или гидролитическим расщеплением соли поцимают ее разложение водой с получением вновь кислоты и основания, из которых была образована соль.

3) Гидролиз есть процесс, противоположный процессу образования солей.

4) Гидролиз — процесс расщепления веществ водой, который отличается тем, что составные части воды соединяются с продуктами расщепления.

5) Традиционно реакцию взаимодействия ионов соли с водой называют реакцией гидролиза соли.

Отнеситесь критически к каждому определению. Укажите их недостатки и преимущества. Предложите свое собственное определение.

24-5. Процесс нейтрализации слабого основания сильной кислотой, например, $NH_4OH$ и HCl в ионном виде может быть

записан уравнением:

$$NH_4OH + H^+ = NH_4^+ + H_2O$$

Реакция, протекающая в обратном направлении, записывается уравнением:

$$NH_4^+ + H_2O = NH_4OH + H^+$$

и называется гидролизом. Предложите на основе принципа Ле Шателье определение реакции гидролиза, используя понятие нейтрализации и наоборот, дайте определение процесса нейтрализации через понятие гидролиза. Какое понятие более обобщающее — гидролиз или нейтрализация?

24-6. Ниже приведены примеры уравнений реакций гидролиза солей 1) $NH_4Cl$, 2) $NaCH_3COO$, 3) $NH_4CH_3COO$, 4) $FeCl_3$, 5) $NaCl$, записанные сокращенным молекулярно-ионным способом:

1) $NH_4^+ + H_2O = NH_4OH + H^+$ $pH < 7$

2) $CH_3COO^- + H_2O = CH_3COOH + OH^-$ $pH > 7$

3) $NH_4^+ + CH_3COO^- + H_2O = NH_4OH + CH_3COOH$ $pH \approx 7$

4) $Fe^{3+} + H_2O = FeOH^{2+} + H^+$ $pH < 7$

$FeOH^{2+} + H_2O = Fe(OH)_2^+ + H^+$

$Fe(OH)_2^+ + H_2O = Fe(OH)_3 + H^+$

5) Реакция гидролиза NaCl не проходит $pH \approx 7$

Какие соли и ионы могут подвергаться реакции гидролиза? Сформулируйте правило (алгоритм) написания уравнений реакции гидролиза.

24-7. Напишите сокращенным молекулярно-ионным способом уравнения реакций гидролиза следующих солей (если это возможно):

1) $Na_2CO_3$, $NaHCO_3$, $NH_4HCO_3$
2) $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe(OH)Cl_2$
3) $NaClO_4$, $NH_4ClO_4$
4) $NaNO_2$, $NH_4NO_2$, $NH_4NO_3$
5) $Na_2S$, $(NH_4)_2S$, $NH_4HS$
6) $Na_2SO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $NH_4HSO_4$
7) $NaCH_3COO$, $NH_4CH_3COO$
8) $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe(OH)SO_4$, $Fe(OH)SO_3$
9) $Fe(NO_3)_3$, $Fe(OH)_2NO_3$, $Fe(OH)_2NO_2$
10) $Cu(NO_3)_2$, $Cu(OH)NO_3$, $Cu(OH)NO_2$
11) $Zn(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Ca(NO_2)_2$
12) $Cu_2SO_3$, $Cu_2SO_4$, $CuSO_4$
13) $Cu(CH_3COO)_2$, $Cu(OH)CH_3COOH$
14) $Fe(CH_3COO)_2$, $Fe(OH)(CH_3COO)_2$
15) $CaCl_2$, $Ca(CH_3COO)_2$

Укажите реакцию среды (кислая, щелочная или нейтральная).

24-8. Реакцию гидролиза иона алюминия обычно представляют в виде следующих стадий:

$$Al^{3+} + H_2O = AlOH^{2+} + H^+$$

$$AlOH^{2+} + H_2O = Al(OH)_2^+ + H^+$$

Чтобы сместить равновесие реакций вправо и получить $Al(OH)_3$, добавляют щелочь. Как Вы думаете, какой способ объяснения образования осадка гидроксида алюминия более правильный: 1) гидроксид-ионы взаимодействуют с ионами водорода с образованием молекул воды

$$Al^{3+} + H_2O = AlOH^{2+} + H^+ \text{ и т. д.}$$

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Поэтому равновесие смещается согласно принципу Ле Шателье вправо; 2) при добавлении щелочи происходит непосредственное взаимодействие катионов и с гидроксид-ионами:

$$Al^{3+} + OH^- = AlOH^{2+}$$

$$AlOH^{2+} + OH^- = Al(OH)_2^+$$

$$Al(OH)_2^+ + OH^- = Al(OH)_3$$

24-9. Реакция среды водного раствора $MgCl_2$ нейтральна. О чем это говорит?

24-10. Расположите соединения $Na_2CO_3$, $NaHCO_3$ и NaOH в порядке увеличения pH их растворов одинаковой концентрации.

24-11. Реакция раствора $AgNO_3$ нейтральная. О чем это говорит?

24-12. Разбавленные растворы LiI и CsF нейтральны. По мере повышения концентрации раствор LiI начинает показывать кислую реакцию, а раствор CsF — щелочную. Как это объяснить?

24-13. При каких условиях можно ожидать (теоретически) нейтральную реакцию среды раствора соли?

24-14. Хлорид калия — соль, образованная сильной кислотой и сильным основанием, тем не менее его растворы имеют кислую реакцию:

| $c$, моль/л | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 |
|---|---|---|---|---|
| pH | 6,9 | 6,8 | 6,75 | 6,7 |

Как это объяснить?

24-15. Укажите способы смещения равновесия реакций гидролиза вправо:

$$CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^- + OH^-$$

$$HCO_3^- + H_2O = H_2CO_3 + OH^-$$

Как можно установить, что проходит вторая стадия?

24-16. Известно, что при увеличении концентрации соли (иона) равновесие реакции гидролиза смещается вправо. Как объяснить такое противоречие, что при добавлении воды рав-

новесие также смещается вправо, хотя добавление воды — равносильно уменьшению концентрации иона. Зависит ли pH раствора гидролизующейся соли от ее концентрации? Можно ли смещать вправо равновесие реакций гидролиза увеличением концентрации соли?

24-17. Приведите возможные способы смещения равновесия реакций гидролиза вправо и влево.

24-18. Приготовлены растворы солей $Na_2CO_3$, $FeCl_3$ и $CuSO_4$. Напишите по стадиям уравнения реакций их гидролиза. Как осуществить последнюю стадию гидролиза? Почему она не проходит в растворе, приготовленном растворением соли в воде?

24-19. В раствор соды, имеющей щелочную реакцию среды, приливают раствор кислоты. Можно ли сказать, что происходит реакция нейтрализации?

24-20. Водные растворы хлорида бериллия имеют сильно кислую реакцию. Предполагают, что гидролиз протекает по уравнениям:

$$Be^{2+} + H_2O = BeOH^+ + H^+$$
$$2Be^{2+} + 2H_2O = Be_2(OH)_2{}^{2+} + 2H^+$$
$$2Be^{2+} + H_2O = Be_2O^{2+} + 2H^+$$

Какие условия способствуют преимущественному прохождению той или иной реакции?

24-21. Какие соли железа гидролизуются сильнее $FeCl_2$ или $FeCl_3$ и почему?

24-22. У какого раствора pH больше $SnCl_2$ или $SnCl_4$ (при одинаковых концентрациях)?

24-23. Предскажите различия в процессах гидролиза $SnCl_4$ и $Sn(CH_3)_4$.

24-24. Какую реакцию среды показывает раствор $NO_2$ в воде?

24-25. Чем отличается гидролиз $BCl_3$ от гидролиза $BF_3$? Отличается ли гидролиз $AlCl_3$ от гидролиза $AlF_3$?

24-26. Гидролиз $SiCl_4$ и $Si_2Cl_6$ проходит по уравнениям:

$$SiCl_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4HCl$$
$$Si_2Cl_6 + 4H_2O = H_2Si_2O_4 + 6HCl$$

На основании приведенных уравнений укажите, как проходит гидролиз $Si_3Cl_8$.

24-27. Укажите наиболее существенные различия для следующих реакций:

$$ZnCl_2 + H_2O = Zn(OH)_2 + 2HCl$$
$$Zn(CH_3)_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2CH_4$$

24-28. Реакции гидролиза $PCl_3$ и FCl протекают согласно следующим уравнениям:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$
$$FCl + H_2O = HF + HOCl$$

Почему в одной реакции образуется HCl, а в другой HOCl? Сформулируйте правило, позволяющее предсказывать продукты в реакциях гидролиза такого типа.

24-29. Каковы должны быть заряд иона (положительный, отрицательный, высокий, низкий) и его размеры (большой, небольшой), чтобы в результате гидролиза раствор имел наименьшее значение pH?

24-30. Какими процессами и какими факторами определяется pH растворов кислых и основных солей?

24-31. Почему раствор кислой соли $NaH_2PO_4$ показывает кислую реакцию, а раствор кислой соли KHS — щелочную?

24-32. Предскажите реакцию среды (кислая или щелочная) водных растворов $Na_3PO_4$, $Na_2HPO_4$ и $NaH_2PO_4$.

24-33. Объясните различие в pH 1%-ных растворов фосфатов $Na_3PO_4$, $Na_2HPO_4$ и $NaH_2PO_4$: 12,1; 8,9 и 4,6.

24-34. Напишите уравнения реакций, обусловливающих кислую или щелочную среду водных растворов солей: 1) $NaHSO_4$, 2) $NaHCO_3$, 3) $NH_4HCO_3$, 4) $NH_4HSO_4$, 5) NaHS, 6) $NH_4HS$, 7) $NH_4HSO_3$, 8) $NaHSO_3$, 9) $AlOH(CH_3COO)_2$, 10) $FeOH(CH_3COO)_2$, 11) $NH_4H_2PO_4$, 12) $(NH_4)_2HPO_4$.

24-35. Объясните, почему при нагревании раствора $NaHCO_3$ реакция среды из слабощелочной переходит в сильнощелочную.

24-36. Раньше слабощелочная среда раствора двухзамещенного фосфата натрия $Na_2HPO_4$ объяснялась тем, что образующийся при гидролизе ион $H_2PO_4^-$ диссоциирует с образованием ионов $H^+$, которые и вызывают ослабление щелочности раствора. Все ли корректно в этом объяснении? Напишите уравнения реакций, протекающих в растворе. Достаточно ли ионов водорода, образующихся при диссоциации $H_2PO_4^-$, для создания слабощелочной среды?

24-37. В водном растворе $NaHSO_4$ возможны следующие реакции:

$$HSO_4^- + H_2O = H_2SO_4 + OH^-$$
$$HSO_4^- + H_2O = SO_4^{2-} + H_3O^+$$

Какая из реакций более вероятна и какую среду (кислую или щелочную) может иметь раствор?

24-38. pH 1%-ных растворов $Na_4P_2O_7$ и $Na_2H_2P_2O_7$ равен соответственно 10,2 и 4,2. В чем причина столь резкого различия pH растворов?

24-39. Выведите формулы для расчета константы гидролиза солей всех типов. Выразите константу гидролиза через ионное произведение воды и константу диссоциации слабой кислоты и слабого основания. Укажите, какие приближения Вы сделали при выводе формул. Каковы границы применимости выведенных соотношений?

24-40. Докажите, что константы гидролиза $K_г$, различных солей имеют следующий вид:

а) соль образована слабой кислотой и сильным основанием

$$K_г = K_в/K_{кисл}$$

б) соль образована сильной кислотой и слабым основанием

$$K_г = K_в/K_{осн}$$

в) соль образована слабой кислотой и слабым основанием

$$K_г = K_в/(K_{кисл}K_{осн})$$

где $K_в$ — ионное произведение воды; $K_{кисл}$ — константа диссоциации слабой кислоты; $K_{осн}$ — константа диссоциации слабого основания.

Опишите смысл этих формул. Укажите границы их применимости.

24-41. Выведите формулы для расчета концентраций ионов $H^+$ и $OH^-$ и pH растворов гидролизующихся солей всех типов, используя ионное произведение воды и константу диссоциации слабой кислоты и слабого основания.

Каковы границы применимости выведенных соотношений? От каких факторов зависят концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов и pH растворов гидролизующихся солей? Как изменяются концентрации ионов водорода или гидроксид-ионов и значения pH при увеличении концентрации соли в 2, 4 и 10 раз?

24-42. Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, например $NaCH_3COO$, можно представить следующим уравнением в ионном виде:

$$CH_3COO^- + H_2O = CH_3COOH + OH^- \qquad (pH > 7)$$

Константа равновесия процесса равна:

$$K = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-][H_2O]}$$

Концентрацию молекул воды $[H_2O]$ можно считать постоянной и равной $\frac{1000\ г}{18} = 55{,}56$ моль/л. Тогда

$$K_г = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

Умножим числитель и знаменатель на $[H^+]$:

$$K_г = \frac{[CH_3COO^-][OH^-][H^+]}{[CH_3COO^-][H^+]} = \frac{[CH_3COO^-]K_в}{[CH_3COO^-][H^+]} = \frac{K_в}{K_{кисл}}$$

Выведем уравнение для расчета $[OH^-]$, $[H^+]$ и pH. Согласно уравнению реакции $[CH_3COOH] = [OH^-]$, то

$$K_г = \frac{[OH^-]^2}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_в}{K_{кисл}}$$

Откуда

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_в}{K_{кисл}}\,[CH_3COO^-]} = \sqrt{\frac{K_в}{K_{кисл}}\,c_{соли}}$$

и

$$[H^+] = 10^{-14}\Big/\sqrt{\frac{K_в}{K_{кисл}}\,c_{соли}}$$

$$pH = 14 + 1/2\,(\lg K_в - \lg K_{кисл} + \lg c_{соли})$$

Выведите аналогичные соотношения для гидролиза соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием.

24-43. Вычислите pH 0,1 *M* раствора $NaCH_3COO$ ($K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

24-44. Вычислите pH 0,1 *M* раствора $NH_4Cl$ ($K_{NH_4OH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$). Повторите расчет с использованием ионной силы раствора.

24-45. Насыщенный раствор тартрата калия $KC_4H_5O_6$ имеет pH=3,56 (25 °C). Напишите уравнение реакции гидролиза. Какие нужны данные для вычисления концентрации раствора?

24-46. Раствор, содержащийся в 1 л 10,21 г фталата калия $KC_8H_5O_4$, имеет pH=4,01. Напишите уравнение реакции гидролиза, рассчитайте константу гидролиза и константу диссоциации фталевой кислоты.

24-47. Раствор, содержащий в 1 л 3,81 г тетрабората натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура), имеет pH=9,18. Напишите уравнение реакции гидролиза и вычислите константу первой стадии гидролиза, предполагая, что она обусловливает щелочную среду раствора.

24-48. Соль, образованная сильной кислотой и сильным основанием, практически гидролизу не подвергается. Какое в этом случае должно быть значение константы гидролиза (0, 1, ∞ ...)?

24-49. Соли, образованные многоосновными кислотами и многокислотными основаниями, гидролизуются по ступеням. Докажите, что полная константа гидролиза равна произведению констант гидролиза всех ступеней гидролиза.

24-50. Вычислите pH 0,2 *M* раствора NaHCOO, если $K_{HCOOH} = 1{,}7 \cdot 10^{-4}$.

24-51. Вычислите pH раствора, в 5 л которого содержится 20 г $NH_4Cl$, если $K_{NH_4OH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

24-52. Вычислите константу диссоциации $BeOH^+$

$$BeOH^+ = Be^{2+} + OH^-$$

исходя из того, что pH $2 \cdot 10^{-2}$ *M* раствора $BeCl_2$ составляет 4,2.

24-53. Найдите связь между константами равновесия следующих процессов:

$$Zn^{2+} + H_2O = ZnOH^+ + H^+$$

$$ZnOH^+ = Zn^{2+} + OH^-$$

24-54. Получите как можно больше сведений из данных: 0,1 *М* раствор $CuSO_4$ имеет pH = 4,2 (при 15 °С).

24-55. Растворимость $NH_4Cl$ в 100 г воды при 20 °С равна 37,2 г ($\rho = 1{,}08$ г/см$^3$). В колбу внесли 10 мл насыщенного раствора $NH_4Cl$ и довели объем раствора водой до 250 мл. Рассчитайте pH полученного раствора.

24-56. Рассчитайте с учетом ионной силы раствора pH раствора, в 1 л которого содержится а) 0,005 моль $NaCH_3COO$ и 0,005 моль NaCl; б) 0,005 моль $NaCH_3COO$ и 0,005 моль $CH_3COOH$. Константа диссоциации $K_{CH_3COOH} = 1{,}86 \cdot 10^{-5}$.

24-57. Концентрация насыщенного раствора буры при обычных условиях составляет $\approx 2{,}5\%$ (масс.), pH = 9,3. При 100 °С концентрация возрастает до 33% (масс.). Какие задачи можно составить на основании этих данных?

24-58. Вычислите константу диссоциации HCOOH, исходя из того, что 0,25 *М* раствор NaHCOO имеет pH = 8,6.

24-59. Вычислите константу диссоциации $NH_4OH$, исходя из того, что 0,40 *М* раствор $NH_4NO_3$ имеет pH = 4,8.

24-60. Докажите, что произведение константы гидролиза $K_г$ иона на константу диссоциации иона $K_{дисс}$, образующегося в результате реакции гидролиза, есть ионное произведение воды:

$$K_в = K_г K_{дисс}$$

24-61. Вычислите константу диссоциации иона $ZnOH^+$, исходя из того, что 0,30 *М* раствор $Zn(ClO_4)_2$ имеет pH = 4,8

$$ZnOH^+ = Zn^{2+} + OH^-$$

24-62. Объясните, почему 25%-ный раствор KF имеет pH = 8,6.

24-63. Раствор гидроксиламина $NH_2OH$ имеет щелочную реакцию среды. Укажите, какое из уравнений правильнее объясняет причину этого явления:

$$NH_2OH + H_2O = HNH_2OH^+ + OH^-$$

или

$$NH_2OH = NH_2^+ + OH^-$$

24-64. Предполагают, что гидролиз тетрабората натрия протекает в две стадии:

$$B_4O_7^{2-} + 3H_2O = 2H_3BO_3 + 2BO_2^-$$

$$BO_2^- + 2H_2O = H_3BO_3 + OH^-$$

Как рассчитать pH раствора тетрабората натрия известной концентрации?

24-65. Ниже приведены константы диссоциации некоторых слабых оснований:

| | |
|---|---|
| Гидрат аммиака $NH_3 \cdot H_2O$ | $1{,}75 \cdot 10^{-5}$ |
| Гидразин-гидрат $N_2H_4 \cdot H_2O$ | $9{,}8 \cdot 10^{-7}$ |
| Пиридин-гидрат $C_5H_5N \cdot H_2O$ | $1{,}5 \cdot 10^{-9}$ |
| Анилин-гидрат $C_6H_5NH_2 \cdot H_2O$ | $4{,}2 \cdot 10^{-10}$ |
| Гидроксиламин-гидрат $NH_2OH \cdot H_2O$ | $9{,}6 \cdot 10^{-9}$ |

При помощи какого из реактивов можно приготовить водный раствор с pH = 11?

24-66. Рассчитайте pH растворов, получаемых смешиванием равных объемов растворов одинаковых концентраций (0,01 моль/л)

1) HCl и NaOH
2) HCl и $NH_4OH$
3) HCl и $CH_3COOH$
4) $CH_3COOH$ и NaOH
5) $CH_3COOH$ и $NH_4OH$
6) HCl и $NH_4Cl$
7) $NH_4OH$ и $NH_4Cl$
8) HCl и $NaCH_3COO$
9) NaOH и $NaCH_3COO$
10) $NH_4Cl$ и $NaCH_3COO$

24-67. Составьте уравнения реакций, протекающих в водных растворах:

1) $AlCl_3 + H_2O$
2) $AlCl_3 + NaOH$
3) $AlCl_3 + NH_4OH$
4) $AlCl_3 + (NH_4)_2CO_3$
5) $AlCl_3 + (NH_4)_2S$

Напишите уравнения реакций сокращенным молекулярно-ионным методом. Перечислите признаки необратимого гидролиза.

24-68. Объясните, почему при введении в раствор $FeCl_3$ раствора соды в осадок выпадает не карбонат железа, а его гидроксид. Напишите уравнения процессов.

24-69. В чем состоит отличие реакций гидролиза $Al(CH_3COO)_3$ и $Al_2S_3$?

24-70. Оцените pH раствора, полученного растворением 0,001 г $NH_4Cl$ в 10 л воды. $K_{NH_4OH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

24-71. В растворы уксусной и хлороводородной кислот добавлено некоторое количество а) ацетата натрия, б) ацетата аммония. Как изменится концентрация ионов водорода и pH в этих растворах?

24-72. В растворы $NH_4OH$ и KOH добавлено некоторое количество а) хлорида аммония, б) ацетата аммония. Как изменится концентрация ионов водорода и pH этих растворов?

24-73. В раствор, содержащий уксусную кислоту и ацетат натрия, добавлено некоторое количество а) HCl, б) NaOH. Объясните как и почему изменится pH раствора.

24-74. В раствор, содержащий $NH_4OH$ и $NH_4Cl$ добавлено некоторое количество а) HCl, б) NaOH. Объясните, как и почему изменится pH раствора.

24-75. Вычислите pH исходных 0,10 *M* растворов кислоты или щелочи и растворов, полученных прибавлением к 100 мл воды или исходного раствора 1 мл 0,10 *M* раствора кислоты или щелочи:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Исходный раствор (100 мл 0,10 *M*) | $H_2O$ | $H_2O$ | HCl | HCl | NaOH | NaOH |
| Прибавлено (1 мл 0,10 *M*) | HCl | NaOH | HCl | NaOH | HCl | NaOH |

Вычисления проведите, используя концентрации и активности (учитывая ионную силу раствора). Какие выводы можно сделать о поведении растворов хлороводородной кислоты и гидроксида натрия?

24-76. Изучите приведенные ниже сведения о pH растворов уксусной кислоты и ацетата натрия:

| | pH |
|---|---|
| 0,1 *M* $CH_3COOH$ | 2,40 |
| 0,1 *M* $CH_3COOH$+0,1 *M* $NaCH_3COO$ | 4,65 |
| 0,01 *M* $CH_3COOH$ | 3,40 |
| 0,01 *M* $CH_3COOH$+0,01 *M* $NaCH_3COO$ | 4,71 |

Сформулируйте как можно больше выводов.

24-77. Ниже приведены значения pH 0,1 *M* растворов хлороводородной кислоты, гидроксида натрия и буферных растворов:

| | Исходный раствор | к 100 мл раствора добавлен 1 мл 0,10 *M* раствора | | после 10-кратного разбавления водой |
|---|---|---|---|---|
| | | HCl | NaOH | |
| 0,10 *M* HCl | 1,00 | 1,00 | 1,01 | 2,00 |
| 0,10 *M* NaOH | 13,00 | 12,99 | 13,00 | 12,00 |
| 0,10 *M* $CH_3COOH$+ +0,10 *M* $NaCH_3COO$ | 4,76 | 4,75 | 4,77 | 4,76 |
| 0,10 *M* $NH_4OH$+ +0,10 *M* $NH_4Cl$ | 9,26 | 9,25 | 9,28 | 9,27 |

Объясните, почему растворы хлороводородной кислоты и гидроксида натрия нельзя назвать буферными. Рассчитайте pH исходных растворов и растворов, полученных в результате описанных операций, сравните рассчитанные значения pH с вышеприведенными и обсудите причины возможных различий.

24-78. При введении щелочи в раствор сильной кислоты pH раствора в начале нейтрализации почти не изменяется. Тем не менее раствор сильной кислоты (как и щелочи) не называют буферным. Почему?

24-79. Буферное действие ацетатного раствора (смесь ацетата натрия и уксусной кислоты) обычно объясняют следующими реакциями:

$$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$$

$$CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$$

Будет ли сохраняться буферное действие относительно $OH^-$, если использовать только $CH_3COOH$? Будет ли сохраняться буферное действие относительно $H^+$, если использовать только $CH_3COO^-$?

24-80. Будет ли раствор $NH_4CH_3COO$ буферным? Имейте в виду, что при введении в раствор ионов водорода проходит процесс:

$$H^+ + CH_3COO^- = CH_3COOH$$

а при введении гидроксид-ионов

$$OH^- + NH_4^+ = NH_4OH$$

24-81. Ацетатный буферный раствор имеет состав $CH_3COOH+NaCH_3COO$. Будет ли буферной смесь $CH_3COOH+NH_4CH_3COO$?

24-82. Будет ли обладать буферным действием смесь слабой кислоты и соли другой слабой кислоты, например раствор $CH_3COOH$ и $NaCOOH$? В этом растворе при добавлении кислоты проходит реакция:

$$COOH^- + H^+ = HCOOH$$

а при добавлении щелочи:

$$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$$

24-83. К буферному раствору $HPO_4^{2-}$—$H_2PO_4^-$ добавлена кислота:

$$HPO_4^{2-} + H^+ = H_2PO_4^-$$
$$H_2PO_4^- + H^+ = H_3PO_4$$

Какая из реакций протекает в большей степени?

К тому же раствору добавлена щелочь:

$$HPO_4^{2-} + OH^- = PO_4^{3-} + H_2O$$
$$H_2PO_4^- + OH^- = HPO_4^{2-} + H_2O$$

Какая из реакций проходит в растворе в большей степени?

24-84. Океанская вода ведет себя как буферный раствор при поступлении в нее щелочных или кислых вод. Опишите процессы, ответственные за буферное действие воды, учитывая, что над водой в воздухе содержится диоксид углерода, а в морских осадках имеется карбонат кальция.

24-85. pH раствора, приготовленного из 48,5 мл 0,2 *M* хлороводородной кислоты и 25,0 мл 0,2 *M* раствора хлорида калия, равен 1,0. Вычислите pH раствора, состоящего из 48,5 мл 0,2 *M* HCl и 25 мл воды и объясните, почему первый раствор проявляет буферные свойства?

24-86. Концентрацию ионов водорода в буферной смеси $CH_3COOH+CH_3COONa$ можно рассчитать по формуле

$$[H^+] = \frac{K_{CH_3COOH} c_{кисл}}{c_{соли}}$$

Выведите эту формулу и формулу для расчета концентрации ионов водорода в буферной смеси $NH_4OH+NH_4Cl$. Перечислите ограничения в применении этих формул.

24-87. Вычислите pH раствора, содержащего 0,05 моль/л $NH_4OH$ и 0,05 моль/л $NH_4Cl$ ($K_{NH_4OH}=1{,}8\cdot10^{-5}$).

24-88. Вычислите pH раствора, полученного смешением 500 мл 0,02 *M* раствора $CH_3COOH$ и 500 мл 0,2 *M* раствора $NaCH_3COO$ ($K_{CH_3COOH}=1{,}8\cdot10^{-5}$).

24-89. Вычислите pH раствора, полученного растворением 1,08 г хлорида аммония в 250 мл 0,5 *M* раствора гидроксида натрия.

24-90. Какое количество (в г) $NH_4Cl$ следует прибавить к 100 мл 0,01 *М* раствора $NH_4OH$, чтобы среда стала нейтральной ($K_{NH_4OH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$)? Какое количество HCl дает такой же эффект?

24-91. Почему амфотерные электролиты являются слабыми кислотами и слабыми основаниями? Могут ли быть амфотерные электролиты сильными кислотами и основаниями?

24-92. Составьте уравнения реакций превращения ионов в водных растворах при изменении среды растворов:

$$Zn^{2+} \longrightarrow ZnO_2^{2-}$$
$$ZnO_2^{2-} \longrightarrow Zn^{2+}$$
$$Al^{3+} \longrightarrow AlO_2^-$$
$$AlO_2^- \longrightarrow Al^{3+}$$

Укажите условия протекания реакций.

24-93. Ниже дан пример последовательности операций при составлении уравнений реакций превращения одного иона в другой при изменении pH среды. Предположим, что ион $Cr_2O_7^{2-}$ следует перевести в ион $CrO_4^{2-}$:

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow CrO_4^{2-}$$
$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2CrO_4^{2-}$$
$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + H_2O$$
$$Cr_2O_7^{2-} + OH^- \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + H_2O$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- = 2CrO_4^{2-} + H_2O$$

Противоположный переход $CrO_4^{2-}$ в $Cr_2O_7^{2-}$ записывается так:

$$CrO_4^{2-} \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}$$
$$2CrO_4^{2-} \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}$$
$$2CrO_4^{2-} \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$
$$2CrO_4^{2-} + H^+ \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$
$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ = Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Обратите внимание на то, в каком случае записывается ион $OH^-$ или $H^+$, способствующий превращению, и на каком этапе составления уравнения справа от знака стрелки прибавляется молекула воды. Записать уравнение со знаком равенства можно, только убедившись в равенстве числа атомов и зарядов по обе стороны от знака равенства. Проверьте составленный Вами алгоритм написания уравнений на примере переходов $Al^{3+}$ в $AlO_2^-$ и $AlO_2^-$ в $Al^{3+}$.

24-94. Напишите уравнения реакций превращения следующих ионов при изменении pH среды:

1) $Cr^{3+} \longrightarrow CrO_2^-$
2) $CrO_2^- \longrightarrow Cr^{3+}$
3) $Zn^{2+} \longrightarrow ZnO_2^{2-}$
4) $ZnO_2^{2-} \longrightarrow Zn^{2+}$
5) $B_4O_7^{2-} \longrightarrow BO_3^{3-}$
6) $BO_3^{3-} \longrightarrow B_4O_7^{2-}$
7) $Si_4O_9^{2-} \longrightarrow Si_2O_5^{2-}$
8) $P_2O_7^{4-} \longrightarrow PO_4^{3-}$
9) $PO_4^{3-} \longrightarrow P_2O_7^{4-}$
10) $P_2O_7^{4-} \longrightarrow HPO_4^{2-}$
11) $AlO_2^- \longrightarrow Al(OH)_3$
12) $Cr^{3+} \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}$
13) $CrO_4^{2-} \longrightarrow Cr^{3+}$

При составлении уравнений реакций пользуйтесь следующими правилами: следует уравнять числа атомов, определяющих название иона (хром, цинк, бор, фосфор и т. д.), в правой части уравнения написать формулу воды, подсчитать число атомов кислорода в обеих частях уравнения и, если слева имеется избыток атомов кислорода, перед знаком равенства прибавить ионы водорода, а если недостаток — прибавить гидроксид-ионы и уравнять числа атомов кислорода и водорода по обе стороны знака равенства. Какие уравнения не составляются при помощи этого алгоритма?

24-95. Укажите, какую среду (кислую, нейтральную или щелочную) имеют растворы $K_2CrO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2CrO_4$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

24-96. Объясните, почему водные растворы дихромата калия имеют кислую среду, а хромата — щелочную. Напишите уравнения реакций, определяющих среду растворов этих солей.

24-97. В водных растворах хромата натрия и дихромата натрия одновременно присутствуют дихромат- и хромат-ионы. Укажите способы смешения равновесия в сторону образования одного из ионов и напишите уравнения реакций.

24-98. Реакции гидролиза дихромат-иона и хромат-иона выражаются уравнениями:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$
$$CrO_4^{2-} + H_2O = HCrO_4^- + OH^-$$

Напишите уравнения реакций превращения одного иона в другой при изменении pH среды.

24-99. На примере реакций превращения одного иона в другой при изменении pH среды:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- = 2CrO_4^{2-} + H_2O$$
$$2CrO_4^{2-} + H^+ = Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Сформулируйте условия осуществимости такого перехода.

24-100. Почему, если в раствор хромата натрия вводить под давлением $CO_2$, то образуется дихромат? Напишите уравнение процесса.

24-101. Аминоуксусная кислота (гликоколь) $NH_2CH_2COOH$ является амфотерным электролитом. Напишите уравнения реакций этой кислоты с ионами $H^+$ и $OH^-$. Будет ли аминоуксусная кислота взаимодействовать с $CH_3COOH$ и $NH_4OH$?

## § 25. ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ

25-1. При сливании 1 л 0,1 *М* раствора $FeCl_3$ и 1 л 0,6 *М* раствора KCN получается раствор, в котором методами качественного химического анализа не обнаруживаются ионы $Fe^{3+}$ и $CN^-$,

но обнаруживаются ионы $Cl^-$ и $K^+$. Напишите уравнение реакции.

25-2. К раствору $FeCl_3$ прибавлен раствор KCN. Как Вы думаете, каков будет продукт реакции: $Fe(CN)_3$ или же $[Fe(CN)_6]^{3-}$? Что предпочтительнее — равномерное распределение ионов $CN^-$ среди большого числа ионов железа с образованием $[Fe(CN)(H_2O)_5]^{2+}$ или же образование малого числа ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$, т. е. концентрирование ионов $CN^-$ у немногих ионов железа?

25-3. Предложите известные Вам способы качественного и количественного определения состава водных растворов, содержащих соли: 1) KCN, 2) $Fe(CN)_3$, 3) $K_3[Fe(CN)_6]$, 4) $Fe(CN)_2$, 5) $K_4[Fe(CN)_6]$.

25-4. Часто смещение равновесия демонстрируют на примере реакции образования роданида железа красного цвета:

$$FeCl_3 + 3NH_4SCN = Fe(SCN)_3 + 3NH_4Cl$$

Введение в раствор $FeCl_3$ и $NH_4SCN$ приводит к усилению красной окраски, а введение $NH_4Cl$ к ее ослаблению. Однако, если считать, что соли $FeCl_3$ и $NH_4SCN$ — сильные электролиты, а $Fe(SCN)_3$ — слабый электролит, что уравнение реакции можно записать сокращенным молекулярно-ионным способом

$$Fe^{3+} + 3SCN^- = Fe(SCN)_3$$

из которого следует, что $NH_4Cl$ не может смещать равновесия. Почему прибавление кристаллического $NH_4Cl$ ослабляет окраску?

25-5. При обычных условиях 1 объем воды растворяет 0,02 объема водорода, 400 объемов HCl и 700 объемов $NH_3$. Почему растворимость HCl и $NH_3$ так велика?

25-6. Почему хлорная кислота наиболее удобный и часто используемый электролит для приготовления растворов с заданной ионной силой?

25-7. Раствор соли состава $Fe(CN)_2 \cdot 4KCN$ не показывает реакций на ионы $Fe^{3+}$ и $CN^-$. Осмотическое давление 0,002 *М* раствора этой соли при 0 °С равно 22610 Па. Температура замерзания этого раствора —0,018 °С. Какова координационная формула соли?

25-8. Напишите уравнения реакций взаимодействия нитрата серебра со следующими комплексными соединениями: $PtCl_4 \cdot 6NH_3$, $PtCl_4 \cdot 5NH_3$, $PtCl_4 \cdot 4NH_3$, $PtCl_4 \cdot 3NH_3$, $PtCl_4 \cdot 2NH_3$.

25-9. Синтезированы кристаллические соединения следующих составов $CrCl_3 \cdot 3NH_3$, $CrCl_3 \cdot 4NH_3$, $CrCl_3 \cdot 5NH_3$, $CrCl_3 \cdot 6NH_3$. Из этих солей приготовлены 0,01 *М* растворы, которые изучали: 1) действием $AgNO_3$, 2) методом, основанным на измерении электропроводимости, 3) криоскопическим методом (который показывает число частиц, образующихся при растворении

соли). Получены следующие результаты:

| | Число осаждающихся ионов $Cl^-$ | Электропроводимость соответствует электропроводимости раствора соли той же концентрации | $t_{зам}$ 0,01 $m$ раствора, °С |
|---|---|---|---|
| $CrCl_3 \cdot 3NH_3$ | 0 | $H_2O$ | —0,018 |
| $CrCl_3 \cdot 4NH_3$ | 1 | KCl | —0,035 |
| $CrCl_3 \cdot 5NH_3$ | 2 | $BaCl_2$ | —0,050 |
| $CrCl_3 \cdot 6NH_3$ | 3 | $K_3PO_4$ | —0,070 |

Объясните характер изменения свойств раствора по мере увеличения числа молекул аммиака в составе соли. Напишите координационные формулы соединений. Каково координационное число хрома?

25-10. Как объяснить, что мольная ионная электропроводимость иона $[Fe(CN)_6]^{3-}$ значительно выше, чем, например ионов $F^-$ или $Cl^-$?

25-11. Напишите формулы соединений, образующихся при последовательном замещении лиганда $NH_3$ на $NO_2^-$ в $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Постройте графическую зависимость (качественную) электропроводимости и температуры замерзания растворов соединений от числа ионов $NO_2^-$.

25-12. Объясните, почему в отличие от алюминия цинк растворяют не только сильные щелочи, но и растворы аммиака и солей аммония. Напишите уравнения реакций.

25-13. Напишите уравнения реакций растворения цинка в растворах кислот и щелочей, используя ионы $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Аналогичные уравнения напишите для реакций комплексных ионов алюминия.

25-14. Составьте уравнения реакций растворения оксида цинка в растворах кислот и щелочей, используя ионы $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

25-15. На растворы хлорида цинка действуют растворами NaOH и $NH_4OH$. Напишите уравнения реакций. Укажите, чем отличаются процессы и что в них общего?

25-16. При взаимодействии $Al(OH)_3$ с щелочами образуются соответствующие алюминаты, например

$$NaOH + Al(OH)_3 = Na[Al(OH)_4]$$

Напишите уравнение реакции с $NH_4OH$.

25-17. Объясните, почему координационные числа комплексообразователя в кислой и щелочной средах различны: $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Al(OH)_4]^-$, $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Приведите другие примеры.

25-18. Напишите уравнения взаимных переходов ионов 1) $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Zn(OH)_4]^{2-}$, 2) $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Cu(OH)_4]^{2-}$, 3) $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ и $[Be(OH)_4]^{2-}$, 4) $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Al(OH)_4]^-$.

Укажите среду (кислая или щелочная), которую необходимо создать в растворе для перехода ионов. Напишите также уравнения процессов, используя простейшие (не комплексные) формулы ионов (например, $ZnO_2^{2-}$ или $AlO_2^-$).

25-19. Напишите уравнения реакции диссоциации ионов $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ по типу диссоциации кислот. Какой из ионов обладает более сильными кислотными свойствами?

25-20. Выразите константу гидролиза $K_г$

$$Al^{3+} + H_2O = AlOH^{2+} + H^+$$

через константу нестойкости $K_{нест}$

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} = [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$$

25-21. Почему водный раствор соли $[Co(OH)(NH_3)_5]^{2+}$ имеет pH>7? Напишите уравнение процесса, ответственного за реакцию среды.

25-22. Уравнение реакции гидролиза $[Co(OH)(NH_3)_5]^{2+}$ может быть выражено в виде:

$$[Co(OH)(NH_3)_5]^{2+} + H_2O = [Co(H_2O)(NH_3)_5]^{3+} + OH^-$$

Укажите, к каким типам реакций может быть отнесена эта реакция гидролиза?

25-23. Какой из ионов следующих пар обладает более сильными кислотными свойствами:

а) $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ или $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$

б) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ или $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$

25-24. Какую среду (кислую или щелочную) имеют растворы солей $[Co(H_2O)(NH_3)_5]Cl_3$ и $[Co(OH)(NH_3)_5]Cl_2$?

25-25. Укажите основное отличие двойных солей от комплексных.

25-26. Какова температура замерзания 0,01 *М* раствора $KAl(SO_4)_2$, если криоскопическая постоянная $K_{H_2O} = 1{,}86$.

25-27. Соль Мора содержит 14,23% $Fe^{2+}$, 9,20% $NH_4^+$ 49,00% $SO_4^{2-}$ и 27,57% $H_2O$. Составьте формулу этой двойной соли. Ее 0,01 *М* раствор замерзает при —0,093 °С.

25-28. Почему квасцы растворимы значительно хуже, чем отдельные составляющие их сульфаты?

25-29. pH 0,1 *М* раствора квасцов $KAl(SO_4)_2$ равен 3,2. Вычислите pH раствора $Al_2(SO_4)_3$ той же концентрации по алюминию. Какой вывод следует из сравнения pH этих двух растворов?

25-30. Ионизационная изомерия комплексных соединений заключается в различном распределении ионов между внутренней и внешней сферами. Следствие этого проявляется в различном характере диссоциации комплексных соединений на ионы. Так, вещество состава $CoSO_4Br(NH_3)_5$ существует в виде двух изомеров: один с нитратом серебра дает осадок $Ag_2SO_4$, другой —

AgBr; при действии хлорида бария один дает осадок $BaSO_4$, другой не образует осадка; водные растворы одного изомера имеют бóльшую электропроводимость.

Напишите координационные формулы изомеров, учитывая, что координационное число кобальта 6.

**25-31.** Вещество состава $PtSO_4(OH)_2(NH_3)_4$ образует два ионизационных изомера. Водный раствор одного из них нейтрален, раствор другого изомера показывает щелочную реакцию среды. Напишите координационные формулы изомеров, учитывая, что координационное число платины равно 6, а ион $SO_4^{2-}$ в данном соединении занимает место двух лигандов (бидентатен).

25-32. Какой изомер $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — *цис-* или *транс-* получится при действии $NH_3$ на $K[Pt(NH_3)Cl_3]$?

25-33. Укажите, какой изомер — *цис-* или *транс-* получится при расщеплении $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$:

$$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl = NH_3 + [Pt(NH_3)_2Cl_2]$$

**25-34.** Комплексообразователи $Cu^+$, $Ag^+$, $Au^+$ при невысокой концентрации лигандов в растворе чаще всего имеют координационное число 2 и образуют ионы линейного строения. При большой концентрации лигандов координационное число возрастает до 3 и ионы приобретают треугольное строение. Комплексообразователи $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$ и $Hg^{2+}$ при низких концентрациях лигандов имеют координационное число 3 и образуют ионы треугольного строения, при высоких концентрациях лигандов — координационное число становится равным 4 и они образуют ионы тетраэдрического строения.

Опишите возможные изменения электронного строения указанных комплексообразователей при увеличении концентрации лигандов в растворе.

25-35. Предскажите магнитные свойства ионов а) $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, б) $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$, в) $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, г) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, д) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, е) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Предскажите магнитные свойства ионов, у которых молекулы воды замещены на $NH_3$, $F^-$ или $CN^-$. Решите аналогичные задачи для других *d*-элементов 4 периода.

25-36. Раствор $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ имеет зеленую окраску. Объясните, почему исчезает окраска при введении ионов $CN^-$.

25-37. Безводный сульфат меди $CuSO_4$ имеет белый цвет. При растворении в воде получается голубой раствор. Каков состав ионов, обусловливающих голубую окраску раствора?

Если в раствор сульфата меди добавить ионы $C_2O_4^{2-}$, то выпадает белый осадок, который растворяется в избытке $C_2O_4^{2-}$ и окраска растворов снова становится голубой. Напишите уравнения соответствующих реакций.

25-38. К раствору медного купороса приливают раствор хлороводородной кислоты. Предскажите изменения, которые про-

изойдут в растворе. Напишите уравнения соответствующих реакций.

25-39. Окраска растворов хлорида меди $CuCl_2$ зависит от концентрации раствора, температуры, наличия других солей. Концентрированный раствор $CuCl_2$ имеет коричневую окраску, по мере разбавления окраска его изменяется на темно-зеленую, зеленую, светло-зеленую и при сильном разбавлении становится светло-голубой. Каковы причины изменения окраски раствора?

При добавлении к концентрированному раствору $CuCl_2$ хлороводородной кислоты окраска раствора становится желтой. Почему? При введении в разбавленный раствор хлорида меди хлоридов, склонных образовывать гидраты, например $CaCl_2$ или $AlCl_3$, голубые растворы превращаются в зеленые. Какова причина этого явления? Объясните, почему раствор $CuCl_2$, имеющий зеленую окраску при обычной температуре, при понижении температуры изменяет ее на голубую.

25-40. Цвет — это зрительное ощущение электромагнитного излучения с длинами волн от 400 до 760 нм. Если вещество полностью пропускает или отражает все падающие на него лучи света с длинами волн в указанной области, то оно кажется бесцветным или белым, если же поглощает — то черным. При избирательном поглощении света какой-либо длины волны оставшиеся лучи, прошедшие через вещество или отраженные от него, создают ощущение цветности. Такой цвет называется дополнительным (наблюдаемым):

| Длина волн, нм | Спектральный цвет | Дополнительный цвет |
|---|---|---|
| 400—435 | фиолетовый | зеленовато-желтый |
| 435—480 | синий | желтый |
| 480—490 | зеленовато-синий | оранжевый |
| 490—500 | сине-зеленый | красный |
| 500—560 | зеленый | пурпурный |
| 560—580 | желто-зеленый | фиолетовый |
| 580—595 | желтый | синий |
| 595—605 | оранжевый | зеленовато-синий |
| 605—730 | красный | сине-зеленый |
| 730—760 | пурпурный | зеленый |

Например, если вещество поглощает свет с длиной волны, 580—595 нм (желтый цвет), то оно будет окрашено в синий цвет.

В каких областях спектра происходит поглощение, если растворы имеют окраску: $NiCl_2$ — зеленую, $TiCl_3$ — бледную красно-пурпурную, $CuSO_4$ — синюю?

25-41. Поглощение света веществом приводит к возбуждению электронов. Разность энергий в основном и возбужденном состояниях определяет длину волны поглощаемого цвета и тем самым наблюдаемую окраску, а также ее глубину. Длине волны 400 нм соответствует энергия возбуждения 146 кДж/моль,

длине 760 нм — энергия 293 кДж/моль. Вычислите энергии возбуждения другими длинами волн видимого света.

25-42. Раствор медного купороса освещается поочередно красным, зеленым и фиолетовым светом. Какова будет его окраска?

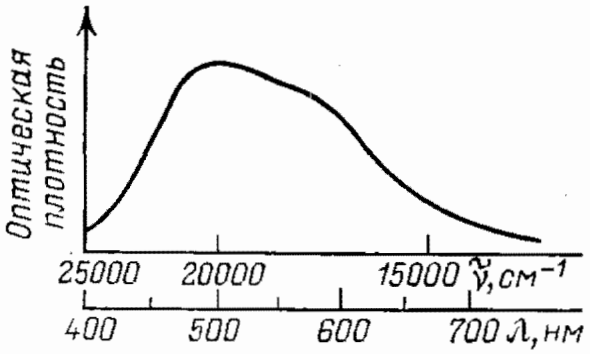



РИС. 25-1.

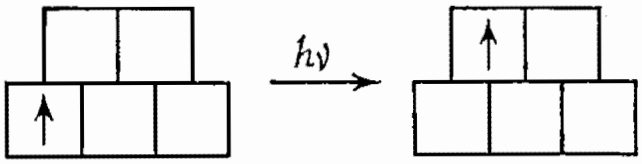
25-43. Какого цвета будет казаться красный раствор $Fe(SCN)_3$, если сосуд с ним поместить в сосуд с раствором $CuSO_4$? Какая будет окраска жидкости, если растворы смешать? Придумайте другие примеры.

25-44. Почему, если на пламя свечи смотреть сквозь слой водяного пара, оно приобретает красный цвет?

25-45. Максимум поглощения в спектре водного раствора $TiCl_3$ приходится на 504 нм. Какова окраска этого раствора? Напишите координационную формулу иона, ответственного за поглощение.

25-46. На рис. 25-1 показан спектр поглощения комплекса $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Какую окраску имеет водный раствор соли трехвалентного титана? (Воспользуйтесь данными задачи 25-40).

25-47. Спектр поглощения иона $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ показан на рис. 25-1. Спектр имеет максимум поглощения при 504 нм. Поглощение обусловлено возбуждением электрона:




Вычислите энергию возбуждения.

25-48. На рис. 25-2 показан спектр поглощения иона $[V(H_2O)_6]^{2+}$ в водном растворе. Попытайтесь предсказать окраску раствора.

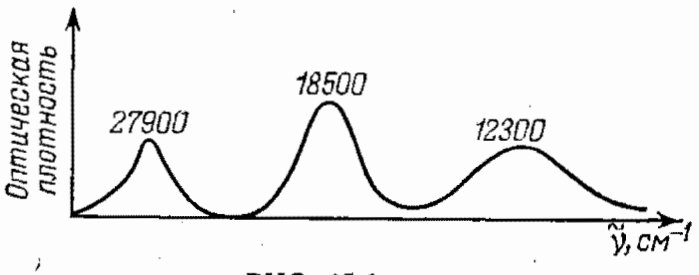
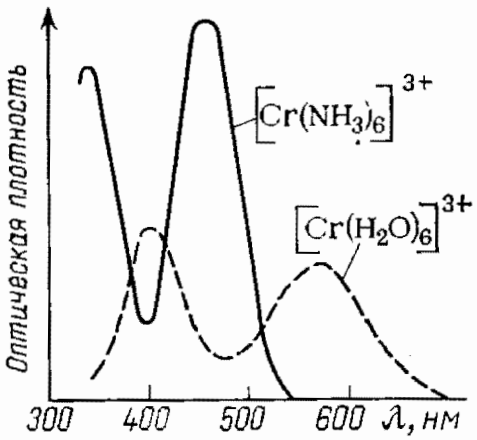



РИС. 25-2

25-49. В цилиндр с прозрачным дном налито небольшое количество окрашенной жидкости, к которой приливается вода. Как будет изменяться окраска раствора в зависимости от его концентрации, (если смотреть сверху)? В цилиндре была жидкость:

а) чернила




б) крепкий чай

в) концентрированный раствор $CuSO_4$

г) концентрированный раствор $CuCl_2$

д) концентрированный раствор $FeCl_3$

25-50. На рис. 25-3 показаны спектры поглощения $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$. Получите как можно больше сведений из этих данных.

25-51. Первая константа нестойкости иона $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ равна $4 \cdot 10^{-5}$. Рассчитайте изменение изобарного потенциала при диссоциации иона по первой ступени. Можно ли считать, что процесс диссоциации является самопроизвольным? Напишите уравнение — процесса, проходящего в системе $[Co(NH_3)_6^{3+}] = [Co(NH_3)_5^{3+}] = [NH_3] = 1$ моль/л и укажите знак $\Delta G^\circ$ процесса.

25-52. Вычислите концентрации ионов $Cl^-$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и $[Co(NH_3)_5]^{3+}$ в 0,01 $M$ растворе соли $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Константа нестойкости комплексного иона при диссоциации по первой стадии равна $4 \cdot 10^{-5}$.

25-53. Первые константы нестойкости ионов $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ равны соответственно 4,2 и $4{,}0 \cdot 10^{-5}$. Константы нестойкости при полной диссоциации тех же ионов равны: $7{,}8 \cdot 10^{-6}$ и $7{,}1 \cdot 10^{-36}$. Какой из ионов прочнее и почему?

25-54. Обсудите значения констант нестойкости $K_{\text{нест}}$ аммиакатов одно- и двухвалентной меди:

Для $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

$$K_1 = \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}][NH_3]}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]} = 7{,}2 \cdot 10^{-3}$$

$$K_2 = \frac{[Cu(NH_3)_2^{2+}][NH_3]}{[Cu(NH_3)_3^{2+}]} = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$$

$$K_3 = \frac{[Cu(NH_3)^{2+}][NH_3]}{[Cu(NH_3)_2^{2+}]} = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$$

$$K_4 = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]}{[Cu(NH_3)^{2+}]} = 7{,}1 \cdot 10^{-5}$$

Для $[Cu(NH_3)_2]^+$

$$K_1 = \frac{[Cu(NH_3)^+][NH_3]}{[Cu(NH_3)_2^+]} = 1{,}26 \cdot 10^{-5}$$

$$K_2 = \frac{[Cu^+][NH_3]}{[Cu(NH_3)^+]} = 1{,}1 \cdot 10^{-6}$$

Какой ион меди ($Cu^+$ или $Cu^{2+}$) прочнее связан с молекулами аммиака? Какие константы нестойкости следует сравнивать для получения ответа?

25-55. Первая константа нестойкости иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ равна

$$K_1 = \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}][NH_3]}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]} = 7{,}2 \cdot 10^{-3}$$

Константа нестойкости при полной диссоциации равна

$$K = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]} = 2{,}1 \cdot 10^{-13}$$

Рассчитайте концентрацию молекул аммиака в 0,01 *М* растворе комплексной соли $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$. (Сначала найдите концентрацию молекул аммиака, образующихся по первой ступени диссоциации, затем концентрацию молекул аммиака, исходя из константы нестойкости для полной диссоциации). Сравните результаты и объясните их. Можно ли рассчитать концентрацию ионов меди?

25-56. Рассчитайте концентрацию иона $[Cu(NH_3)_3]^{2+}$ в 0,01 *М* растворе соли $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$. Как рассчитать концентрации других комплексных ионов и иона $Cu^{2+}$, образующихся по 2, 3 и 4 ступеням диссоциации? Константы нестойкости см. в задаче 25-54.

25-57. Исходя из данных задачи 25-54, рассчитайте константу нестойкости иона $Cu(NH_3)_4^{2+}$ при полной диссоциации:

$$K = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}$$

25-58. Какие сведения можно получить из анализа константы нестойкости при полной диссоциации иона? Концентрацию каких частиц можно рассчитать, исходя из значения этой константы нестойкости?

25-59. В 0,01 *М* растворе $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ концентрация $NH_3$ равна $6{,}3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Вычислите константу нестойкости для диссоциации по первой ступени иона $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

25-60. Приготовлен 1 л раствора, содержащий 0,2 моль нитрата серебра и 0,5 моль аммиака. Вычислите концентрацию ионов $Ag^+$, если константа нестойкости при полной диссоциации иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ равна $6 \cdot 10^{-8}$. Укажите упрощения и предположения, которые необходимо сделать в расчетах.

25-61. Вычислите константы равновесия при 25 °С процессов

$$I_2\,(к) + I^-\,(р) = I_3^-\,(р)$$
$$I_2\,(р) + I^-\,(р) = I_3^-\,(р)$$

используя следующие данные:
растворимость кристаллического иода в чистой воде составляет 0,0013 моль/л, в 0,10 *М* растворе $NaNO_3$ — 0,0013 моль/л, в 0,10 *М* растворе KI — 0,0514 моль/л.

25-62. Вычислите константу равновесия реакции

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6CN^- = [Co(CN)_6]^{3-} + 6NH_3$$

если

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} = Co^{3+} + 6NH_3 \qquad K_{нест} = 7{,}1 \cdot 10^{-36}$$
$$[Co(CN)_6]^{3-} = Co^{3+} + 6CN^- \qquad K_{нест} = 8{,}3 \cdot 10^{-63}$$

25-63. Сливаются равные объемы 0,01 *М* растворов $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$. Рассчитайте концентрации $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $Cl^-$, $Cu(NH_3)_4^{2+}$, $Co^{3+}$, $Cu^{2+}$ и $NH_3$ в полученном растворе. Константы нестойкости полной диссоциации: для $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $7{,}1 \cdot 10^{-36}$, для $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $2{,}1 \cdot 10^{-13}$.

25-64. Сравните поведение в водном растворе двух комплексных солей $K_2[PtCl_4]$ и $K_2[CuCl_4]$. Почему равновесие диссоциации иона $[PtCl_4]^{2-}$ сдвинуто вправо, а иона $[CuCl_4]^{2-}$ — влево?

25-65. Почему комплексная соль $K_3[Fe(CN)_6]$ очень ядовита, а $K_4[Fe(CN)_6]$ — намного меньше?

25-66. Определите возможность взаимодействия в водных растворах следующих веществ и напишите уравнения реакций в сокращенном молекулярно-ионнов виде:

1) $K_4[Fe(CN)_6] + NaNO_2$
2) $K_3[Fe(CN)_6] + NH_4OH$
3) $K[Ag(CN)_2] + NaNO_2$
4) $K[Ag(CN)_2] + NH_4OH$
5) $K[Ag(NO_2)_2] + NH_4OH$
6) $K[Ag(NO_2)_2] + KCN$

25-67. Определите, возможны ли реакции замещения лигандов в следующих комплексах:

1) $[HgBr_4]^{2-} + F^-$
2) $[HgBr_4]^{2-} + Cl^-$
3) $[HgBr_4]^{2-} + I^-$
4) $[HgBr_4]^{2-} + CN^-$
5) $[HgBr_4]^{2-} + NH_3$

Какие сведения нужны для ответа?

25-68. Вычислите pH 0,01 *М* водного раствора $AlCl_3$, воспользовавшись константой диссоциации $K_{дисс}$ комплексного иона $[Al(H_2O)_6]^{3+}$

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} = [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+ \qquad K_{дисс} = 1{,}12 \cdot 10^{-5}$$

Вычислите pH того же раствора по значению константы диссоциации иона $Al(OH)^{2+}$, равному $1{,}38 \cdot 10^{-9}$. Объясните причины расхождения результатов, если они обнаружатся.

25-69. Рассчитайте pH 0,01 *М* раствора $CrCl_3$, если для процесса

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} = [Cr(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$$

константа диссоциации равна

$$K_{дисс} = \frac{[Cr(H_2O)_5OH^{2+}][H^+]}{[Cr(H_2O)_6{}^{3+}]} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$$

25-70. Константы диссоциации

$$[Э(H_2O)_6]^{3+} = [Э(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$$

равны для $Al^{3+}$ $1 \cdot 10^{-5}$ и $Cr^{3+}$ $1 \cdot 10^{-4}$. Рассчитайте pH растворов с концентрациями 0,01 моль/л ионов $Al^{3+}$ и $Cr^{3+}$.

25-71. Безводный хлорид хрома $CrCl_3$ растворяется в воде очень медленно. Однако при введении в раствор незначительного количества хлорида хрома (II) $CrCl_2$ соль $CrCl_3$ очень быстро растворяется и получается темно-зеленый раствор. Из этого раствора после упаривания и охлаждения выпадают кристаллы $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Если полученные кристаллы снова растворить в воде и к раствору добавить раствор $AgNO_3$, то в виде хлорида серебра осаждается только одна треть содержащихся в растворе хлорид-ионов. Напишите формулу комплексной соли и назовите ее.

Если разбавленный раствор этой соли долго кипятить, затем охладить и при 0 °C насыщать его хлороводородом, то выпадают фиолетово-голубые кристаллы соли хрома. При введении в раствор этой соли нитрата серебра осаждаются все хлорид-ионы. Напишите формулу этой соли и назовите ее. (Координационное число хрома $Cr^{3+}$ в этой соли также равно шести).

25-72. Предложены следующие стадии замещения хлорид-иона на гидроксид-ион в комплексном ионе $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + OH^- = [Co(NH_3)_4NH_2Cl]^+ + H_2O \qquad \text{быстрая, равновесная}$$

$$[Co(NH_3)_4NH_2Cl]^+ = [Co(NH_3)_4NH_2]^{2+} + Cl^- \qquad \text{медленная}$$

$$[Co(NH_3)_4NH_2]^{2+} + H_2O = [Co(NH_3)_5OH]^{2+} \qquad \text{быстрая}$$

Выведите кинетическое уравнение реакции. Как зависит скорость процесса от pH?

25-73. Константа скорости *транс-цис*-превращения $[Ru(H_2O)_3Cl_3]$ равна $7 \cdot 10^{-4}$ ч $^{-1}$ (298 K). Вычислите константу равновесия. Объясните причину повышенной устойчивости одного из изомеров. Вычислите $\Delta G^\circ$ превращения.

25-74. Имеются данные по скорости обмена лигандов в аквакомплексах хрома (25 °C):

$$[Cr(H_2O)_6]^{2+} + H_2{}^{18}O = [Cr(H_2O)_5H_2{}^{18}O]^{2+} + H_2O \qquad \tau_{1/2} = 10^{-9} \text{ с}$$

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + H_2{}^{18}O = [Cr(H_2O)_5H_2{}^{18}O]^{3+} + H_2O \qquad \tau_{1/2} = 10^{6} \text{ с}$$

Вычислите константы скорости реакций. Почему реакции следует рассматривать как реакции первого порядка? Какой комплекс хрома более стабилен (термодинамически, кинетически)? Какова причина большого различия в скоростях реакций?

25-75. Константа нестойкости иона $[HgI_4]^{2-}$

$$[HgI_4]^{2-} = Hg^{2+} + 4I^-$$

равна

$$K_{\text{нест}} = \frac{[Hg^{2+}][I^-]^4}{[HgI_4{}^{2-}]} = 5{,}3 \cdot 10^{-31}$$

Несмотря на столь высокую устойчивость комплекса $[HgI_4]^{2-}$

при введении в раствор радиоактивного иода $^{131}I^-$ почти сразу же обнаруживается в растворе комплекс $[Hg^{131}I_4]^{2-}$.

Константа нестойкости комплекса $[Fe(CN)_6]^{4-}$ при полной диссоциации

$$[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe^{2+} + 6CN^-$$

равна

$$K_{нест} = \frac{[Fe^{2+}]\,[CN^-]^6}{[Fe(CN)_6{}^{4-}]} = 1 \cdot 10^{-35}$$

что указывает на очень высокую стабильность комплекса. При введении в раствор цианид-ионов, содержащих $^{14}C$, даже через 5 сут обмен цианид-ионами проходит только на 2%.

Объясните столь различное поведение комплексов $[HgI_4]^{2-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

25-76. Проанализируйте данные по равновесию (константа равновесия $K$) и скорости реакций с участием комплексов кобальта (II) и (III) в водном растворе:

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6H_3O^+ = [Co(H_2O)_6]^{3+} + 6NH_4^+$$

при 25 °C $K \approx 1 \cdot 10^{25}$, $\tau_{1/2} = 1$ с

$$[Co(NH_3)_6]^{2+} + 6H_3O^+ = [Co(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_4^+$$

при 25 °C $K \approx 1 \cdot 10^{51}$, $\tau_{1/2}$ составляет несколько недель.

Какой вывод можно сделать из этих данных?

25-77. Объясните, почему скорость реакции обмена

$$[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + SO_4^{2-} = [Co(NH_3)_5SO_4]^+ + H_2O$$

почти не зависит от концентрации сульфат-ионов.

25-78. Реакция обмена

$$[Э(H_2O)_6]^{3+} + H_2{}^*O = [Э(H_2O)_5H_2{}^*O]^{3+} + H_2O$$

изучалась при помощи воды с изотопом кислорода $^{18}O$. Получены следующие данные:

| | $E_{акт}$, кДж/моль | $S_{акт}$, Дж/(К·моль) |
|---|---|---|
| $Al(H_2O)_6^{3+}$ | 113 | 117 |
| $Cr(H_2O)_6^{3+}$ | 113 | 41,8 |

Какая из реакций идет быстрее и почему?

25-79. Объясните, почему такая, казалось бы, простая реакция обмена электронами в водном растворе

$$Fe^{3+} + Fe^{2+} = Fe^{2+} + Fe^{3+}$$

кинетически затруднена? Каким способом можно ускорить процесс?

25-80. Комплексные ионы $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ и $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ не обменивают в водном растворе оксалат-ион на оксалат-ион с радиоактивным углеродом, а в таком ионе как $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$

обмен осуществляется мгновенно. Объясните причины такого поведения ионов.

25-81. Если растворить комплексную соль $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ в тяжелой воде $D_2O$ и затем выделить комплексную соль, то в молекулах аммиака обнаруживается дейтерий. Предложите механизм обмена атомов водорода и дейтерия.

25-82. Реакция обмена электронами в водном растворе

$$Fe^{3+} + Fe^{*2+} = Fe^{2+} + Fe^{*3+}$$

ускоряется в присутствии отрицательно заряженных ионов $X^-$, что объясняется следующим механизмом:

$$Fe^{3+} + X^- = FeX^{2+}$$

$$FeX^{2+} + Fe^{*2+} = Fe^{2+}...X...Fe^{*2+}$$

$$Fe^{2+}...X...Fe^{*2+} = Fe^{2+} + Fe^*X^{2+}$$

$$Fe^*X^{2+} = Fe^{*3+} + X^-$$

Укажите, какие отрицательные ионы $X^-$ ускоряют процесс? Почему не все отрицательно заряженные ионы ускоряют процесс? Какому условию должны отвечать ионы $X^-$?

25-83. Реакцию

$$[Co(NH_3)_5CO_3]^+ + 2H_3O^+ = [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + 2H_2{}^*O + CO_2$$

изучали при помощи меченной радиоактивным кислородом $^*O$ воды, при этом не обнаружили радиоактивного кислорода в комплексе $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$. Предложите возможный механизм реакции.

25-84. Скорость замещения на воду лиганда, зависит от природы лиганда. Так, для реакции

$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} + H_2O = [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + X^-$$

скорость обмена изменяется в ряду:

$$HCO_3^- > NO_3^- > I^- > Br^- > H_2O > Cl^- > SO_4^{2-} > F^- >$$
$$> CH_3COO^- > SCN^- > NO_2^-$$

Опишите и объясните зависимость скорости реакции замещения в подгруппе галогенов.

## § 26. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

26-1. Каково главное отличие окислительно-восстановительных реакций от реакций других типов?

26-2. Дихромат-ион $Cr_2O_7^{2-}$ в кислой среде, являясь окислителем, переходит в ион $Cr^{3+}$. Уравнения реакции, записанные электронно-ионным способом, составляются в следующей последовательности:

а) $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$

б) $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$

в) $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

г) $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

д) $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$

Опишите электронно-ионный способ подбора стехиометрических коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. Воспользовавшись созданным алгоритмом, составьте уравнение и подберите коэффициенты:

$$S_2O_3^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}$$

26-3. Воспользовавшись электронно-ионным способом подбора стехиометрических коэффициентов, составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих по следующей схеме:

1) $H_2O_2$, KI, $H_2SO_4 \longrightarrow I_2$
2) $H_2S$, $H_2O_2 \longrightarrow SO_4^{2-}$, $H_2O$
3) $H_2S$, $H_2SO_3 \longrightarrow S$
4) $H_2O_2$, $HIO_3 \longrightarrow I_2$, $O_2$
5) $H_2O_2$, $KMnO_4$, $H_2SO_4 \longrightarrow O_2$, $Mn^{2+}$
6) $H_2O_2$, $K_2Cr_2O_7$, $H_2SO_4 \longrightarrow Cr^{3+}$
7) $K_2Cr_2O_7$, $H_2S$, $H_2SO_4 \longrightarrow Cr^{3+}$, $SO_2$
8) $Na_2S_2O_3$, $Cl_2 \longrightarrow SO_4^{2-}$, $Cl^-$
9) $Na_2S_2O_3$, $I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-}$, $I^-$
10) $H_2S_4O_6$, $H_2SO_3 \longrightarrow H_2S_3O_6$, $H_2S_2O_3$
11) $FeCl_3$, $Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6$
12) $S_2O_3^{2-}$, $I^- \longrightarrow I_3^-$, $SO_4^{2-}$
13) $Na_4V_6O_{17}$, KI, $H_2SO_4 \longrightarrow V_2(SO_4)_3$, $I_2$
14) $S_8$, $OH^- \longrightarrow SO_3^{2-}$, $H_2O$
15) $S_8$, $HNO_3 \longrightarrow SO_4^{2-}$, $NO_2$
16) $Hg_2(NO_3)_2$, $HNO_3$, $O_2 \longrightarrow Hg(NO_3)_2$
17) $NH_2OH$, $Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow N_2O$
18) $NH_2OH$, $Fe(OH)_2 \longrightarrow NH_3$
19) $NH_2OH$, $Br_2 \longrightarrow N_2$, $Br^-$
20) $N_2H_2$, $I_2 \longrightarrow N_2$, $I^-$
21) $N_2H_4$, $AgOH \longrightarrow N_2$, $Ag$
22) $N_2H_4$, NaOH, $Zn \longrightarrow NH_3$
23) $NaCrO_2$, $H_2O_2$, NaOH $\longrightarrow CrO_4^{2-}$
24) $KMnO_4$, $Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6$
25) HBr, $HBrO_3 \longrightarrow Br_2$, $H_2O$

Вычислите массы эквивалентов окислителей и восстановителей.

26-4. Найдите стехиометрические коэффициенты в уравнениях следующих процессов с участием органических веществ:

1) $C_2H_5OH$, $HNO_3 \longrightarrow CO_2$, NO
2) $C_2H_5OH$, $I_3^-$, KOH $\longrightarrow CO_2$, $HCOO^-$, $I^-$
3) $C_2H_4$, $KMnO_4 \longrightarrow HOCH_2CH_2OH$, $MnO_2$, KOH
4) $C_2H_2$, $KMnO_4$, $H_2SO_4 \longrightarrow CO_2$, $Mn^{2+}$
5) $C_2H_5OH$, $Br_2 \longrightarrow C_2H_2Br_3OH$, HBr
6) $C_6H_5CH_3$, $HNO_3 \longrightarrow C_6H_5COOH$

26-5. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием комплексных соединений:

1) $K_4[Fe(CN)_6]$, $Br_2$, KOH $\longrightarrow$ $Fe(OH)_3$, CNBr, KBr
2) $K_4[Fe(CN)_6]$, $H_2O_2$, $H_2SO_4$ $\longrightarrow$ $K_3[Fe(CN)_6]$
3) $K_3[Fe(CN)_6]$, $H_2O_2$, KOH $\longrightarrow$ $O_2$, $K_4[Fe(CN)_6]$
4) $Fe(CN)_6^{4-}$, $Ce^{4+}$ $\longrightarrow$ $Fe(OH)_3$, $Ce(OH)_3$, $CO_3^{2-}$, $NO_3^-$
5) Zn, $ClO_3^-$, $OH^-$ $\longrightarrow$ $Zn(OH)_4^{2-}$, $Cl^-$
6) Al, $NO_3^-$, $OH^-$ $\longrightarrow$ $Al(OH)_6^{3-}$, $NH_3$
7) $K[Cr(OH)_4]$, $Br_2$, KOH $\longrightarrow$ $K_2CrO_4$
8) Al, NaOH, $H_2O$ $\longrightarrow$ $Na_3[Al(OH)_6]$
9) $K_2[Sn(OH)_4]$, KOH, $Bi(NO_3)_3$ $\longrightarrow$ $K_2[Sn(OH)_6]$, Bi
10) $K_3[Fe(CN)_6]$, $NH_2OH$, KOH $\longrightarrow$ $K_4[Fe(CN)_6]$
11) $SnCl_2$, HCl, $HNO_3$ $\longrightarrow$ NO, $H_2[SnCl_6]$
12) $SnCl_2$, $HgCl_2$, HCl $\longrightarrow$ Hg, $H_2[SnCl_6]$
13) $K_2Cr_2O_7$, $SnCl_2$, HCl $\longrightarrow$ $H_2[SnCl_6]$
14) $Cr(OH)_4^-$, $ClO_3^-$, $OH^-$ $\longrightarrow$ $CrO_4^{2-}$, $Cl^-$

26-6. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, в которых одно из веществ находится в кристаллическом состоянии:

1) $FeS_2$, $HNO_3$ $\longrightarrow$ $Fe^{3+}$, NO
2) $Fe_3O_4$, $HNO_3$ $\longrightarrow$ $Fe^{3+}$, $NO_2$
3) $Fe_3O_4$, $H_2SO_4$ $\longrightarrow$ $Fe^{3+}$, $SO_2$
4) FeAsS, $HNO_3$ $\longrightarrow$ $Fe^{3+}$, $AsO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$, NO
5) $Fe_3P$, $HNO_3$ $\longrightarrow$ $Fe^{3+}$, $PO_4^{3-}$, NO
6) $Fe_3P$, $HNO_3$ $\longrightarrow$ $Fe^{3+}$, $PO_3^{3-}$, NO
7) $Fe_3P$, HCl $\longrightarrow$ $Fe^{2+}$, $PH_3$, $H_2$
8) Zn, $ClO_3^-$, $OH^-$ $\longrightarrow$ $Zn(OH)_4^{2-}$, $Cl^-$
9) Al, $NO_3^-$, $OH^-$ $\longrightarrow$ $Al(OH)_6^{3+}$, $NH_3$
10) $CuFeS_2$, $HNO_3$ $\longrightarrow$ $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $SO_4^{2-}$, NO
11) $Cu_3FeS_3$, $HNO_3$ $\longrightarrow$ $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $SO_4^{2-}$, NO
12) $CuAsS_4$ $HNO_3$ $\longrightarrow$ $Cu^{2+}$, $AsO_4^{3-}$, $SO_2$
13) $As_2S_3$, $HNO_3$ $\longrightarrow$ $AsO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$, NO
14) $As_4S_4$, $HNO_3$ $\longrightarrow$
15) $Co_3S_4$, $HNO_3$ $\longrightarrow$ $Co^{2+}$
16) $Cu_3AsS_4$, $HNO_3$ $\longrightarrow$ $Cu^{2+}$
17) $Cu_3SbS_4$, $HNO_3$ $\longrightarrow$ $Cu^{2+}$, $Sb^{3+}$
18) NiSbS, $HNO_3$ $\longrightarrow$ $Sb^{3+}$

26-7. Предскажите продукты и составьте уравнение реакции, обусловливающей растворение минерала $Cu_2S \cdot FeS \cdot SnS_2$ в концентрированной азотной кислоте. Составьте уравнение реакции, представив формулу минерала в виде $Cu_2FeSnS_4$.

26-8. Напишите уравнения реакций взаимодействия минералов с азотной или серной кислотами (концентрированными и разбавленными):

1) пирит $FeS_2$
2) арсенопирит FeAsS
3) халькопирит $CuFeS_2$
4) борнит $Cu_5FeS_4$
5) реальгар $As_4S_4$
6) пирротин $Fe_7S_8$

7) кобальтин $CoAsS$
8) никелин $NiAs$
9) магнетит $Fe_3O_4$
10) прусит $Ag_3AsS_3$
11) пираргирит $Ag_3SbS_3$
12) буланжерит $Pb_5Sb_4S_{11}$
13) линнеит $Co_3S_4$
14) смальтит $CoAs_2$
15) эритрин $Co_3As_2S_8$
16) аннабергит $Ni_3As_2O_8$
17) малахит $Cu_2CO_3(OH)_2$
18) азурит $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$

26-9. Предложите способ подбора стехиометрических коэффициентов в уравнении следующей реакции:

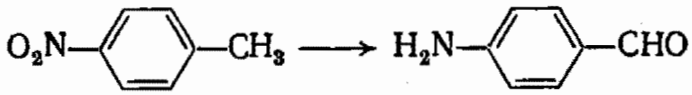
$$NH_4ClO_4 + P \longrightarrow Cl_2,\ N_2,\ H_3PO_4,\ H_2O$$

26-10. Составьте уравнения реакций (где это возможно) следующих процессов, проходящих в водных растворах:

1) $Cr^{3+} \longrightarrow [Cr(H_2O)_6]^{3+}$
2) $Cr^{3+} \longrightarrow Cr(OH)_3$ (к)
3) $[Cr(H_2O)_6]^{3+} \longrightarrow Cr(OH)_3$ (к)
4) $Cr^{3+} \longrightarrow CrO_2^-$
5) $Cr^{3+} \longrightarrow CrO_4^{2-}$
6) $Cr^{3+} \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}$
7) $[Cr(H_2O)_6]^{3+} \longrightarrow CrO_4^{2-}$
8) $[Cr(H_2O)_6]^{3+} \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}$
9) $Cr(OH)_3$ (к) $\longrightarrow CrO_4^{2-}$
10) $Cr(OH)_3$ (к) $\longrightarrow Cr_2O_7^{2-}$
11) $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow CrO_4^{2-}$
12) $CrO_4^{2-} \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}$
13) $CrO_4^{2-} \longrightarrow Cr(OH)_3$ (к)
14) $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Cr(OH)_3$ (к)
15) $Cr(OH)_3$ (к) $\longrightarrow [Cr(H_2O)_6]^{3+}$
16) $CrO_2^- \longrightarrow CrO_4^{2-}$

К какому типу реакций относится каждый процесс?

26-11. Укажите, к какому типу реакций относится превращение *n*-нитротолуола в *n*-аминобензальдегид:



Как осуществить эту реакцию минимальным числом стадий? Какой реагент в наибольшей степени может удовлетворять этому условию?

26-12. Ниже даны примеры реакций диспропорционирования:

$$3NO_2^- + 2H^+ = NO_3^- + 2NO + H_2O$$
$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$
$$3NaOCl = NaClO_3 + 2NaCl$$

Укажите существенный признак этих реакций (предложите определение реакций диспропорционирования).

26-13. Предскажите продукты реакции между *n*-нитротолуолом и полисульфидом натрия, играющего роль и окислителя, и восстановителя одновременно.

26-14. Ниже даны примеры реакций внутримолекулярного окисления-восстановления:

$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S$$
$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$$

Укажите существенный признак этих реакций (предложите определение реакций этого типа).

26-15. Для окисления 7,6 г $FeSO_4$ в сернокислотном растворе требуется 115 г бромной воды (насыщенный раствор брома в воде). Бромная вода замерзает при —0,465 °С. Какова растворимость брома в 100 г $H_2O$?

26-16. Для полного обесцвечивания 40 мл 0,02 *М* раствора $KMnO_4$ (в сернокислой среде) потребовался равный объем раствора $H_2O_2$ и при этом выделилось 44,8 мл кислорода (условия нормальные). Какой объем этого раствора пероксида водорода потребуется для реакции с 25 мл 0,2 *М* раствора иодида калия?

26-17. В водном растворе сероводород окисляется иодом, а в газовой фазе, наоборот, сера окисляет иодоводород:

$$I_2\,(р) + H_2S\,(р) = 2HI\,(р) + S\,(к)$$
$$S\,(г) + 2HI\,(г) = H_2S\,(г) + I_2\,(г)$$

Приведите возможные объяснения этого явления.

26-18. Реакция, протекающая по схеме

$$C_2H_5OH + CrO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + CH_3COOH + H_2O$$

иногда используется для обнаружения алкоголя в выдыхаемом воздухе. На основании чего судят о наличии алкоголя? Подберите стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

26-19. Какие недостатки имеют $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$, используемые как окислители в титриметрическом анализе?

26-20. Вы знаете, что любой окислительно-восстановительный процесс может быть представлен двумя реакциями — окисления и восстановления. Например, для взаимодействия нитрита калия и перманганата калия (в кислой среде) такими реакциями являются:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$NO_2^- + H_2O - 2e^- = NO_3^- + 2H^+$$

Предложите устройство, позволяющее осуществлять эти реакции раздельно. Укажите условия для окислительно-восстановительного процесса, при которых может быть получено максимальное количество работы. Какие изменения следует ввести в прибор, для того чтобы обеспечить очень быстрое или очень медленное протекание процесса?

26-21. Предложите окислительно-восстановительную реакцию, которая позволяла бы сравнивать по э. д. с. гальванических элементов окислительно-восстановительные реакции. Каковы требования к этой реакции? Сконструируйте устройство для проведения реакций и сравнения э. д. с. Каковы должны быть

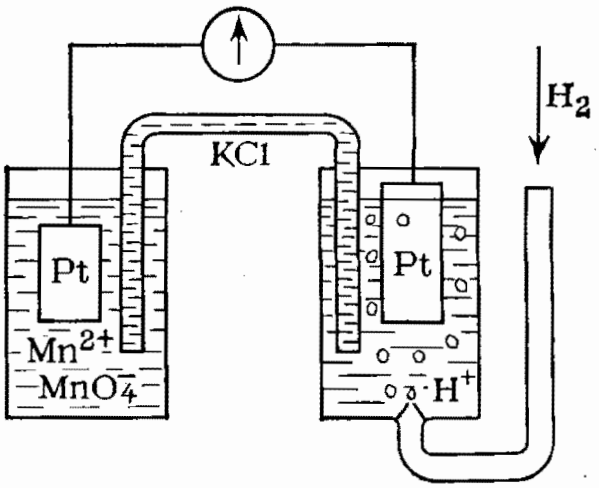



РИС. 26-1

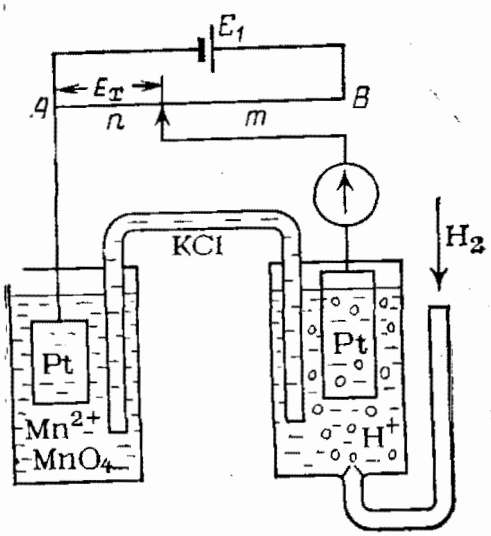



РИС. 26-2

концентрации (активности) реагирующих веществ и давление в реакционной системе при осуществлении реакций?

26-22. Почему для точного измерения э. д. с. гальванического элемента нельзя непосредственно использовать гальванометр (даже прецизионный)? Какой способ измерения э. д. с. следует применять?

26-23. На рис. 26-1 изображена схема гальванического элемента, состоящего из водородного электрода и $Mn^{2+}/MnO_4^-$-электрода. При каких условиях вольтметр покажет равновесное и стандартное значение э. д. с.?

26-24. На рис. 26-2 показана электрическая схема для измерения э. д. с. гальванического элемента (AB — сопротивление). На каком принципе построена схема? Выведите формулу для расчета э. д. с. гальванического элемента $E_x$. Как вы считаете, в момент измерения э. д. с. реакция совершает работу или нет? Что происходит в системе в момент измерения?

26-25. С какой целью при измерении э. д. с. гальванических элементов компенсационным методом в электроизмерительную схему кроме батарей (или аккумулятора) включают элемент Вестона, отличающийся стабильностью э. д. с.?

26-26. Какое число степеней свободы имеет реакционная химическая система, если процесс протекает: а) в обычном химическом стакане, б) в гальваническом элементе?

26-27. Зная, что изменение изобарного потенциала в процессе реакции равно максимальной работе:

$$A = -\Delta G^\circ$$

и что работа гальванического элемента равна:

$$A = nE^\circ F$$

где $n$ — число участвующих в окислительно-восстановительной реакции электронов; $E^\circ$ — э. д. с.; $F$ — число Фарадея.

выведите соотношение, связывающее $\Delta G^\circ$ процесса и э. д. с. гальванического элемента. Укажите условия самопроизвольного прохождения процесса в гальваническом элементе и условия самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции в химическом стакане (или другом сосуде).

26-28. Выведите формулу, позволяющую по стандартным электродным потенциалам процессов окисления и восстановления вычислить константу равновесия окислительно-восстановительной реакции.

26-29. Рассчитайте константу равновесия реакции (298 К)

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} = Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

если стандартные электродные потенциалы составляют

$$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+} \qquad E^\circ = 1{,}65\ \text{В}$$
$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \qquad E^\circ = 0{,}77\ \text{В}$$

Как можно ускорить реакцию взаимодействия $Fe^{2+}$ и $Ce^{4+}$?

26-30. Возможность прохождения окислительно-восстановительной реакции определяют следующим образом. Уравнение реакции следует представить в виде двух полуреакций, записанных как процессы восстановления (перед знаком равенства прибавляются электроны); рядом с уравнением справа записывают найденное из справочных таблиц отвечающее ему значение стандартного электродного потенциала. Одно из уравнений следует переписать в противоположном направлении, при этом изменяют знак электродного потенциала. Это уравнение суммируют с другим уравнением, а электродные потенциалы полуреакций складывают. При этом стехиометрические коэффициенты полуреакций умножаются на такие числа, чтобы числа принятых и отданных электронов были равны. Электродные потенциалы на эти числа не умножаются, а алгебраически складываются.

Положительное значение э. д. с. (алгебраическая сумма потенциалов полуреакций) соответствует отрицательному значению изменения изобарного потенциала ($\Delta G^\circ = -nE^\circ F$, где $n$ — число участвующих в окислительно-восстановительной реакции электронов) и оно показывает, что реакция возможна, т. е. протекает в том направлении, в котором записано уравнение. Если э. д. с. оказалась отрицательной величиной, отвечающий ей процесс термодинамически невозможен. Другими словами, для вычисления э. д. с. гальванического элемента $E$ следует из значения потенциала более положительного электрода вычесть значение менее положительного (более отрицательного).

Определим возможность взаимодействия $NO_2^-$ и $MnO_4^-$. Из справочных таблиц находим:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^\circ_{Mn^{2+}/MnO_4^-} = +1{,}51\ \text{В}$$
$$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- = NO_2^- + H_2O \qquad E^\circ_{NO_2^-/NO_3^-} = +1{,}94\ \text{В}$$

Далее поступаем, как было сказано выше:

$$\times 5 \mid NO_2^- + H_2O - 2e^- = NO_3^- + 2H^+ \qquad E^\circ_{NO_3^-/NO_2^-} = -0{,}94\ \text{В}$$
$$\times 2 \mid MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^\circ_{Mn^{2+}/MnO_4^-} = +1{,}51\ \text{В}$$

$$2MnO_4^- + 5NO_2^- + 6H^+ = 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$
$$E^\circ = 1{,}51 - 0{,}94 = +0{,}57\ \text{В}$$

Составьте алгоритм (краткое и строгое предписание) для определения направления окислительно-восстановительной реакции и расчета э. д. с. гальванического элемента, в котором протекает эта реакция. Предложите другие способы (желательно более простые) определения возможности протекания окислительно-восстановительной реакции в водном растворе при стандартных условиях.

26-31. Почему при определении э. д. с. гальванического элемента, в котором протекает окислительно-восстановительная реакция, достаточно сложить (или вычесть) значения электродных потенциалов полуреакций, не принимая в расчет числа электронов, участвующих в реакции?

26-32. В таблице стандартных потенциалов найдите наибольшее и наименьшее значения потенциалов. Объясните, почему неизвестны более высокие и низкие значения потенциалов?

26-33. Посмотрите, сколько значений стандартных потенциалов представлено в таблице потенциалов. Определите число реакций, для которых можно рассчитать э. д. с. гальванических элементов.

26-34. Предложите правило, согласно которому окислительно-восстановительную реакцию в водном растворе можно представить как протекающую в гальваническом элементе.

26-35. Можно ли приготовить растворы, аналогичные буферным, в которых сохранялось бы постоянным значение электродного потенциала?

26-36. В одном из пособий написано, что если сопоставить кислородные кислоты хлора по важнейшим для них химическим свойствам — кислотности и окислительной активности, получается следующая схема:

усиление кислотных свойств

$$HClO \quad HClO_2 \quad HClO_3 \quad HClO_4$$

усиление окислительной активности

Что автор понимает под термином «окислительная активность»?

26-37. Укажите, какой газ выделяется при взаимодействии диоксида марганца с серной кислотой при $c_{H^+} = 1$ моль/л. При взаимодействии с концентрированной хлороводородной кислотой выделяется хлор. Напишите уравнения реакций и объясните, почему эти реакции возможны.

26-38. Проанализируйте возможность взаимодействия а) перхлорат-иона $ClO_4^-$ и перманганат-иона $MnO_4^-$; б) перхлорат-иона и диоксида марганца.

26-39. Какой раствор предпочтительнее использовать для получения серы: сероводородную воду или раствор сульфида натрия? Какие данные нужны для ответа?

26-40. Ниже приведены значения стандартных потенциалов галогенов:

| Электрод | Реакция | $E°$, В |
|---|---|---|
| $F^-/F_2$ | $F_2+2e^-=2F^-$ | +2,87 |
| $Cl^-/Cl_2$ | $Cl_2+2e^-=2Cl^-$ | +1,36 |
| $Br^-/Br^2$ | $Br_2+2e^-=2Br^-$ | +1,09 |
| $I^-/I_2$ | $I_2+2e^-=2I^-$ | +0,54 |

Как изменяется окислительная способность галогенов в виде простых веществ при переходе от фтора к иоду? Какой галоген имеет аномальные свойства? С помощью какого галогена можно перевести $Fe^{2+}$ в $Fe^{3+}$ ($Fe^{3+}+e^-=Fe^{2+}$, $E°=+0,77$ В)?

26-41. Можно ли использовать дихромат калия в качестве окислителя для осуществления следующих процессов при стандартных условиях:

1) $2F^- - 2e^- = F_2$
2) $2Cl^- - 2e^- = Cl_2$
3) $2Br^- - 2e^- = Br_2$
4) $HNO_2 + H_2O - 2e^- = NO_3^- + 3H^+$
5) $Mn^{2+} + 4H_2O - 5e^- = MnO_4^- + 8H^+$
6) $2H_2O - 2e^- = H_2O_2 + 2H^+$
7) $H_2S - 2e^- = S + 2H^+$

26-42. Объясните, почему азотную кислоту можно использовать для получения диоксида углерода из карбоната натрия, но нельзя применять для получения диоксида серы из сульфита натрия.

26-43. Процесс взаимодействия $MnSO_4$ и $KMnO_4$ в среде концентрированной серной кислоты может быть описан уравнением: $3MnSO_4+2KMnO_4+8H_2SO_4=5Mn(SO_4)_2+K_2SO_4+8H_2O$.

Чем объясняется, что продукт реакции имеет черный цвет. Предложите другие уравнения процесса взаимодействия $MnSO_4$ и $KMnO_4$ и способы доказательства их правильности.

26-44. Вычислите для стандартных условий э. д. с. элемента, состоящего из электродов $Mn^{2+}/MnO_4^-$ и $H_2O_2/O_2$ и напишите уравнение самопроизвольно протекающей реакции. $E°_{MnO_4^-/Mn^{2+}}=+1,51$ В, $E°_{H_2O_2/O_2}=+0,68$ В.

26-45. Возможна ли реакция между перманганатом калия и метиловым спиртом в кислой среде с образованием метана? $E°_{CH_4/CH_3OH}=+0,59$ В; $E°_{MnO_4^-/Mn^{2+}}=+1,51$ В.

26-46. Возможна ли реакция между перманганатом калия и щавелевой кислотой $H_2C_2O_4$ в кислой среде с образованием диоксида углерода? $E°_{H_2C_2O_4/CO_2}=-0,49$ В; $E°_{MnO_4^-/Mn^{2+}}=+1,51$ В.

26-47. Докажите, что взаимодействие дихромата калия с диоксидом серы $SO_2$ и сульфит-ионами в кислом растворе возможно. Стандартные электродные потенциалы равны: для $Cr^{3+}/Cr_2O_7^{2-}=+1,33$ В, $H_2SO_3/SO_4^{2-}=+0,17$ В, $S/H_2SO_3=$

$= +0{,}45$ В, $HS_2O_4^-/H_2SO_3 = -0{,}08$ В, $SO_3^{2-}/S_2O_3^{2-} = -0{,}58$ В, $H_2SO_3/S_2O_3^{2-} = -0{,}40$ В.

26-48. Определите возможность реакции между $FeSO_4$ и $KMnO_4$ в кислой среде, если потенциал $E^\circ$ для $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ и $Mn^{2+}/MnO_4^-$ равен соответственно $+0{,}77$ и $+1{,}51$ В.

26-49. Напишите формулы, связывающие а) изменение изобарного потенциала и константу равновесия, б) изменение изобарного потенциала и э. д. с. гальванического элемента. Выведите формулу для вычисления константы равновесия окислительно-восстановительной реакции по значению равновесной э. д. с. гальванического элемента.

26-50. Термодинамические характеристики веществ, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции (водный раствор)

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

следующие:

| | $\Delta H^\circ_{обр,\ 298}$, кДж/моль | $S^\circ_{298}$, Дж/(К·моль) | | $\Delta H^\circ_{обр,\ 298}$, кДж/моль | $S^\circ_{298}$, Дж/(К·моль) |
|---|---|---|---|---|---|
| $NO_2^-$ | $-104{,}6$ | $-140{,}2$ | $Mn^{2+}$ | $-220{,}5$ | $-66{,}9$ |
| $NO_3^-$ | $-207{,}4$ | $-146{,}8$ | $H_2O$ | $-285{,}8$ | $-70{,}2$ |
| $MnO_4^-$ | $-533{,}0$ | $-196{,}2$ | | | |

Вычислите $\Delta H^\circ$, $\Delta S^\circ$, $\Delta G^\circ$ и константу равновесия реакции при стандартной температуре. Рассчитайте также $\Delta G^\circ_{298}$ и константу равновесия, воспользовавшись стандартными электродными потенциалами

$$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- = NO_2^- + H_2O \qquad E^\circ = +0{,}94\ В$$
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^\circ = +1{,}51\ В$$

Объясните причину расхождения полученных значений, если они обнаружатся.

26-51. Вычислите константу равновесия реакции диспропорционирования в водном растворе

$$2Cu^+ = Cu^{2+} + Cu\ (к)$$

если

$$Cu^{2+} + e^- = Cu^+ \qquad E^\circ = 0{,}15\ В$$
$$Cu^+ + e^- = Cu\ (к) \qquad E^\circ = 0{,}52\ В$$

26-52. К кристаллическому дихромату калия приливают концентрированную хлороводородную кислоту. Смесь слегка подогревают. Наблюдается выделение газа бледно-желтого цвета. Напишите уравнение реакции, подберите стехиометрические коэффициенты и объясните возможность прохождения этой реакции, если стандартные электродные потенциалы равны

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^\circ = +1{,}33\ В$$
$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^- \qquad E^\circ = +1{,}36\ В$$

26-53. Исходя из уравнений для расчета изменения изобарного потенциала при стандартных и нестандартных условиях

$$\Delta G^\circ = -nE^\circ F$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{c^d_D c^f_F}{c^a_A c^b_B}$$

где $c_A$, $c_B$, $c_D$ и $c_F$ — любые произвольные концентрации веществ, участвующих в реакции

$$aA + bB = dD + fF$$

выведите уравнение Нернста, показывающее зависимость электродного потенциала от концентраций реагирующих веществ.

26-54. Определите возможность взаимодействия иона $Cr_2O_7^{2-}$ с ионом $Cl^-$ при стандартных условиях и в 2 *М* растворе хлороводородной кислоты. Для $Cr^{3+}/Cr_2O_7^{2-}$ и $Cl^-/Cl_2$ потенциал $E^\circ$ равен соответственно 1,33 и 1,36 В.

26-55. Опишите, как по двум значениям равновесной э. д. с. при двух температурах получить термодинамические характеристики реакции.

26-56. Для процесса

$$aA + bB = dD + fF$$

изменение изобарного потенциала при любых (нестандартных) значениях концентраций реагирующих веществ вычисляется по формуле

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{c^d_D c^f_F}{c^a_A c^b_B}$$

Для того же процесса электродный потенциал при любых (нестандартных) концентрациях веществ вычисляется по формуле Нернста:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c^d_D c^f_F}{c^a_A c^b_B}$$

Сравните обе формулы. Укажите причину их сходства и различия. Почему во второй формуле поставлен знак минус?

26-57. Уравнение Нернста для 298,15К имеет вид:

$$E = E^\circ - \frac{0{,}0592}{n} \lg \frac{c^d_D c^f_F}{c^a_A c^b_B}$$

Получите это уравнение, подставив соответствующие постоянные в формулу, приведенную в предыдущей задаче.

26-58. Вычислите стандартный электродный потенциал для электрода $Mn^{2+}/MnO_4^-$, если по отношению к стандартному водородному электроду значения потенциала $E$ при следующих условиях составляют:

1) $c_{Mn^{2+}} = c_{MnO_4^-} = 1$ моль/л, pH = 3, $E = 1{,}266$ В

2) $c_{Mn^{2+}} = c_{MnO_4^-} = 0{,}01$ моль/л, pH = 3, $E = 1{,}226$ В

3) $c_{Mn^{2+}} = 0{,}01$ моль/л, $c_{MnO_4^-} = 0{,}1$ моль/л, pH = 2, $E = 1{,}332$ В

4) $c_{Mn^{2+}} = c_{MnO_4^-} = c_{H^+} = 0{,}01$ моль/л, $E = 1{,}321$ В

26-59. Воспользовавшись уравнением Нернста, выведите формулу для расчета э. д. с. гальванического элемента, в котором протекает окислительно-восстановительная реакция при любых концентрациях реагирующих веществ.

26-60. Допустим, что температурная зависимость э. д. с. гальванического элемента имеет вид:

$$\text{э.д.с.} = a + bT$$

Чему равны $\Delta H^\circ$ и $\Delta S^\circ$ реакции, протекающей в гальваническом элементе?

26-61. Определите, возможна ли реакция между $KMnO_4$ и KBr в кислом растворе при стандартных условиях и при $c_{KMnO_4} = 0{,}01$ моль/л, $c_{Mn^{2+}} = 0{,}0001$ моль/л, $c_{Br^-} = c_{Br_2} = 0{,}01$ моль/л, pH = 2. Стандартный потенциал для $Mn^{2+}/MnO_4^-$ и $Br^-/Br^2$ равен соответственно 1,51 и 1,09 В.

26-62. Определите возможность прохождения реакций, рассмотренных в задачах 26-44, 26-45, 26-46 при нестандартных условиях. Концентрации ионов и pH растворов задайте сами.

26-63. Собрана гальваническая цепь из электродов

$$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- = NO_2^- + H_2O \qquad E^\circ = +0{,}940\ \text{В}$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$$

Вычислите стандартный потенциал электрода $Mn^{2+}/MnO_4^-$, если э. д. с. цепи при следующих условиях равна

1) $c_{NO_3^-} = c_{NO_2^-} = c_{MnO_4^-} = c_{Mn^{2+}} = c_{H^+} = 1$ моль/л, э.д.с. = 0,570 В

2) $c_{NO_3^-} = c_{NO_2^-} = c_{Mn^{2+}} = c_{MnO_4^-} = 1$ моль/л, pH = 3, э.д.с. = 0,286 В

3) $c_{NO_3^-} = c_{NO_2^-} = 1$ моль/л, $c_{Mn^{2+}} = c_{MnO_4^-} = c_{H^+} = 0{,}01$ моль/л, pH = 2, э.д.с. = 0,499 В

26-64. Чем объясняется различие в стандартных электродных потенциалах

$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + e^- = [Co(H_2O)_6]^{2+} \qquad E^\circ = +1{,}84\ \text{В}$$

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- = [Co(NH_3)_6]^{2+} \qquad E^\circ = +0{,}10\ \text{В}$$

Какое валентное состояние кобальта более устойчиво и как влияют лиганды на устойчивость кобальта в том или ином валентном состоянии? Какой из ионов более сильный окислитель?

26-65. Объясните, почему присутствие ионов $CN^-$ облегчает переход ионов $Co^{2+}$ в $Co^{3+}$, а ионов меди $Cu^{2+}$ в $Cu^+$.

26-66. В каком виде двухвалентный кобальт проявляет более сильные восстановительные свойства — в виде $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (т. е. $Co^{2+}$) или в виде $[Co(NH_3)_6]^{2+}$? Эти ионы превращаются в ионы $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ (т. е. $Co^{3+}$) и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ соответственно.

26-67. В каком виде трехвалентный кобальт более стабилен и в каком проявляет более сильные окислительные свойства: $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ или $[Co(NH_3)_6]^{3+}$?

26-68. Объясните, почему при введении фторид-ионов в слабо кислый раствор $FeCl_3$ он почти обесцвечивается и восстановление иона $Fe^{3+}$ до $Fe^{2+}$ заметно облегчается.

26-69. Как влияет прибавление $NH_3$, $Cl^-$ и $SCN^-$ к растворам солей двухвалентного кобальта и меди на их стабильность?

26-70. В каком состоянии трехвалентное железо более сильный окислитель — в виде $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, т. е. $Fe^{3+}$ или в виде $[Fe(CN)_6]^{3-}$? Указанные ионы переходят в ионы $Fe^{2+}$, т. е. $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$ соответственно.

26-71. В какой среде (кислой или щелочной) наиболее сильно выражены окислительные свойства соединений хрома(VI)?

26-72. В какой среде (кислой или щелочной) наиболее сильно выражены восстановительные свойства соединений хрома(III)?

26-73. Обсудите причины зависимости стандартных электродных потенциалов ионов церия от природы кислоты. Потенциал $E°_{Ce^{3+}/Ce^{4+}}$ равен: в HCl +1,28 В, в $H_2SO_4$ +1,44 В, в $HNO_3$ +1,61 В, в $HClO_4$ +1,70 В.

26-74. Равновесие реакции

$$U^{VI} + Fe^{2+} = U^{IV} + Fe^{3+}$$

смещено влево в растворе серной кислоты и смещается вправо при введении фосфат-ионов. Объясните причину.

26-75. $Mn_2(SO_4)_3$ растворяется в водном растворе кислоты (1 *М*). Устойчив ли полученный раствор? Устойчив ли раствор при pH=7?

26-76. В водном растворе, содержащем в 1 л 1 моль $V^{2+}$ и столько же $H^+$, ионы $V^{2+}$, являясь восстановителями, выделяют водород из воды:

$$V^{2+} + H^+ = V^{3+} + 1/2H_2 \qquad E° = 0,24\ В$$

Как узнать, до какого предела возможно прохождение этого процесса, если

$$E = 0,24 - 0,059 \lg \frac{c_{V^{3+}} p_{H_2}^{1/2}}{c_{V^{2+}} c_{H^+}}$$

26-77. Рассчитайте стандартную э.д.с. гальванического элемента и $\Delta G°_{298}$ протекающей в нем реакции, а также э.д.с. и $\Delta G_{298}$ при нестандартных концентрациях (например, 0,1; 0,01 и 0,001 моль/л) и константу равновесия реакций в водных растворах:

1) $Sn^{2+}$, $Fe^{3+}$ ⟶ $Sn^{4+}$, $Fe^{2+}$
2) $Cr_2O_7^{2-}$, $H^+$, $Fe^{2+}$ ⟶ $Fe^{3+}$, $Cr^{3+}$
3) $H_2O_2$, $MnO_4^-$, $H^+$ ⟶ $O_2$, $Mn^{2+}$
4) $Cl_2$, $I^-$ ⟶ $I_2$, $Cl^-$
5) $H_2O_2$, $H_2SO_3$ ⟶ $SO_4^{2-}$, $H^+$
6) $H_2O_2$, $Cr_2O_7^{2-}$, $H^+$ ⟶ $Cr^{3+}$, $O_2$

26-78. Возможно ли взаимодействие иона $Cr_2O_7^{2-}$ с ионами $Fe^{3+}$, $F^-$, $Cl^-$, $ClO_4^-$ и $ClO_3^-$? Воспользовавшись стандартными электродными потенциалами, рассчитайте э. д. с. гальванических элементов для реакций и константы равновесий (даже если реакция невозможна!).

26-79. Предложите схему гальванического элемента для осуществления реакции в водном растворе:

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

Вычислите э. д. с. при стандартных условиях.

26-80. Как измерить в водном растворе э. д. с. гальванического элемента для реакции:

$$2I^- + S_2O_8^{2-} = I_2 + 2SO_4^{2-}$$

Предложите схему гальванического элемента и вычислите э. д. с. при стандартных условиях.

26-81. Рассчитайте константу равновесия реакции

$$MnO_2 + 4H^+ + 2Fe^{2+} = Mn^{2+} + 2Fe^{3+} + 2H_2O$$

Как она изменится, если кристаллический $MnO_2$ заменить на кристаллической $PbO_2$? Стандартные электродные потенциалы равны для: $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ +0,77 В; $Mn^{2+}/MnO_2$ +1,23 В, $Pb^{2+}/PbO_2$ + +1,45 В.

Предложите схемы гальванических элементов. Какой из них может произвести больше работы?

26-82. Рассчитайте константу равновесия реакции (при стандартной температуре):

$$5PbO_2 + I_2 + 8H^+ + 5SO_4^{2-} = 5PbSO_4 + 2IO_3^- + 4H_2O$$

Стандартные электродные потенциалы равны для $Pb^{2+}/PbO_2$ + +1,45 В, $I_2/IO_3^-$ +1,19 В, $PbSO_4/PbO_2$, $H^+$ +1,68 В.

26-83. Вычислите $K_{нест}$ комплексного иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ на основании следующих данных:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu \qquad E^\circ = 0{,}34\ В$$

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2e^- = Cu + 4NH_3 \qquad E^\circ = -0{,}07\ В$$

26-84. Э. д. с. гальванического элемента

$$Pt,\ H_2\ |\ 1M\ CH_3COOH \parallel 0{,}5M\ HCOOH\ |\ H_2,\ Pt$$

равна 0,02065 В. Определите константу диссоциации муравьиной кислоты HCOOH, если $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

26-85. Как изменяется э. д. с. гальванического элемента, в котором протекает реакция

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

при повышении давления?

26-86. Что будет наблюдаться при введении диоксида марганца $MnO_2$ в раствор кислоты с $c_{H^+} = 1$ моль/л (pH=0)?

26-87. Окислительно-восстановительные свойства веществ часто зависят от pH раствора, например:

$$5H_2O_2 + I_2 = 2HIO_3 + 4H_2O \qquad \text{при pH} = 1$$

$$5H_2O_2 + 2HIO_3 = I_2 + 5O_2 + 6H_2O \qquad \text{при pH} = 2$$

В чем причина этого явления?

26-88. Вычислите потенциал водородного электрода в чистой воде (какова концентрация ионов водорода в воде?).

26-89. По отношению к воде многие вещества могут вести себя как окислители и как восстановители. Какими факторами определяется то или иное поведение веществ?

26-90. Укажите возможные продукты взаимодействия с водой сильных восстановителей и сильных окислителей?

26-91. Объясните, почему окислительно-восстановительная способность веществ по отношению к растворам с $c_{H^+} = 1$ моль/л определяется возможностью прохождения реакций:

$$2H^+ + 2e^- = H_2 \qquad E^\circ = 0 \text{ В}$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O \qquad E^\circ = +1{,}229 \text{ В}$$

Вычислите электродные потенциалы приведенных полуреакций, протекающих в чистой воде, и предскажите характер изменения окислительно-восстановительных свойств веществ.

26-92. Объясните, почему окислительно-восстановительная способность веществ по отношению к воде ($c_{H^+} = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л) определяется возможностью прохождения реакций:

$$2H^+ + 2e^- = H_2 \qquad E^\circ = -0{,}414 \text{ В}$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- + 2H_2O \qquad E^\circ = +0{,}815 \text{ В}$$

Вычислите электродные потенциалы приведенных полуреакций, протекающих в водных растворах с pH = 0, и предскажите характер изменения окислительно-восстановительных свойств веществ по мере повышения концентрации ионов водорода в растворе.

26-93. На основании данных двух предыдущих задач вычислите электродные потенциалы реакций в щелочных растворах с $c_{OH^-} = 1$ моль/л и обсудите, как изменяется окислительно-восстановительная способность веществ при увеличении концентрации гидроксид-ионов в растворе.

26-94. Будет ли перманганат-ион выделять кислород из воды в кислом растворе, если

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^\circ = 1{,}51 \text{ В}$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O \qquad E^\circ = 1{,}229 \text{ В}$$

26-95. Сильные восстановители способны выделять водород из водных растворов, а сильные окислители — кислород. Напишите примеры уравнений реакций.

26-96. Взаимодействие ионов $Fe^{2+}$ в водном растворе в присутствии кислорода проходит по уравнению:

$$Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O = Fe(OH)_3$$

Напишите уравнение этой реакции в кислой среде. Рассчитайте э. д. с. гальванического элемента, в котором реакция протекает в нейтральном и кислом ($c_{H^+} = 1$ моль/л) растворах. Вычислите константы равновесия.

26-97. Какой из растворов более устойчив: $CoSO_4$ или $Co_2(SO_4)_3$?

26-98. Ионы $Co^{3+}$ являются сильными окислителями по отношению к воде:

$$Co^{3+} + e^- = Co^{2+} \qquad E^\circ = 1{,}81\ В$$
$$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O \qquad E^\circ = 1{,}229\ В$$

Напишите суммарное уравнение процесса и применительно к нему выражение формулы Нернста. Проанализируйте формулу относительно влияния концентраций на процесс.

26-99. В 1 л водного раствора содержится 1 моль $Co^{3+}$ и 1 моль $H^+$. Ионы $Co^{3+}$ — сильные восстановители по отношению к воде и из раствора будет выделяться кислород. Напишите уравнение процесса и определите, до какого предела будет проходить реакция на воздухе.

26-100. По значениям стандартных электродных потенциалов $E^\circ$ для $Cr^{3+}/Cr^{2+}$ —0,41 В, $Co^{3+}/Co^{2+}$ +1,84 В и $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ +1,51 В обсудите возможность существования в водном растворе трех- и двухзарядных ионов хрома, кобальта и марганца.

26-101. Почему в гальваническом элементе реакция проходит намного медленнее, чем в химическом стакане? Выделите лимитирующую (-ие) стадию (-и) процесса (на примере реакций между перманганатом калия и нитратом калия. Предложите способы ускорения процесса, увеличения э. д. с. и получения максимально возможного количества работы. Каковы оптимальные условия использования гальванического элемента?

26-102. Термодинамическими или кинетическими факторами объясняется стойкость водных растворов бихромата калия?

26-103. Почему для прохождения реакции в водном растворе между перманганатом калия и щавелевой кислотой необходимо нагревание?

26-104. Реакция взаимодействия перманганат-иона с пероксидом водорода может быть записана несколькими уравнениями с различными коэффициентами, например:

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$
$$7H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 6O_2 + K_2SO_4 + 10H_2O$$
$$9H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 7O_2 + K_2SO_4 + 12H_2O$$

Укажите причину этого и напишите хотя бы еще одно уравнение взаимодействия перманганат-иона с пероксидом водорода.

26-105. Если в окислительно-восстановительной реакции

$$Cl_2 + H_2O_2 = 2H^+ + 2Cl^- + O_2$$

участвует пероксид водорода с изотопом кислорода $^{18}O$, то весь

образующийся молекулярный кислород содержит только тяжелый изотоп. О чем это говорит?

26-106. Распад пероксида водорода ускоряется ионами $Fe^{2+}$. Предложена следующая последовательность стадий:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} = Fe^{3+} + OH^- + OH$$
$$H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$$
$$HO_2 = H^+ + O_2^-$$
$$Fe^{3+} + O_2^- = Fe^{2+} + O_2$$

Напишите суммарное уравнение процесса. Каков порядок реакции по $H_2O_2$? Как изменится скорость процесса при увеличении концентрации $Fe^{2+}$ в 2 раза? Какие недостатки имеет предложенный механизм?

26-107. Окислительно-восстановительная реакция

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

проходит очень медленно, если в качестве реагирующих веществ взять перхлораты железа и олова и реакцию проводить в водном растворе хлорной кислоты (перхлорат-ион очень слабый комплексообразователь). Предложите способ ускорения процесса и механизм, который отвечал бы следующим требованиям: а) в любой стадии процесса возможен переход только одного электрона; б) стадии должны быть бимолекулярными; в) взаимодействуют частицы противоположных зарядов (или нейтральные частицы).

26-108. Объясните, почему реакция

$$2MnO_4^- + 10Fe^{2+} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10Fe^{3+} + 8H_2O$$

проходит очень быстро, а реакция

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

очень медленно.

26-109. Объясните, почему реакция (в водном растворе)

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

проходит очень быстро, а реакция

$$2Ce^{4+} + Tl^+ = 2Ce^{3+} + Tl^{3+}$$

проходит очень медленно (хотя ее константа равновесия равна $1{,}5 \cdot 10^{12}$ при 298 К).

26-110. Предполагают, что реакция

$$ClO^- + I^- = IO^- + Cl^-$$

проходит в водном растворе (pH>7) через следующие стадии:

| | |
|---|---|
| $ClO^- + H_2O = HClO + OH^-$ | быстрая, равновесная $K_1$, $k_1$ |
| $HClO + I^- = HIO + Cl^-$ | медленная $k_2$ |
| $HIO + OH^- = IO^- + H_2O$ | быстрая $k_3$ |

Найдите выражение зависимости скорости от концентраций реагирующих веществ. Как изменится скорость реакции при изменении pH на единицу?

26-111. Реакция окисления иона $I^-$ пероксидом водорода в кислом растворе проходит по уравнению:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2I = I_2 + 2H_2O$$

Предполагаются следующие стадии:

| | |
|---|---|
| $H_2O_2 + I^- = H_2O + IO^-$ | медленная |
| $IO^- + H^+ = HIO$ | быстрая |
| $HIO + H^+ + I^- = I_2 + H_2O$ | быстрая |

Если механизм правильный, то каково должно быть кинетическое уравнение реакции? Зависит ли скорость реакции от pH?

26-112. Для определения порядка окислительно-восстановительной реакции в водном растворе между ионами $S_2O_8^{2-}$ и $I^-$ (образуются $I_2$ и $SO_4^{2-}$) изучали скорости процесса при различных концентрациях:

| Концентрация, моль/л | | Скорость (усл. ед.) |
|---|---|---|
| $c_{S_2O_8^{2-}}$ | $c_{I^-}$ | |
| 0,032 | 0,032 | 4 |
| 0,016 | 0,032 | 2 |
| 0,008 | 0,032 | 1 |
| 0,032 | 0,016 | 2 |
| 0,032 | 0,008 | 1 |

Составьте выражение зависимости скорости от концентраций реагирующих веществ. Каковы порядки процесса по реагентам и общий порядок? Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции и сравните стехиометрические коэффициенты с порядками реакции.

26-113. Напишите уравнения и подберите стехиометрические коэффициенты для реакций, протекающих по следующим схемам:

$$Na_2S_2O_3 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow Na_2SO_4,\ SO_2,\ HCl$$
$$Na_2S_2O_3 + Cl_2 + NaOH \longrightarrow NaCl,\ Na_2SO_4,\ H_2O$$

Как объяснить изменение механизма реакции при изменении среды?

26-114. Процесс взаимодействия ионов $S_2O_3^{2-}$ и $ClO^-$ можно описать двумя способами:

I. $S_2O_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + S + 2H^+$
$ClO^- + 2H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$
$S_2O_3^{2-} + ClO^- = SO_4^{2-} + S + Cl^-$
$H_2S_2O_3 + HClO = H_2SO_4 + S + HCl$

II. $4S_2O_3^{2-} - 2e^- = 3SO_4^{2-} + 5S$
$ClO^- + 2H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$
$4S_2O_3^{2-} + ClO^- + 2H^+ = 3SO_4^{2-} + Cl^- + H_2O + 5S$
$4H_2S_2O_3 + HClO = 3H_2SO_4 + HCl + 5S + H_2O$

В чем причина возможного подбора различных коэффициентов?

Какому уравнению следует отдать предпочтение? Предскажите факторы, благоприятствующие первому или второму процессам.

26-115. Кинетическое уравнение реакции в растворе

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O$$

имеет вид

$$v = kc_{BrO_3^-}c_{Br^-}c^2_{H^+}$$

Как изменится скорость реакции при увеличении pH раствора на единицу?

26-116. Для окислительно-восстановительной реакции

$$2Co^{3+} + Tl^+ = 2Co^{2+} + Tl^{3+}$$

предложен следующий механизм (стадии):

$$Co^{3+} + Tl^+ = Co^{2+} + Tl^{2+} \quad \text{медленная}$$
$$Co^{3+} + Tl^{2+} = Co^{2+} + Tl^{3+} \quad \text{быстрая}$$

Предскажите кинетическое уравнение реакции. Предполагая, что для некоторых условий протекания реакции константа скорости равна 0,15 (усл. единицы), вычислите скорость реакции для следующих концентраций: а) $c_{Co^{3+}} = 0{,}3$ моль/л и $c_{Tl^+} = 0{,}2$ моль/л, б) в начальный момент времени при сливании равных объемов 0,6 *М* раствора $Co^{3+}$ и 0,4 *М* раствора $Tl^{3+}$.

Объясните, почему скорость реакции возрастает, если в растворе находятся некоторые отрицательные ионы? Какие это могут быть ионы? Каковы должны быть условия взаимодействия отрицательных ионов с ионами $Co^{3+}$ и $Tl^+$, чтобы достигалось максимальное ускорение реакции? Можно ли считать действие отрицательных ионов каталитическим? Попытайтесь предсказать механизм реакции.

26-117. Каталитическое разложение пероксида водорода проходит как реакция первого порядка. Кинетику разложения изучали титрованием раствором перманганата калия пробы пероксида водорода через различные промежутки времени при температурах 23,5 и 38,8 °С; получены следующие результаты:

| τ, мин | 0 | 15 | 30 | 45 |
|---|---|---|---|---|
| Объем раствора $KMnO_4$, мл | | | | |
| при 23,5 °С | 54,6 | 21,1 | 8,2 | 3,2 |
| при 38,8 °С | 54,6 | 10,9 | 2,2 | 0,44 |

Вычислите для 30 °С константу скорости реакции, период полупревращения, время, необходимое для разложения 90 и 99% начального количества $H_2O_2$.

26-118. Напишите уравнение реакции взаимодействия в водном растворе ионов $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ и $Fe^{2+}$. Как изменится скорость реакции при введении в систему сульфата калия?

26-119. Определите, возможен ли процесс в водном растворе:

$$2Co^{3+} + Tl^+ = 2Co^{2+} + Tl^{3+}$$

Стандартные электродные потенциалы при 298 К для некоторых электродных реакций кобальта и таллия и их ионов имеют значения:

$$Co^{3+} + e^- = Co^{2+} \qquad E^\circ = +1,84\ В$$
$$Co^{3+} + 3e^- = Co \qquad E^\circ = +0,33\ В$$
$$Co^{2+} + 2e^- = Co \qquad E^\circ = -0,28\ В$$
$$Tl^{3+} + 2e^- = Tl^{+} \qquad E^\circ = +1,28\ В$$
$$Tl^{+} + e^- = Tl \qquad E^\circ = -0,34\ В$$

Вычислите константу равновесия реакции. Для реакции предложены стадии:

$$Co^{3+} + Tl^{+} = Co^{2+} + Tl^{2+} \qquad \text{медленная}$$
$$Co^{3+} + Tl^{2+} = Co^{2+} + Tl^{3+} \qquad \text{быстрая}$$

Как изменится скорость реакции при разбавлении раствора в 2 раза? Как можно ускорить процесс? Укажите возможные катализаторы. Перечислите условия максимального выхода продуктов.

26-120. Определите, возможна ли реакция между ионами $BrO_3^-$ и $Br^-$ (в кислом водном растворе) с образованием свободного брома, если:

$$Br_2 + 2e^- = 2Br^- \qquad E^\circ = +1,09\ В$$
$$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- = Br_2 + 6H_2O \qquad E^\circ = +1,52\ В$$

Напишите уравнение реакции и подберите стехиометрические коэффициенты. Рассчитайте э. д. с. гальванического элемента при стандартных условиях и константу равновесия реакции.

Скорость реакции взаимодействия ионов $BrO_3^-$ и $Br^-$ в кислом водном растворе зависит от концентрации реагентов:

| Концентрация, моль/л | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $BrO_3^-$ | 0,032 | 0,016 | 0,016 | 0,016 | 0,032 | 0,064 |
| $Br^-$ | 0,018 | 0,018 | 0,036 | 0,036 | 0,036 | 0,036 |
| $H^+$ | 0,024 | 0,024 | 0,024 | 0,048 | 0,048 | 0,048 |
| $v$ (усл. ед.) | 2 | 1 | 2 | 4 | 8 | 16 |

Каков порядок реакции? Как изменится скорость реакции при увеличении pH на единицу? Вычислите скорость реакции (в усл. единицах) при концентрации 0,08 моль/л $BrO_3^-$, 0,09 моль/л $Br^-$ и 0,012 моль/л $H^+$.

26-121. Укажите как влияет увеличение ионной силы раствора на скорость реакции

$$S_2O_8^{2-} + 2I^- = I_2 + 2SO_4^{2-}$$

26-122. Кинетика окисления $Fe^{2+}$ в водных растворах ($FeSO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3$, для условий pH=0—2, 20—80 °С, $c_{Fe^{2+}}$ = =0,1—1,0 моль/л) описывается следующим уравнением:

$$v = -\frac{dc_{O_2}}{d\tau} = -1/4\,\frac{dc_{Fe^{2+}}}{d\tau} = 1/4\,\frac{dc_{Fe^{3+}}}{d\tau} =$$

$$= 1,32 \cdot 10^{11} c_{Fe^{2+}}^{1,84} c_{O_2}^{1,01} c_{H^+}^{0,25} e^{-73\,600/(RT)}\ [л/(моль \cdot мин)]$$

Как изменится скорость реакции при увеличении в 2 раза концентраций $Fe^{2+}$, $O_2$ или $H^+$ в растворе? Выведите уравнение зависимости скорости от pH раствора. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 20 до 30 °С?

26-123. Окисление ионов $V^{3+}$ ионами $Fe^{3+}$ ускоряется в присутствии $Cu^{2+}$. Предполагаются следующие стадии реакции

$$V^{3+} + Cu^{2+} = V^{4+} + Cu^+ \qquad \text{медленная}$$
$$Cu^+ + Fe^{3+} = Cu^{2+} + Fe^{2+} \qquad \text{быстрая}$$

Напишите полное уравнение процесса. Попытайтесь объяснить, почему реакция без катализатора проходит медленно. Выведите кинетическое уравнение каталитического и некаталитического процессов.

26-124. Окисление водорода в кислом растворе хромат-ионами протекает по схеме:

$$CrO_4^{2-} + H_2 + H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + H_2O$$

Подберите стехиометрические коэффициенты. Пользуясь справочными значениями термодинамических характеристик ионов и веществ, рассчитайте $\Delta G^\circ$ реакции и предскажите возможность ее протекания.

Реакция ускоряется в присутствии $CuSO_4$. Кинетическое уравнение каталитической реакции имеет вид:

$$v = -\frac{dc_{H_2}}{d\tau} = k\frac{c_{H_2}c^2_{Cu^{2+}}}{c_{H^+}}$$

Как влияет на скорость реакции увеличение концентрации в 2 раза каждого из следующих веществ: $H_2$, $H^+$, $CrO_4^{2-}$, $Cu^{2+}$? Предложены следующие стадии процесса:

$$Cu^{2+} + H_2 = CuH^+ + H^+ \qquad \text{быстрая, равновесная}$$
$$CuH^+ + Cu^{2+} = 2Cu^+ + H^+ \qquad \text{медленная}$$
$$Cu^+ + CrO_4^{2-} \longrightarrow Cu^{2+} + Cr^{3+} \qquad \text{быстрая (механизм неизвестен)}$$

Выведите кинетическое уравнение реакции, предположив, что механизм процесса правилен. Сравните полученное уравнение с уравнением, найденным экспериментально.

## § 27. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

27-1. В воду опущена металлическая пластинка (медь, цинк), в воду с поверхности металла переходят ионы. Почему переходят ионы, а не электроны? До какого предела будет проходить этот процесс (сравните медь и цинк)? Какими приемами можно повысить или понизить заряд пластинки? Можно ли его сделать нулевым? Можно ли изменить знак заряда пластинки на противоположный? Как измерить величину заряда? Какими способами можно перевести весь металл в ионы, что при этом произойдет с электронами? Существуют ли другие материалы,

с поверхности которых, как и с металлов, могут переходить только ионы одного заряда?

27-2. Если металлы опускать в растворы их солей, то на поверхности металла возникает или отрицательный или положительный заряд. Каковы условия возникновения того или иного заряда. При каких условиях отсутствует заряд? Каким способом можно регулировать величину заряда и изменять его знак?

27-3. Иногда величину электродного потенциала объясняют различным содержанием в металлах свободных электронов и различной способностью посылать ионы в раствор. Чем больше эта способность, тем более отрицателен электродный потенциал. Стандартный потенциал цинка отрицателен, а меди положителен, тем не менее медь обладает лучшей электропроводимостью, чем цинк. Как это объяснить?

27-4. Обсудите возможные способы смещения равновесия на границе между медью и водным раствором ее соли

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$$

вправо (образование металлической меди) и влево (растворение меди).

27-5. Медь не растворяется в кислотах — неокислителях, так как равновесие

$$Cu + H^+ = Cu^+ + 1/2H_2$$

сильно смещено влево. Предложите возможные способы смещения равновесия вправо, т. е. способы растворения меди.

27-6. В соответствии со стандартным электродным потенциалом меди она не должна вытеснять водород из растворов кислот. Объясните, почему медь растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте и в растворе сероводорода.

27-7. Железная и никелевая пластинки, погруженные в 1 *М* раствор хлороводородной кислоты, растворяются с выделением водорода. Какой процесс начинается, если пластинки соединить проводником?

27-8. Можно ли сделать гальванический элемент, в котором бы совершенно не смешивались приэлектродные растворы?

27-9. Имеется гальванический элемент, в котором проходит реакция

$$Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+}$$

Как изменится э. д. с. элемента при изменении следующих условий: а) увеличивается концентрация ионов $Cu^{2+}$; б) увеличивается концентрация ионов $Zn^{2+}$; в) увеличивается поверхность цинкового электрода; г) увеличивается поверхность медного электрода; д) в приэлектродный раствор вводится концентрированный раствор KCl; е) повышается температура?

27-10. Известно правило, что твердые растворы замещения образуют металлы, у которых радиусы атомов отличаются не более чем на 10—15% и которые находятся близко в ряду на-

пряжений. Объясните, почему по стандартным потенциалам металлов можно судить, способны они образовывать твердые растворы замещения или нет.

27-11. Зависят ли стандартные электродные потенциалы от температуры? Если зависят, то можно ли рассчитать потенциал при температуре, отличной от стандартной?

27-12. Объясните, почему стандартный электродный потенциал двух полуреакций

$$Ag^+ + e^- = Ag \qquad E^\circ = 0{,}80\ В$$
$$2Ag^+ + 2e^- = 2Ag \qquad E^\circ = 0{,}80\ В$$

один и тот же, хотя во второй реакции участвует в два раза большее количество вещества.

27-13. Стандартные потенциалы железа и его ионов равны

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \qquad E^\circ = +0{,}77\ В$$
$$Fe^{2+} + 2e^- = Fe \qquad E^\circ = -0{,}44\ В$$
$$Fe^{3+} + 3e^- = Fe \qquad E^\circ = -0{,}04\ В$$

Докажите, что

$$3E^\circ_{Fe/Fe^{3+}} = E^\circ_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} + 2E^\circ_{Fe/Fe^{2+}}$$

27-14. Вычислите э. д. с. гальванического элемента, в котором проходит реакция диспропорционирования

$$2Cu^+ = Cu + Cu^{2+}$$

если

$$Cu^+ + e^- = Cu \qquad E^\circ = 0{,}52\ В$$
$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu \qquad E^\circ = 0{,}34\ В$$
$$Cu^{2+} + e^- = Cu^+ \qquad E^\circ = 0{,}15\ В$$

27-15. В растворе ионы $Fe^{3+}$ реагируют с металлическим железом по уравнению:

$$Fe + 2Fe^{3+} = 3Fe^{2+}$$

Напишите по аналогии реакцию между Cu и $Fe^{3+}$. Определите возможность прохождения реакций.

27-16. Стандартный электродный потенциал серебра равен

$$Ag^+ + e^- = Ag \qquad E^\circ = 0{,}80\ В$$

Каков будет потенциал 1 кг металлического серебра в 1 *М* растворе $AgNO_3$?

27-16. Можно ли металлическим железом перевести $Fe^{3+}$ в $Fe^{2+}$, если

$$Fe^{2+} + 2e^- = Fe \qquad E^\circ = -0{,}44\ В$$
$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \qquad E^\circ = 0{,}77\ В$$

27-17. Предложите возможные способы перевода в водном растворе ионов $Fe^{2+}$ в $Fe^{3+}$.

27-18. Вычислите э. д. с. гальванического элемента, состоящего из медного электрода, погруженного в 0,01 *М* раствор

$CuCl_2$ и свинцового электрода, погруженного в 0,001 $M$ раствор $PbCl_2$. Стандартные электродные потенциалы меди и свинца составляют (298 К):

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu \qquad E^\circ = +0{,}34\ В$$
$$Pb^{2+} + 2e^- = Pb \qquad E^\circ = -0{,}13\ В$$

27-19. Покажите, что для комнатной температуры справедлива зависимость:

$$-nE^\circ F = \Delta H^\circ$$

где $\Delta H^\circ$ — изменение энтальпии в реакции, которая в гальваническом элементе создает э. д. с., равную $E^\circ$; $n$ — число участвующих в процессе электронов; $F$ — постоянная Фарадея.

Укажите границы применения указанной зависимости.

27-20. Выразите процесс перехода металла в виде его ионов в раствор:

$$M^{n+}(р) + ne^- = M\,(к)$$

через ряд, последовательных (или, возможно, параллельных) стадий, энтальпии которых могут быть определены экспериментально. Назовите эти стадии и соответствующие энтальпии. В качестве примера покажите общий ход расчета электродного потенциала натрия в водном растворе на основе изменения энтальпии в процессе

$$Na^+(р) + e^- = Na\,(к)$$

27-21. Рассчитайте стандартный электродный потенциал серебра, воспользовавшись следующими энтальпиями: энтальпия сублимации (атомизации) серебра $\Delta H^\circ_{субл} = 280$ кДж/моль, энтальпия ионизации атома серебра $\Delta H^\circ_{иониз} = 728$ кКж/моль, энтальпия гидратации газообразного иона $Ag^+$ $\Delta H^\circ_{гидр} = -467$ кДж/моль.

Для водородного электрода примите следующие значения: энтальпия диссоциации молекулы водорода в расчете на один атом водорода 0,5 $\Delta H^\circ_{дисс} = 236$ кДж/моль, энтальпия ионизации атома водорода $\Delta H^\circ_{иониз} = 1305$ кДж/моль, энтальпия гидратации газообразного иона водорода $\Delta H^\circ_{гидр} = -1071$ кДж/моль.

Сравните результат со справочным значением электродного потенциала серебра и объясните причины расхождения. Укажите стадию, энтальпия которой определяется с наибольшей погрешностью.

27-22. Как отличается потенциал водородного электрода в 1 $M$ растворе HCl от его потенциала в растворе с активностью ионов водорода, равной единице?

27-23. Напишите формулу Нернста для процесса:

$$M^{n+}(р) + ne^- = M\,(к)$$

27-24. Объясните, почему правильнее такая запись формулы Нернста для электродных процессов:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{c_{M^{n+}}} = E^\circ - \frac{0{,}0592}{n} \lg \frac{1}{c_{M^{n+}}} \quad (298{,}15\ \text{K})$$

Объясните физический смысл концентрации $c_{M^{n+}}$.

27-25. Вычислите электродные потенциалы меди в 0,001; 0,01 и 0,1 *М* растворах $CuSO_4$. $E^\circ_{Cu/Cu^{2+}} = +0{,}34$ В.

27-26. Какова э. д. с. элемента, состоящего из цинка в 0,001 *М* растворе $ZnCl_2$ и меди в 0,01 *М* растворе $CuSO_4$ ($E^\circ_{Zn/Zn^{2+}} = -0{,}76$ В, $E^\circ_{Cu/Cu^{2+}} = +0{,}34$ В)?

27-27. Как понять утверждение: $Sn^{2+}$ как окислитель сильнее $Pb^{2+}$?

27-28. В чем причина, что $Mn^{2+}$ как окислитель слабее $Cr^{2+}$?

27-29. Вычислите стандартную э. д. с. гальванического элемента и константу равновесия реакции

$$Pb + Cu^{2+} = Cu + Pb^{2+}$$

Стандартные электродные потенциалы меди и свинца равны (298 К):

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu \qquad E^\circ = +0{,}34\ \text{В}$$
$$Pb^{2+} + 2e^- = Pb \qquad E^\circ = -0{,}13\ \text{В}$$

27-30. Рассчитайте э. д. с. гальванического элемента и изменение изобарного потенциала для проходящей в нем реакции при стандартных условиях $\Delta G^\circ_{298}$, а также э. д. с. и $\Delta G_{298}$ при концентрациях ионов 0,1; 0,01 и 0,001 *М*. В гальваническом элементе протекает реакция:

1) $Zn + 2Cr^{3+} = Zn^{2+} + 2Cr^{2+}$
2) $Cu + 4H^+ + 2NO_3^- = Cu^{2+} + 2NO_2 + 2H_2O$
3) $Co + 2Fe^{3+} = Co^{2+} + 2Fe^{2+}$
4) $PbO_2 + 4H^+ + Sn = Sn^{2+} + Pb^{2+} + 2H_2O$

27-31. Электродный потенциал марганцевого электрода, помещенного в раствор соли ($Mn^{2+}$), составляет —1,1 В. Какова концентрация ионов марганца в растворе?

27-32. Стандартные электродные потенциалы железа и серебра равны (298 К):

$$Fe^{2+} + 2e^- = Fe \qquad E^\circ = -0{,}44\ \text{В}$$
$$Ag^+ + e^- = Ag \qquad E^\circ = +0{,}80\ \text{В}$$

Вычислите стандартную э. д. с. гальванического элемента и константу равновесия реакции, протекающей в данной системе.

Вычислите электродный потенциал железа в 0,01 *М* растворе $Fe(NO_3)_2$ и серебра в 0,001 *М* растворе $AgNO_3$. Вычислите э. д. с. гальванического элемента, состоящего из железного

электрода, погруженного в 0,01 *М* раствор $Fe(NO_3)_2$ и серебряного электрода, погруженного в 0,001 *М* раствор $AgNO_3$.

27-33. Как осуществить в гальваническом элементе реакцию

$$Ni\,(к) + 2H_2O\,(ж) = Ni(OH)_2\,(к) + H_2\,(г)$$

проходящую в водном растворе? Предложите схему гальванического элемента, вычислите его э. д. с. (какие необходимы данные для расчета?) и сделайте вывод о возможности прохождения реакции.

27-34. Возможно ли растворение никеля и выделение хрома при погружении никелевой пластинки в раствор соли трехвалентного хрома?

Возможно ли растворение хрома и выделение металлического никеля при погружении хромовой пластинки в раствор соли никеля?

Возможно ли вытеснение хромом железа из раствора его соли и вытеснение железом хрома из раствора его соли?

Возможно ли вытеснение хромом цинка из раствора его соли и вытеснение цинком хрома из раствора его соли?

Возможно ли вытеснение кобальтом хрома из раствора его соли и, наоборот, вытеснение хромом кобальта из раствора его соли?

27-35. При какой концентрации ионов $Fe^{2+}$ электродный потенциал железа равен нулю? ($E°_{Fe/Fe^{2+}} = -0{,}44$ В).

27-36. Рассчитайте э. д. с. медно-свинцового гальванического элемента, в котором $c_{Cu^{2+}} = 0{,}1$ моль/л, $c_{Pb^{2+}} = 0{,}01$ моль/л ($E°_{Cu/Cu^{2+}} = +0{,}34$ В, $E°_{Pb/Pb^{2+}} = -0{,}13$ В).

27-37. Железная пластинка погружена в раствор медного купороса. Железо переходит в раствор в виде ионов $Fe^{2+}$, при этом происходит также выделение металлической меди. Предполагая, что получился раствор с концентрацией ионов $Fe^{2+}$ 1 моль/л, вычислите концентрацию ионов меди, оставшихся в растворе.

27-38. Вычислите э. д. с. свинцово-никелевого гальванического элемента (металлы находятся в 1 *М* растворах их солей). Какой металл Вы рекомендуете взять вместо никеля, чтобы получить большее значение э. д. с.?

27-39. Потенциал металлического марганца по отношению к стандартному водородному электроду в 0,001 *М* растворе $MnCl_2$ равен —1,277 В. В 0,01 *М* и 0,1 *М* растворах электродный потенциал соответственно равен —1,248 и —1,219 В. Вычислите стандартный электродный потенциал марганца.

27-40. Электродный потенциал марганца в растворе его соли равен —1,22 В. Вычислите концентрацию ионов марганца в этом растворе, если стандартный электродный потенциал марганца равен —1,19 В.

27-41. Э. д. с. гальванического элемента, в котором протекает реакция

$$2Ag^+ + Zn = Zn^{2+} + 2Ag$$

равна 1,56 В (298 К). Рассчитайте $\Delta G^\circ$ и константу равновесия этой реакции.

27-42. Выведите формулу для расчета константы равновесия процесса

$$Cu^{2+} + Cu = 2Cu^+$$

исходя из стандартных потенциалов полуреакций (каких?).

27-43. Подберите стехиометрические коэффициенты и укажите окислитель и восстановитель в реакции:

$$Ag_3AsO_4 + Zn + H_2SO_4 \longrightarrow AsH_3 + Ag + ZnSO_4 + H_2O$$

Почему цинк вытесняет серебро?

27-44. Рассчитайте стандартную э. д. с. гальванического элемента и $\Delta G^\circ_{298}$ проходящей в нем реакции

$$2Ag + Sn^{2+} = 2Ag^+ + Sn$$

если

$$Ag^+ + e^- = Ag \qquad E^\circ = +0{,}80\ В$$
$$Sn^{2+} + 2e^- = Sn \qquad E^\circ = -0{,}14\ В$$

Рассчитайте э. д. с. и $\Delta G$ реакции для следующих нестандартных условий: концентрации $Sn^{2+}$ и $Ag^+$ соответственно равны (в моль/л) 1) 0,1 и 1; 2) 0,01 и 1; 3) 0 и 1; 4) 10 и 1; 5) 1 и 10; 6) 1 и 0,1; 7) 1 и 0,01; 8) 1 и 0; 9) 10 и 10; 11) 0,01 и 0,01.

Запишите исходные данные и результаты расчетов в виде таблицы, придав ей такую форму, которая показывала бы влияние концентрации ионов на э. д. с. гальванического элемента. Сформулируйте вывод о характере зависимости э. д. с. гальванического элемента от концентрации ионов, принимающих участие в реакции.

27-45. Вычислите константу равновесия реакции

$$Cu + 2Ag^+ = Cu^{2+} + 2Ag$$

если $E^\circ_{Cu/Cu^{2+}} = +0{,}34$ В, $E^\circ_{Ag/Ag^+} = +0{,}80$ В.

27-46. Вычислите число степеней свободы в системе:

$$Th + 2CaO = ThO_2 + 2Ca$$

если реакция (все участники реакции — чистые кристаллические вещества) протекает а) в химическом реакторе, б) в гальваническом элементе.

27-47. Определите число степеней свободы в системе

$$Cu^{2+} + Zn = Zn^{2+} + Cu$$

если реакция проходит а) при обычных условиях, б) в гальваническом элементе.

27-48. Чем отличается прохождение реакции между кристаллическими веществами:

$$Th + 2CaO = ThO_2 + 2Ca$$

а) в обычном химическом реакторе, б) в гальваническом элементе?

27-49. Почему при электролизе воды она обогащается тяжелой водой? Перечислите основные причины.

27-50. Стандартные электродные потенциалы водорода и дейтерия равны:

$$2H^+ + 2e^- = H_2 \qquad E^\circ = 0{,}0000\ \text{В}$$
$$2D^+ + 2e^- = D_2 \qquad E^\circ = -0{,}0034\ \text{В}$$

Какой ион: $H^+$ и $D^+$ — легче восстанавливается?

27-51. Зачем к раствору хлороводородной кислоты при получении водорода действием ее на цинк в кислоту добавляют немного медного купороса?

27-52. Будут ли растворяться в 0,001 *М* и в 1 *М* растворах HCl или $H_2SO_4$ следующие металлы: Mo, Mn, Cr, Fe, Cu, Pb, Zn?

27-53. Почему алюминий вытесняет медь из раствора $CuCl_2$, но не вытесняет ее из раствора $CuSO_4$?

27-54. Объясните тот факт, что некоторые металлы, имеющие отрицательное значение электродного потенциала (например, для цинка $E^\circ = -0{,}76$ В), медленно и даже очень медленно реагируют с водой с выделением $H_2$.

27-55. Для ускорения процесса растворения цинка в хлороводородной кислоте в раствор добавляют немного медного купороса. При этом предполагается, что на цинке осаждается медь и образуется медно-цинковый микрогальванический элемент (рис. 27-1) и водород выделяется на меди. Можно ли вместо $CuSO_4$ взять другие соли: $AgNO_3$, $NiSO_4$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$?

27-56. В чем причина образования различных продуктов в следующих реакциях:

$$Zn + 4HNO_3\ (\text{конц.}) = Zn(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$
$$3Zn + 8HNO_3\ (\text{разб.}) = 3Zn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$
$$4Zn + 9HNO_3\ (\text{очень разб.}) = 4Zn(NO_3)_2 + NH_3 + 3H_2O$$

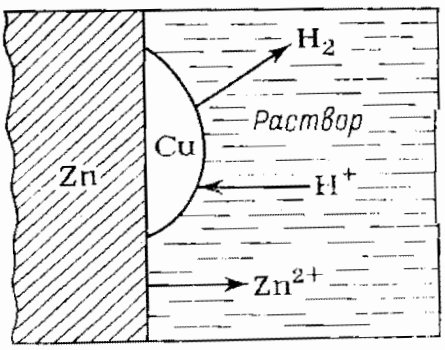



РИС. 27-1

27-57. Составьте уравнения самопроизвольно протекающих реакций при коррозии в воде цинка и олова, находящихся в контакте.

27-58. Предскажите, каким металлом следует покрыть оловянное изделие, чтобы оно не разрушалось в 1 *М* растворе КОН (на воздухе)?

27-59. Предполагают, что первой стадией взаимодействия щелочного металла с водой является процесс:

$$K\,(к) + H_2O\,(ж) \longrightarrow K^+\,(р) + e^-\,(р)$$

где $e^-(р)$ — гидратированный электрон.

Напишите другие стадии процесса растворения металла в воде.

27-60. В свинцовом аккумуляторе происходят реакции:

$$PbO_2\,(к) + Pb\,(к) + 2H_2SO_4\,(р) \underset{\text{заряд}}{\overset{\text{разряд}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4\,(к) + 2H_2O\,(ж)$$

Каким требованиям должна удовлетворять реакция, чтобы ее можно было использовать в аккумуляторе?

27-61. Объясните, почему в свинцовом аккумуляторе не происходит реакция:

$$Pb\,(к) + H_2SO_4\,(р) = PbSO_4\,(к) + H_2\,(г)$$

Возможно ли непосредственное взаимодействие $PbO_2$ и $H_2SO_4$ с образованием кристаллического $PbSO_4$ (как это написано в предыдущей задаче)?

27-62. Определите, можно ли получить газообразный фтор электролизом раствора фторида натрия, если:

| | |
|---|---|
| $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ | $E^\circ = 1{,}23$ В |
| $F_2 + 2e^- = 2F^-$ | $E^\circ = 2{,}87$ В |
| $Na^+ + e^- = Na$ | $E^\circ = -2{,}71$ В |
| $2H^+\,(10^{-7}\,M) + 2e^- = H_2$ | $E^\circ = -0{,}41$ В |

Обсудите аналогичный процесс с участием других галогенидов натрия.

27-63. Какой металл выделяется в первую очередь при электролизе раствора нитратов меди и серебра?

27-64. В сернокислотный раствор, содержащий $Fe^{2+}$, $Mg^{2+}$ и $Al^{3+}$ (по 1 моль/л) погружены платиновые электроды. На электродах медленно увеличивается напряжение и после начала выделения одного из металлов оно поддерживается постоянным. Какой металл и в каком количестве выделится (теоретически) при прохождении тока силой 1 А в течение 1 ч?

27-65. Определите минимальное напряжение при электролизе 1 *М* растворов $CuSO_4$ и $CuCl_2$.

27-66. Для того, чтобы избежать смешения продуктов электролиза (зачем?) и обеспечить прохождение электрического тока, был изготовлен электролизер, в котором перегородка сделана из нержавеющей стали (рис. 27-2). В оба электродных пространства залили раствор хлорида натрия и на электроды подали напряжение. Как будет действовать этот электролизер?

27-67. Сколько времени следует пропускать ток силой 5 А через раствор NaCl для получения 20 г NaOH?

27-68. Никелевые электроды погружены в 1 *М* раствор $NiSO_4$. В результате электролиза через 1 ч масса одного из

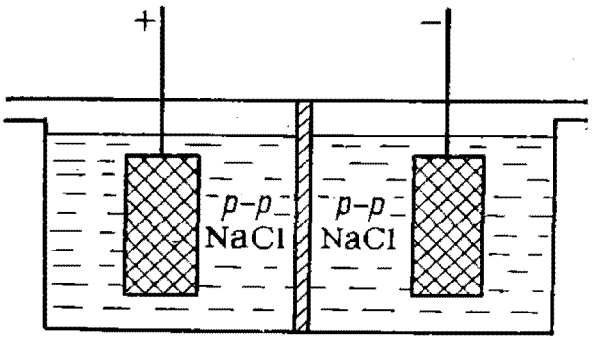



РИС. 27-2

электродов уменьшилась на 1,000 г. Чему равна сила тока? Что произошло с другим электродом? Напишите уравнения реакций.

27-69. Укажите продукты электролиза раствора, содержащего 1 моль/л NaCl и 1 моль/л NaOH.

27-70. Почему при электролизе водного раствора хлорида натрия выделение хлора начинается значительно позже, чем выделение водорода? Как влияет концентрация раствора на время задержки выделения хлора?

27-71. Укажите продукты электролиза водных растворов: 1) $H_2SO_4$, 2) $Na_2SO_4$, 3) HCl, 4) NaCl, 5) $CaCl_2$, 6) $CuSO_4$.

27-72. Исходя из термодинамических характеристик воды, водорода и кислорода, определите минимальное напряжение, необходимое для электролиза воды. Как зависит напряжение электролиза от температуры и давления? Почему при напряжении, вычисленном по термодинамическим характеристикам, электролиз не происходит? Почему даже при значительно большем напряжении электролиз также не происходит? Как практически осуществить электролиз воды? Укажите лимитирующую(ие) стадию(ии) в процессе электролиза воды.

27-73. Исходя из термодинамических характеристик вещества рассчитайте напряжение, необходимое для разложения расплавленного гидроксида калия при 400 и 500 °С. Определите температуру, выше которой возможно самопроизвольное разложение гидроксида. Влиянием температуры на $\Delta H°$ и $\Delta S°$ можно пренебречь.

27-74. Выведите уравнение температурной зависимости напряжения разложения расплавленной соли или щелочи.

27-75. Выведите уравнение температурной зависимости напряжения разложения хлорида магния. Вычислите напряжение, необходимое для разложения хлорида магния при 800 и 1000 К. При какой температуре происходит самопроизвольное разложение соли?

27-76. Предскажите продукты электролиза расплавов: 1) NaCl, 2) $Na_2SO_4$, 3) $NaNO_3$, 4) $NH_4Cl$, 5) $NH_4NO_3$, 6) $KClO_3$, 7) NaOH, 8) $NaHSO_4$, 9) $Na_3PO_4$, 10) $Na_2HPO_4$, 11) $P_2O_5$, 12) $H_3PO_4$.

27-77. Почему потенциалы, требующиеся для выделения металлов из расплавов, не находятся в простом соотношении со стандартными электродными потенциалами в водных растворах?

27-78. Стандартные электродные потенциалы щелочных металлов в воде и жидком аммиаке имеют следующие значения (в В):

| | $H_2O$ | $NH_3$ |
|---|---|---|
| $Li^+ + e^- = Li$ | —3,03 | —2,24 |
| $Na^+ + e^- = Na$ | —2,71 | —2,01 |
| $K^+ + e^- = K$ | —2,93 | —1,98 |
| $Rb^+ + e^- = Rb$ | —2,93 | —1,93 |
| $Cs^+ + e^- = Cs$ | —2,91 | —1,95 |

Изучите эти данные и сделайте соответствующие выводы.

27-79. Ниже приведены стандартные электродные потенциалы лития и натрия в различных растворителях (в В):

| | $H_2O$ | $CH_3OH$ | $C_2H_5OH$ | $CH_3CN$ | HCOOH | $NH_3$ | $N_2H_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Li^+ + e^- = Li$ | —3,03 | —3,10 | —3,04 | —3,23 | —3,48 | —2,24 | —2,20 |
| $Na^+ + e^- = Na$ | —2,71 | —2,73 | —2,66 | —2,87 | —3,42 | —2,01 | —1,82 |

Как и почему влияет природа растворителя на стандартный электродный потенциал?

27-80. Электродные потенциалы лития и калия в их расплавленных галогенидах по отношению к электродному потенциалу натрия (при 700 °С) имеют следующие значения (в В):

| | MF | MCl | MBr | MI |
|---|---|---|---|---|
| $Li^+ + e^- = Li$ | —0,56 | +0,02 | +0,05 | +0,14 |
| $K^+ + e^- = K$ | —0,22 | +0,14 | +0,18 | +0,17 |

Почему при увеличении мольной массы галогенида потенциал становится более положительным? Почему калий имеет более высокие положительные значения потенциала? Какие другие вопросы Вы можете поставить к приведенным данным?

27-81. Электродный потенциал железа

$$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$$

в расплаве KCl—NaCl относительно электродного потенциала серебра при температурах 700, 800 и 900 °С равен соответственно 0,520, 0,510, 0,498 В. Опишите поведение железа в расплаве KCl—NaCl. Схема гальванического элемента:

$$Fe \mid FeCl_2,\ KCl—NaCl \parallel AgCl,\ KCl—NaCl \mid Ag$$

27-82. Воспользовавшись формулой Нернста, выведите формулу для расчета э. д. с. концентрационного элемента (см. 27-24), в котором один электрод из металла М помещен в раствор с концентрацией ионов этого металла $c_1$ и второй электрод из того же металла — в раствор с концентрацией ионов этого металла $c_2$, при этом $c_1 > c_2$.

27-83. За счет чего возникает электрический ток в концентрационном элементе?

27-84. Сделайте вывод об изменении э. д. с. медно-цинкового элемента при одновременном изменении концентраций катионов.

27-85. Э. д. с. концентрационного элемента определяется по формуле

$$E = \frac{0{,}0592}{n} \lg \frac{c_1}{c_2} \text{ (при 298,15 К)}$$

где $c$ — концентрация иона в приэлектродном растворе, причем $c_1 > c_2$.

Выведите формулу для расчета э. д. с. концентрационного элемента, составленного из электродов, погруженных в растворы с различными значениями pH.

27-86. Рассчитайте э. д. с. концентрационного элемента, состоящего из двух водородных электродов, погруженных в растворы с pH 2 и 4.

27-87. Концентрационный элемент состоит из стандартного водородного электрода и водородного электрода в растворе с неизвестным значением pH; э. д. с. элемента равна 0,118 В. Вычислите pH раствора.

27-88. Рассчитайте э. д. с. концентрационного элемента, состоящего из стандартного водородного электрода ($a_{H^+} = 1$ моль/л) и водородного электрода, находящегося в чистой воде.

27-89. Какова концентрация ионов водорода и чему равен pH раствора, в котором потенциал платины, насыщенный водородом, равен —0,236 В?

27-90. Гальванический элемент, состоящий из стандартного водородного электрода ($p_{H_2} = 101\,325$ Па, $a_{H^+} = 1$) и водородного электрода с неизвестным значением pH раствора, показывает э. д. с., равную 0,414 В. Вычислите pH этого раствора и обсудите вопрос о его природе.

27-91. Внутри клеток млекопитающих pH $\approx$ 7,0, а в окружающей жидкости pH $\approx$ 7,4. Рассчитайте возникающую в этих условиях э. д. с.

27-92. Э. д. с. концентрационного элемента с концентрациями растворов некоторой соли 0,01 и 0,00001 моль/л составляет 0,177 В (298,15 К). Вычислите заряд катиона.

27-93. Как изменяется минимальное напряжение выделения водорода из водных растворов с pH 7 и 14 по сравнению с напряжением в растворе с pH = 1?

27-94. Какова э. д. с. концентрационного элемента, состоящего из серебряных электродов, находящихся в 0,1 и 0,001 *М* растворах нитрата серебра? (Степень диссоциации электролита примите равной 1) 100% и 2) 80%.

27-95. Нарисуйте схему гальванического элемента, состоящего из двух водородных электродов с одинаковой активностью ионов водорода. В одном электроде платина насыщается водородом при стандартном давлении, в другом электроде — смесью водорода с инертным газом. Выведите формулу для расчета парциального давления водорода по известной э. д. с. гальванического элемента.

27-96. Имеется два концентрационных элемента, состоящих из электродов, погруженных в 0,1 и 0,01 *М* растворы сульфата цинка. У одного элемента оба электрода сделаны из платины, а у другого — из цинка. Вычислите э. д. с. элементов. Напишите уравнения электродных процессов и укажите окислитель и восстановитель.

27-97. При каких концентрациях электролита — хлорида цинка — э. д. с. концентрационного элемента равна 0,1 В? Напишите уравнение электродной реакции. Укажите восстановитель и окислитель.

27-98. Возникает э. д. с. или нет в гальваническом элементе, в котором электроды, изготовленные из различных материалов, например платины и графита, находятся в растворах одного и того же вещества, например NaCl, одинаковой концентрации?

27-99. Вычислите степень диссоциации нитрата серебра в 1 *М* растворе, если потенциал серебра в нем по отношению к стандартному водородному электроду равен 0,79 В.

27-100. Вычислите потенциал цинкового электрода в 0,05 *М* растворе $ZnCl_2$, степень диссоциации которого равна 80%.

27-101. Гальванический элемент состоит из стандартного водородного электрода и водородного электрода, помещенного в 0,01 *М* раствор уксусной кислоты; э. д. с. элемента равна 0,200 В. Вычислите pH раствора и константу диссоциации кислоты.

27-102. Гальванический элемент состоит из стандартного водородного электрода и водородного электрода, помещенного в 0,01 *М* раствор хлорида аммония, э. д. с. элемента равен 0,366 В. Вычислите pH раствора, константу гидролиза и константу диссоциации $NH_4OH$.

27-103. Предложите способ (ы) определения константы диссоциации слабой кислоты, если известна константа диссоциации другой слабой кислоты.

27-104. Рассчитайте э. д. с. гальванического элемента, который состоит из серебряной проволоки, погруженной в 0,01 *М* раствор нитрата серебра, и серебряной проволоки, погруженной в 0,01 *М* раствор $K[Ag(CN)_2]$, если константа нестойкости иона $[Ag(CN)_2]^-$ равна

$$K_{\text{неет}} = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 1{,}0 \cdot 10^{-21}$$

27-105. В растворе комплексная соль $[Ag(NH_3)_2]Cl$ диссоциирует как сильный электролит

$$[Ag(NH_3)_2]Cl = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

Концентрация ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$ практически совпадает с концентрацией *с* комплексной соли. Ион $[Ag(NH_3)_2]^+$ диссоцииру-

ет как слабый электролит, и константа нестойкости при полной диссоциации равна

$$K_{\text{нест}} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

В гальваническом элементе один электрод представляет собой серебряную проволоку, погруженную в раствор комплексной соли концентрации $c$ (в моль/л), а второй электрод — серебряная проволока в растворе нитрата серебра с концентрацией $c'$.

Докажите, что э. д. с. этого гальванического элемента $E$ и константа нестойкости комплексного иона связаны соотношением (при 298,15 К)

$$E = 0{,}0592 \lg \frac{c'}{\sqrt[3]{K_{\text{нест}} c/4}}$$

## § 28. ПРОЦЕССЫ РАСТВОРЕНИЯ И ОСАЖДЕНИЯ

28-1. Каковы условия (с термодинамической точки зрения) образования осадков и их растворения?

28-2. Растворимость хлорида кальция в воде при 10 °С составляет 65,0 г, а при 50 °С растворяется 132,0 г безводного вещества в 100 г чистой воды. К раствору хлорида кальция прибавляется некоторое количество кристаллического хлорида кальция. Понизится или повысится температура раствора?

28-3. Ниже приведены энтальпии растворения в воде и растворимости некоторых солей:

| | $\Delta H°$, кДж/моль | Растворимость, г/100 г $H_2O$ при 10 °С | при 20 °С |
|---|---|---|---|
| AgF | —18 | 120 | 172 |
| $AgNO_3$ | +23 | 173 | 223 |
| $AgCl_3$ | —330 | 46 | 46 |
| $CaCl_2$ | —77 | 65 | 75 |
| $CuSO_4$ | —67 | 17 | 20 |
| $MgCl_2$ | —152 | 54 | 55 |
| $MgSO_4$ | —88 | 30 | 35 |
| KOH | +50 | 102 | 112 |
| KF | —10 | 54 | 95 |
| KCl | +19 | 31 | 34 |
| KBr | +22 | 60 | 65 |
| KI | +16 | 136 | 144 |
| $NH_4Cl$ | +16 | 33 | 37 |

Примените принцип Ле Шателье для предсказания влияния температуры на растворимость этих солей в соответствии с приведенными энтальпиями растворения. Сравните полученные выводы с данными по растворимостям при 10 и 20 °С. Объясните выводы.

28-4. Имеются насыщенные растворы: сахара, хлорида натрия, хлорида серебра, сульфида ртути. Определите число независимых компонентов и число степеней свободы в этих системах.

28-5. Безводные соли алюминия, несмотря на увеличение растворимости с повышением температуры, растворяются с выделением большого количества теплоты. Можно ли считать, что в этом случае нарушается принцип Ле Шателье?

28-6. При действии 220 мл 0,1 *М* раствора нитрата серебра на 50 мл раствора, содержащего 5,32 г смеси хлоридов натрия и калия, было получено 11,48 г хлорида серебра. Определите состав исходной смеси хлоридов натрия и калия.

28-7. Почему $Al_2O_3$ не растворяется в $H_2O$, а $Al_2S_3$ мгновенно гидролизуется?

28-8. Объясните, почему солевой состав воды океанов остается практически неизменным, хотя реки ежегодно вносят в океан около 1,5 млн. т карбоната кальция.

28-9. Растворение кристаллического гидроксида натрия в воде сопровождается выделением теплоты:

$$NaOH(+H_2O) = Na^+ + OH^- + Q$$

В соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры растворимость должна понижаться. Однако растворимость NaOH в воде при 0, 20 и 100 °С составляет соответственно 42, 109, и 342 г NaOH в 100 г $H_2O$, т. е. возрастает. В чем причина подобного явления?

28-10. Если через раствор $ZnCl_2$ пропускать $H_2S$, то выпадает осадок сульфида цинка. При каких условиях происходит практически полное осаждение сульфида цинка? Как предотвратить осаждение?

28-11. Гидроксид магния растворяется в кислотах и в растворах солей аммония:

$$Mg(OH)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2O$$
$$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl = MgCl_2 + 2NH_4OH$$

Укажите характерные признаки, общие для обеих реакций. Как можно повысить растворимость $Mg(OH)_2$ в этих растворах? Будет ли гидроксид кальция вести себя аналогично?

Хорошо известно, что карбонат магния растворяется в кислотах

$$MgCO_3 + 2HCl = MgCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Будет ли карбонат магния растворяться в растворах солей аммония?

28-12. Почему амфотерное соединение обычно мало растворимо в растворителе, в котором кислоты и основания растворяются хорошо?

28-13. Как Вы считаете, больше или меньше аммиака и хлороводорода можно растворить одновременно в одном объеме воды, если через две трубки в воду одновременно подавать аммиак и хлороводород (давление и скорость подачи газов одинаковы). Растворимость хлороводорода составляет 400 объемов в 1 объеме воды, а аммиака — 700 объемов. Газы пропу-

скаются в воду до появления первых кристаллов хлорида аммония.

28-14. Почему растворимость $CaCO_3$ в воде возрастает при добавлении в раствор солей аммония? Как влияют соли щелочных металлов на растворимость $CaCO_3$?

28-15. При кипячении с раствором хлорида аммония карбонат кальция полностью разлагается. Как это объяснить? Напишите уравнения реакций. Почему соли щелочных металлов, в том числе и хлориды, не обладают подобным действием?

28-16. Обсудите тот факт, что LiF менее растворим в воде по сравнению с LiI, а AgI растворим менее, чем AgF.

28-17. Почему растворимость NaCl в воде резко уменьшается при пропускании в раствор хлороводорода? Как изменится растворимость NaCl при добавлении в раствор хлоридов калия или аммония, сульфата калия, гидроксидов натрия или калия?

28-18. Карбонатную жесткость воды можно устранить добавлением гашеной извести:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + Mg(OH)_2 + 2H_2O$$

Запишите уравнения реакций сокращенным молекулярно-ионным способом. Объясните, почему образуется гидроксид магния, а не карбонат магния. Какие справочные данные нужны для ответа на этот вопрос?

28-19. При введении карбонат-ионов в раствор ионов трехвалентного железа карбонат железа $Fe_2(CO)_3$ не образуется, а осаждается гидроксид железа:

$$2[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 3CO_3^{2-} = 2[Fe(OH)_3(H_2O)_3] + 3H_2O + 3CO_2$$

Почему гидроксид устойчивее карбоната? Как можно получить карбонат железа? Как будет вести себя карбонат железа при контакте с водой? Каковы причины самопроизвольного протекания написанной реакции?

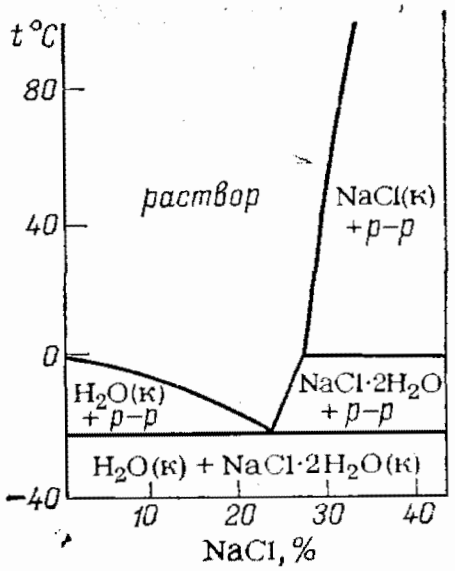
28-20. Большинство углеводов благодаря наличию групп OH хорошо растворяются в воде. Объясните, почему целлюлоза (самый распространенный из полисахаридов) в воде не растворима и не гидролизуется, хотя макромолекула целлюлозы состоит из множества остатков глюкозы, каждый из которых содержит три OH-группы.

28-21. Как из комплексной соли $[Ag(NH_3)_2]Cl$ выделить в виде осадка хлорид серебра?

28-22. На рис. 28-1 приведена диаграмма состояния (растворимости) системы хлорид натрия — вода. При 0 °C приготовлен насыщенный раствор хлорида натрия, при этой температуре раствор отделили от осадка и охладили до —20 °C (или до —30 °C). Осажденные кристаллы при той же температуре отделили от раствора и перенесли при комнатной температуре в стакан. Что произойдет в стакане?

28-23. Почему, если к насыщенному раствору NaCl прилить концентрированную хлороводородную кислоту, выпадают кристаллы NaCl? К насыщенному раствору NaCl приливают концентрированный раствор NaOH. Выпадут кристаллы или нет? Проверьте предположение экспериментально.

28-24. Почему в отличие от хлоридов щелочных металлов хлорид лития не выделяется из раствора в виде кристаллов при пропускании в раствор хлороводорода?




28-25. Почему цинк растворяется в растворе своего хлорида? Будет ли цинк растворяться в растворах $AlCl_3$ или $NH_4Cl$? Растворяются ли медь, алюминий или железо в растворах своих хлоридов? Проделайте опыты. Составьте уравнения реакций. Какими факторами определяется возможность прохождения реакций? Как относятся металлы к растворам других своих солей?

28-26. Укажите окислители и восстановители в следующих процессах растворения цинка в разбавленной и концентрированной серной кислоте:

$$Zn + H_2SO_4\,(разб.) = ZnSO_4 + H_2$$
$$4Zn + 5H_2SO_4\,(конц.) = 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O$$

Докажите, что процессы термодинамически возможны. Объясните, почему концентрация кислоты влияет на продукты реакции.

28-27. Процесс растворения меди в разбавленной азотной кислоте

$$2Cu\,(к) + 6H^+ + 3NO_3^- = 2Cu^{2+} + 3H_2O + NO_2^- + 2NO_2\,(г)$$

сначала проходит очень медленно, а через некоторое время начинает протекать бурно. Как это явление называется? Какие вещества следует добавить в раствор, чтобы процесс растворения сразу проходил быстро? Проверьте свои ответы на опыте.

28-28. Какая стадия в процессе растворения металла (например, щелочного) в воде и в кислоте лимитирующая?

28-29. Иногда растворение меди в серной кислоте описывают при помощи следующих двух уравнений:

$$Cu + H_2SO_4 = CuO + SO_2 + H_2O$$
$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

Предложите способы экспериментального и теоретического доказательства образования оксида меди. Насколько реален этот механизм процесса?

28-30. Алюминиевая пластинка опущена в раствор, содержащий $Ni^{2+}$ и $Cu^{2+}$. Какой металл осаждается?

28-31. Стандартные электродные потенциалы (298 К) железа и серебра

$$Fe^{2+} + 2e^- = Fe \qquad E^\circ = -0{,}44\ В$$
$$Ag^+ + e^- = Ag \qquad E^\circ = +0{,}80\ В$$

Вычислите стандартную э. д. с. гальванического элемента и константу равновесия реакции

$$2Ag^+ + Fe = Ag + Fe^{2+}$$

а также концентрации ионов серебра и железа при равновесии. В чем заключается причина того, что один металл вытесняет другой из раствора его соли?

28-32. Металлический свинец вносится в нейтральный раствор соли двухвалентного олова. Возможно ли осаждение олова на свинце? Возможно ли осаждение олова в кислом (1 *М*) растворе той же соли?

28-33. Алюминиевая и медная пластинки находятся в 1 *М* растворе NaCl. Какое напряжение следует приложить к пластинкам, чтобы алюминий не растворялся?

28-34. Скорость растворения меди в аммиачном растворе

$$Cu + 1/2O_2 + 4NH_4OH = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- + 3H_2O$$

описывается уравнением

$$v = kc_{NH_4OH}p_{O_2}^{0,4}$$

Как изменится скорость реакции при увеличении концентрации $NH_4OH$ и давления кислорода в два раза?

28-35. Константа скорости растворения $PbCl_2$ в воде при стандартной температуре равна 0,016 $мин^{-1}$. Растворимость этой соли равна $3{,}6 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Определите концентрацию соли в растворе через 1 ч после начала растворения.

## § 29. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

29-1. Выпишите из не менее чем десяти учебников химии определение понятия «произведение растворимости», проанализируйте определения, выберите существенные признаки понятия и на их основе составьте краткое и полное определение понятия «произведение растворимости».

29-2. Ниже приведены свойства некоторых веществ и их произведения растворимости (если они могут быть написаны):

| | | | | Растворимость | ПР |
|---|---|---|---|---|---|
| Сахар | — | неэлектролит | | большая | — |
| $H_2SO_4$ | кислота | электролит | сильный | большая | — |
| Спирт | — | неэлектролит | | большая | — |
| $Fe(OH)_2$ | основание | электролит | слабый | малая | $1{,}0 \cdot 10^{-15}$ |
| $Fe(OH)_3$ | основание | электролит | слабый | малая | $3{,}2 \cdot 10^{-38}$ |

| | | | | Растворимость | ПР |
|---|---|---|---|---|---|
| $PbCl_2$ | соль | электролит | сильный | малая | $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ |
| NaCl | соль | электролит | сильный | большая | — |
| AgCl | соль | электролит | сильный | малая | $1{,}8 \cdot 10^{-10}$ |
| $BaF_2$ | соль | электролит | сильный | малая | $1{,}1 \cdot 10^{-6}$ |
| Парафин | — | неэлектролит | | нерастворим | — |
| $HAlO_2$ | кислота | электролит | слабый | малая | $1{,}6 \cdot 10^{-13}$ |

Укажите, какими свойствами должно обладать вещество, чтобы для него можно было написать выражение произведения растворимости (для насыщенного раствора).

29-3. Какие из следующих признаков и свойств веществ и растворов, а также какие термины и словосочетания следует вводить в определение понятия «произведение растворимости»:

1) электролит, неэлектролит;
2) электролит сильный, слабый;
3) раствор разбавленный, концентрированный, пересыщенный, насыщенный, ненасыщенный;
4) вещество хорошо растворимое, плохо растворимое, мало растворимое, трудно растворимое, нерастворимое;
5) раствор водный, спиртовый или на основе других веществ;
6) кислота, основание, соль;
7) раствор, содержащий другие вещества или не содержащий;
8) концентрации стандартная, равновесная, произвольная;
9) единица измерения концентрации г/100 г раствора, г/100 г растворителя, моль/л раствора, моль/1000 г растворителя;
10) концентрация или активность ионов;
11) раствор с нулевой ионной силой или с определенным значением ионной силы;
12) температура нормальная, стандартная, комнатная, обычная;
13) давление нормальное, стандартное, атмосферное;
14) равновесие гомогенное, гетерогенное;
15) произведение концентраций или произведение концентраций в степени стехиометрических коэффициентов.

29-4. Ниже приведены три определения понятия «произведение растворимости»: 1) константа равновесия между раствором и осадком малорастворимого электролита;

2) произведение концентраций в степени стехиометрических коэффициентов ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита;

3) произведение активностей в степени стехиометрических коэффициентов ионов в насыщенном растворе электролита.

Выберите наиболее точное определение или докажите, что определения идентичны.

29-5. На основании одного из определений понятия «произведение растворимости», приведенных в предыдущей задаче, выберите из веществ, указанных ниже, те, для которых можно записать выражение произведения растворимости, и напишите ПР: NaCl, AgCl, $C_2H_5OH$, $Pb_3O_4$, $Fe_3O_4$, MgO, $Mg(OH)_2$,

$KOH$, $Fe(OH)_3$, $Fe_2O_3$, $HNO_3$, $HAlO_2$, $Fe[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_2C_2O_4$, $Ag_2CrO_4$, $NaCH_3COO$, $AgCH_3COO$, $FeOOH$, $Fe_2(SO_4)_3$, $I_2$, $Na_3Fe(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$, $Na_3Fe(HSO_4)_3(OH)_3$, $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $Na_2S$, $FeS$, $CaCO_3$, $CaCO_3 \cdot 6H_2O$.

29-6. Ниже дан пример расчета произведения растворимости по известному значению растворимости.

Растворимость $As_2S_3$ в воде составляет $2{,}146 \cdot 10^{-5}$ г/100 г $H_2O$ или

$$\frac{2{,}146 \cdot 10^{-5} \cdot 1000}{264 \cdot 100} = 8{,}13 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Обозначим растворимость через $x$, тогда

$$\underset{x}{As_2S_3} = \underset{2x}{2As^{3+}} + \underset{3x}{3S^{2-}}$$

$$ПР = (2x)^2 \cdot (3x)^3 = 108x^5 = 108\,(8{,}13 \cdot 10^{-7})^5 = 3{,}84 \cdot 10^{-29}$$

Опишите операции, которые необходимо провести для расчета ПР по известной растворимости. Укажите, в какой операции, по Вашему мнению, наиболее часто делаются ошибки.

29-7. Ниже дан пример расчета растворимости по значению произведения растворимости.

Для $As_2S_3$ $ПР = 3{,}84 \cdot 10^{-29}$. Обозначим растворимость $As_2S_3$ (в моль/л) через $x$, тогда

$$\underset{x}{As_2S_3} = \underset{2x}{2As^{3+}} + \underset{3x}{3S^{-}}$$

$$ПР = (2x)^2 \cdot (3x)^3 = 108x^5 = 3{,}84 \cdot 10^{-29}$$

$$x = \sqrt[5]{\frac{3{,}84 \cdot 10^{-29}}{108}} = 8{,}13 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

или

$$x = \frac{8{,}13 \cdot 10^{-7} \cdot 264 \cdot 100}{1000} = 2{,}146 \cdot 10^{-5} \text{ г/100 г } H_2O$$

Опишите операции, которые необходимо провести для расчета растворимости по известному значению ПР. В какой операции наиболее часто делаются ошибки?

29-8. Для ацетата серебра $ПР = 4{,}4 \cdot 10^{-3}$ при 25 °С. Сливанием растворов нитрата серебра и ацетата натрия получены растворы, для которых $[Ag^+][CH_3COO^-] = 1 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-3}$ и $4 \cdot 10^{-3}$. При этом выделение осадка ацетата серебра не обнаружено. При $[Ag^+][CH_3COO^-] = 4{,}41 \cdot 10^{-3}$ замечено образование золя ацетата серебра. Если $[Ag^+][CH_3COO^-]$ составляет $5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-2}$, то выпадает осадок ацетата серебра. На основании этих данных сделайте вывод об условиях выпадения и растворения осадков. Дайте определение понятия «насыщенный раствор малорастворимого электролита».

29-9. Для $CaCO_3$ $ПР = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 4{,}8 \cdot 10^{-9}$. Вычислите $\Delta G^\circ$ процесса растворения карбоната кальция и сделайте вывод о том процессе, который возможен при стандартных усло-

виях в смеси ионов $Ca^{2+}$ и $CO_3^{2-}$ ($[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] = 1$ моль/л).

29-10. Растворимость $CaCO_3$ при 18 °С равна $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Вычислите $ПР_{CaCO_3}$.

29-11. Произведение растворимости — это константа равновесия. Каковы размерность и единицы измерения произведения растворимости?

29-12. В 1000 г насыщенного раствора $MgNH_4PO_4$ содержится 0,0086 г этой соли. Вычислите ПР соли.

29-13. В какую сторону смещены равновесия следующих реакций:

$$BaCO_3 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + Na_2CO_3$$
$$CaCO_3 + Na_2SO_4 = CaSO_4 + Na_2CO_3$$

Напишите уравнения сокращенным молекулярно-ионным способом. Произведения растворимости равны: $CaCO_3$ $4{,}8 \cdot 10^{-9}$, $CaSO_4$ $2{,}4 \cdot 10^{-5}$, $BaCO_3$ $5{,}1 \cdot 10^{-9}$, $BaSO_4$ $1{,}1 \cdot 10^{-10}$.

29-14. Вычислите растворимость хлорида серебра в воде и предложите методы ее определения. $ПР_{AgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$.

29-15. Растворимость $Ca(OH)_2$ в воде при 18 °С составляет $8{,}21 \cdot 10^{-2}$ г в 100 г воды. Вычислите $ПР_{Ca(OH)_2}$.

29-16. Как при помощи произведения растворимости объяснить образование и растворение карбоната кальция:

$$Ca^{2+}\,(р) + CO_2\,(г) + 2HO^-\,(р) = CaCO_3\,(к) + H_2O\,(ж)$$
$$CaCO_3\,(к) + CO_2\,(г) + H_2O\,(ж) = Ca^{2+}\,(р) + 2HCO_3^-\,(р)$$

29-17. Вычислите растворимость фосфата серебра в воде. $ПР_{Ag_3PO_4} = 1{,}3 \cdot 10^{-20}$.

Вычислите массу осадка AgCl и состав раствора над ним, полученного сливанием следующих растворов:

1) 1 л 0,001 *М* $AgNO_3$ и 1 л 0,001 *М* NaCl
2) 0,5 л 0,001 *М* $AgNO_3$ и 1,5 л 0,001 *М* NaCl
3) 1,5 л 0,001 *М* $AgNO_3$ и 0,5 л 0,001 *М* NaCl

$ПР_{AgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$.

29-18. $ПР_{Ag_2CrO_4} = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$, $ПР_{AgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$. Какая соль более растворима в воде?

29-19. К 100 мл насыщенного раствора хлорида серебра прилили 100 мл 0,02 *М* раствора нитрата серебра. Вычислите концентрации ионов $Cl^-$ и $Ag^+$ в растворе. $ПР_{AgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$.

29-20. Выпадает ли осадок $SrSO_4$ при сливании 100 мл 0,0001 *М* раствора $SrCl_2$ и 200 мл 0,00005 *М* раствора $K_2SO_4$? $ПР_{SrSO_4} = 3{,}2 \cdot 10^{-7}$.

29-21. Выпадает ли осадок $Ag_2CrO_4$ при сливании 0,5 л раствора, содержащего 0,1 моль/л $Ag^+$, и 0,5 л раствора, содержащего 0,01 моль/л $CrO_4^{2-}$? $ПР_{Ag_2CrO_4} = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$.

29-22. Растворимость $Fe(OH)_3$ составляет $1{,}9 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Вычислите $ПР_{Fe(OH)_3}$ и pH насыщенного раствора. Вычислите растворимость $Fe(OH)_3$ в 0,01 *М* растворе $FeCl_3$ и pH этого раствора.

29-23. Для $Ag_2CrO_4$ ПР$=1{,}1\cdot10^{-12}$ (при 298 К). Вычислите растворимость $Ag_2CrO_4$ в следующих системах: 1) в воде, 2) в 0,001 *М* водном растворе $K_2CrO_4$, 3) 0,001 *М* растворе $AgNO_3$, 4) 0,001 *М* растворе KCl, 5) 0,001 *М* растворе $NaNO_3$, 6) 0,001 *М* растворе $Na_2SO_4$.

29-24. Определите массу осадка и состав раствора над ним, полученного сливанием следующих растворов:

1) 1 л 0,001 *М* $AgNO_3$ и 1 л 0,001 *М* $Na_3PO_4$
2) 0,5 л 0,001 *М* $AgNO_3$ и 1,5 л 0,001 *М* $Na_3PO_4$
3) 1,5 л 0,001 *М* $AgNO_3$ и 0,5 л 0,001 *М* $Na_3PO_4$

$ПР_{Ag_3PO_4}=1{,}3\cdot10^{-20}$. Вычислите растворимость $Ag_3PO_4$ в этих растворах.

29-25. Растворимость $Zn(OH)_2$ составляет $2{,}2\cdot10^{-5}$ г в 100 г воды. Вычислите $ПР_{Zn(OH)_2}$. Можно ли по этим данным вычислить $ПР_{H_2ZnO_2}$?

29-26. Для $Zn(OH)_2$ ПР$=4{,}3\cdot10^{-17}$. Определите растворимость $Zn(OH)_2$ в воде. Равна ли она растворимости $H_2ZnO_2$?

29-27. К раствору, содержащему в равных концентрациях (в моль/л) ионы $Ag^+$ и $Pb^{2+}$, прибавляют по каплям раствор $K_2CrO_4$. $ПР_{Ag_2CrO_4}=1{,}1\cdot10^{-12}$, $ПР_{PbCrO_4}=1{,}8\cdot10^{-14}$. Какая соль выпадает в осадок раньше?

29-28. В 500 мл воды растворяется (при 18 °С) 0,0165 г $Ag_2CrO_4$. Вычислите ПР $Ag_2CrO_4$.

29-29. Для растворения 1 г иодида свинца $PbI_2$ (при 18 °С) требуется 1470 мл воды. Вычислите $ПР_{PbI_2}$.

29-30. Вычислите произведение растворимости $Ag_3PO_4$, если растворимость его соответствует $6{,}4\cdot10^{-4}$ г в 100 г раствора.

29-31. Сколько $Ag_2SO_4$ (в г) можно растворить при комнатной температуре в 0,5 л воды? $ПР_{Ag_2SO_4}=1{,}6\cdot10^{-5}$.

29-32. Растворимость карбоната кальция в воде равна $6{,}9\cdot10^{-3}$ г в 1 л воды. Вычислите растворимость этой соли в 0,001 *М* растворе $Na_2CO_3$ (или $CaCl_2$).

29-33. Произведение растворимости карбоната кальция при 0 °С равно $1{,}01\cdot10^{-8}$ и при 50 °С — $4{,}08\cdot10^{-9}$. Составьте уравнение зависимости произведения растворимости и растворимости от температуры. Вычислите растворимость $CaCO_3$ при 30 и 60 °С и термодинамические характеристики процесса

$$CaCO_3(к) = Ca^{2+}(р) + CO_3^{2-}(р)$$

29-34. Выпадает ли осадок при смешивании 10 мл 0,02 *М* раствора $CaCl_2$ с 5 мл 0,1 *М* раствора $K_2CrO_4$? $ПР_{CaCrO_4}=7{,}1\cdot10^{-4}$.

29-35. Для $Mg(OH)_2$ ПР$=1{,}8\cdot10^{-11}$. Вычислите растворимость гидроксида магния в следующих системах: 1) воде, 2) 0,01 *М* растворе $Mg(NO_3)_2$, 3) 0,01 *М* растворе NaOH. Каковы значения pH этих растворов?

29-36. Для фторида кальция $CaF_2$ ПР$=4{,}0\cdot10^{-11}$. Концентрация ионов $Ca^{2+}$ в жесткой воде составляет $\sim2{,}0\cdot10^{-3}$ моль/л. Вычислите максимальную концентрацию фторид-ионов, которая может быть достигнута в жесткой воде.

29-37. Вычислите растворимость $BaF_2$ в 0,01 *М* растворе HCl, исходя из следующих данных: $ПР_{BaF_2}=1{,}1\cdot10^{-6}$, и константа диссоциации HF равна $7{,}4\cdot10^{-4}$.

29-38. Как объяснить, что произведение растворимости $MgCO_3$ равно $2{,}0\cdot10^{-4}$, а для $MgCO_3\cdot3H_2O$ $2{,}6\cdot10^{-5}$?

29-39. Произведение растворимости гидроксида кальция

$$Ca(OH)_2 = Ca^{2+} + 2OH^-$$

равно

$$ПР = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = 5{,}5\cdot10^{-6}$$

Вычислите pH насыщенного раствора $Ca(OH)_2$. Вычислите pH этого раствора, содержащего 0,01 моль/л $CaCl_2$.

29-40. Растворимость $Ca(OH)_2$ в воде при 18 °С составляет $8{,}21\cdot10^{-2}$ г в 100 г воды. Вычислите $ПР_{CaCO_3}$ и изменение изобарного потенциала при растворении $Ca(OH)_2$ в воде.

29-41. Насыщенный раствор $Ca(OH)_2$ при 25 °С имеет pH$=$ $=12{,}4$. Рассчитайте $ПР_{Ca(OH)_2}$.

29-42. В справочных таблицах для $Ca(OH)_2$ даются два значения произведения растворимости:

$$Ca(OH)_2 = Ca^{2+} + 2OH^- \qquad ПР = 5{,}5\cdot10^{-6}$$
$$Ca(OH)_2 = CaOH^+ + OH^- \qquad ПР = 1{,}4\cdot10^{-4}$$

Исходя из этих данных, рассчитайте константу диссоциации $CaOH^+$.

29-43. Рассчитайте растворимости солей $BaCO_3$ и $CaCO_3$, над смесью кристаллов которых находится насыщенный относительно их раствор. $ПР_{BaCO_3}=5{,}1\cdot10^{-9}$, $ПР_{CaCO_3}=4{,}8\cdot10^{-9}$.

29-44. Рассчитайте растворимость карбоната серебра $ПР_{Ag_2CO_3}=8{,}2\cdot10^{-12}$.

В насыщенный раствор карбоната серебра внесли кристаллы карбоната кальция ($ПР_{CaCO_3}=4{,}8\cdot10^{-9}$). Изменится ли растворимость $Ag_2CO_3$? Подтвердите свои предположения расчетами.

29-45. Растворимость $Pb_3(PO_4)_2$ при 20 °С равна $1{,}38\cdot$ $\cdot10^{-5}$ г/100 мл. Вычислите растворимость в 0,001 *М* растворе $Na_3PO_4$.

29-46. Насыщенный при 25 °С раствор $CaCO_3$ имеет pH$=$ $=9{,}4$. Чем обусловливается щелочная среда раствора? Предложите способ вычисления количества $Ca^{2+}$ в растворе. Можно ли рассчитать из этих данных $ПР_{CaCO_3}$?

29-47. Насыщенный раствор MgO имеет pH$=10{,}05$. Оцените, сколько $Mg^{2+}$ находится в растворе?

29-48. Для $Pb(OH)_2$ в справочных таблицах приведено два значения произведения растворимости:

$$ПР_1 = [Pb^{2+}][OH^-]^2 = 1{,}1 \cdot 10^{-20}$$
$$ПР_2 = [PbOH^+][OH^-] = 3{,}6 \cdot 10^{-13}$$

Оцените концентрацию ионов гидроксида в растворе.

29-49. Согласно справочным таблицам произведение растворимости $PbO_2$ равно:

$$ПР_{PbO_2} = [Pb^{4+}][OH^-]^4 = 3{,}0 \cdot 10^{-66}$$

Какова концентрация $Pb^{4+}$ в растворе (насыщенном) над кристаллическим оксидом? Почему выражение произведения растворимости не отвечает формуле вещества?

29-50. Для $Pb_3O_4$ $ПР = 5{,}3 \cdot 10^{-51}$. Напишите выражение произведения растворимости этого вещества и рассчитайте концентрацию свинца в насыщенном растворе.

29-51. Произведение растворимости соли $Pb_2PbO_4$ равно:

$$ПР = [Pb^{2+}]^2 [PbO_4^{4-}] = 5{,}3 \cdot 10^{-51}$$

Рассчитайте концентрацию свинца в насыщенном растворе. Какими приемами можно изменять количества свинца в растворе?

29-52. Можно ли, изменяя pH раствора, перевести хромат серебра в дихромат и наоборот? $ПР_{Ag_2CrO_4} = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$, $ПР_{Ag_2Cr_2O_7} = 1{,}0 \cdot 10^{-10}$.

29-53. Для $Al(OH)_3$ в справочных таблицах приводятся следующие значения произведения растворимости:

$$ПР_1 = [Al^{3+}][OH^-]^3 = 1{,}0 \cdot 10^{-32}$$
$$ПР_2 = [AlOH^{2+}][OH^-]^2 = 1{,}0 \cdot 10^{-23}$$
$$ПР_3 = [H^+][AlO_2^-] = 1{,}6 \cdot 10^{-13}$$

Какова концентрация алюминия в насыщенном растворе гидроксида алюминия? Какую среду (кислую, нейтральную, щелочную) имеет этот раствор?

29-54. Произведения растворимости $CaHPO_4$ и $Ca(H_2PO_4)_2$ равны:

$$ПР_1 = [Ca^{2+}][HPO_4^{2-}] = 2{,}7 \cdot 10^{-7}$$
$$ПР_2 = [Ca^{2+}][H_2PO_4^-]^2 = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$$

Константы диссоциации ионов $HPO_4^{2-}$ и $H_2PO_4^-$ равны соответственно: $4{,}4 \cdot 10^{-13}$ и $6{,}2 \cdot 10^{-8}$. Какая концентрация ионов водорода в насыщенных растворах солей?

29-55. Для сульфата ртути HgS $ПР = 1{,}1 \cdot 10^{-54}$. Рассчитайте концентрацию сульфида в насыщенном растворе. На какой объем воды приходится один ион ртути? Рассчитайте растворимость сульфида ртути в 0,1 *М* растворе $Na_2S$. На какой объем раствора приходится один ион ртути?

29-56. Сколько следует взять HgS ($ПР = 4 \cdot 10^{-53}$) для насыщения всей воды океанов ($1{,}3 \cdot 10^{21}$ л). В каком объеме содержится один ион $Hg^{2+}$?

29-57. Почему, несмотря на очень низкое значение $ПР_{HgS}$, растворимость HgS в 0,1 *М* растворе $Na_2S$ составляет $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л?

29-58. ПР некоторых сульфидов: CuS $6{,}3 \cdot 10^{-36}$; $Cu_2S$ $2{,}5 \cdot 10^{-48}$, HgS $4 \cdot 10^{-53}$. Какая соль лучше растворима в воде? Рассчитайте растворимость солей в 0,01 *М* растворе $Na_2S$. Оцените число ионов серы в 1 л насыщенного раствора каждой соли.

29-59. $ПР_{CuS} = 6{,}3 \cdot 10^{-36}$. Растворимость CuS в воде составляет $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ г/л. Сравните эти данные и сделайте выводы.

29-60. $ПР_{AgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$. Константа диссоциации растворенных молекул AgCl на ионы равна $2 \cdot 10^{-3}$. Какой состав имеет насыщенный раствор над кристаллическим AgCl? Какова растворимость AgCl в воде?

29-61. Растворимость $CaSO_4$ в воде равна $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Константа диссоциации растворенных молекул равна $5 \cdot 10^{-3}$. Можно ли написать выражение произведения растворимости для $CaSO_4$ и вычислить его?

29-62. Определите массу осадка, образующегося при испарении 1 л насыщенного раствора хлорида серебра ($ПР_{AgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$).

29-63. Растворимость AgCl при 20 °С равна $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Энтальпия растворения AgCl составляет 66,9 кДж/моль. Определите растворимость AgCl при 30 °С.

29-64. Произведение растворимости AgCl зависит от температуры:

| *t*, °С | 5 | 10 | 25 | 50 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|
| ПР | $2{,}1 \cdot 10^{-11}$ | $3{,}7 \cdot 10^{-11}$ | $1{,}56 \cdot 10^{-10}$ | $1{,}32 \cdot 10^{-9}$ | $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ |

Выведите уравнение зависимости ПР от температуры. Вычислите ПР для AgCl при 20 и 60 °С и энтальпию растворения AgCl. Какие другие термодинамические характеристики растворения можно получить из этих данных?

29-65. Ион $Ag^+$ обладает сильно выраженными бактерицидными свойствами. Нижний предел бактерицидного действия $Ag^+$ оценивается концентрацией порядка $10^{-9}$ г/л. Достигается ли эта концентрация в насыщенном растворе AgCl? $ПР_{AgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$.

29-66. Произведения растворимости галогенидов серебра, определенные по значениям э. д. с. гальванических концентрационных элементов при различных температурах, равны:

| *t*, °С | | 13 | 18 | 25 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|
| ПР для | AgCl | — | — | $1{,}6 \cdot 10^{-10}$ | $1{,}3 \cdot 10^{-9}$ |
| | AgBr | — | $4{,}0 \cdot 10^{-13}$ | $6{,}3 \cdot 10^{-13}$ | — |
| | AgI | $3{,}2 \cdot 10^{-17}$ | — | $1{,}5 \cdot 10^{-16}$ | — |

Вычислите термодинамические характеристики процессов растворения при 25 °С и сравните их.

29-67. Рассчитайте произведение растворимости хлорида серебра по следующим данным:

| | $\Delta H°_{обр,\ 298}$, кДж/моль | $S°_{298}$, Дж/(К·моль) |
|---|---|---|
| $Ag^+$ (р) | 105,5 | 72,62 |
| $Cl^-$ (р) | —167,1 | 56,53 |
| AgCl (к) | —127,1 | 96,11 |

29-68. Установлена зависимость между растворимостью вещества и размером его частиц: чем меньше размер, тем больше растворимость. Обсудите возможные причины такой зависимости.

29-69. Глаз человека замечает осадок в виде мути в растворе при содержании в 1 мл раствора $\sim 10^{-5}$ г кристаллического вещества. Можно ли заметить образование осадка, если в пробирке смешать: а) 5 мл 0,001 *М* раствора $Pb(NO_3)_2$ и 5 мл 0,001 *М* раствора NaCl; $ПР_{PbCl_2} = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$; б) 5 мл 0,001 *М* раствора $Pb(NO_3)_2$ и 5 мл 0,001 *М* раствора NaI; $ПР_{PbI_2} = 1{,}1 \cdot 10^{-9}$?

29-70. Произведение растворимости свежеосажденного гидроксида кадмия равно $2{,}2 \cdot 10^{-14}$. После некоторого выдерживания его в насыщенном растворе $ПР_{Cd(OH)_2} = 5{,}9 \cdot 10^{-15}$. Почему после «старения» осадка его растворимость уменьшается? В каких химических операциях или процессах следует учитывать это явление?

29-71. Произведение растворимости $Al(OH)_3$ изменяется в пределах от $5 \cdot 10^{-32}$ до $2 \cdot 10^{-34}$. Какие значения ПР относятся к свежеосажденному $Al(OH)_3$, какие к осадку, выдержанному в течение некоторого времени?

29-72. Вычислите pH насыщенных растворов $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ в воде. $ПР_{Fe(OH)_3} = 3{,}2 \cdot 10^{-38}$, $ПР_{Fe(OH)_2} = 1{,}0 \cdot 10^{-15}$.

29-73. Вычислите pH, при котором начинается осаждение $Ca(OH)_2$ из $1 \cdot 10^{-2}$ *М* раствора $Ca^{2+}$ при 25 °С. $ПР_{Ca(OH)_2} = 5{,}5 \cdot 10^{-6}$. Какой состав имеет раствор в этот момент?

29-74. Можно ли осадить сероводородом ион $Fe^{2+}$ из его растворов с концентрацией 0,001 моль/л при pH = 2? Как влияет изменение среды раствора на возможность осаждения сероводородом сульфидов?

29-75. Вычислите значения pH, при которых можно ожидать начала осаждения гидроксидов из 0,01 *М* растворов их хлоридов, если произведения растворимости равны:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1) $Al(OH)_3$ | $1{,}9 \cdot 10^{-33}$ | 6) $Ni(OH)_2$ | $6{,}3 \cdot 10^{-18}$ |
| 2) $Cr(OH)_3$ | $6{,}3 \cdot 10^{-31}$ | 7) $Cu(OH)_2$ | $5{,}0 \cdot 10^{-20}$ |
| 3) $Fe(OH)_3$ | $3{,}2 \cdot 10^{-38}$ | 8) $Mn(OH)_2$ | $4{,}5 \cdot 10^{-13}$ |
| 4) $Co(OH)_2$ | $6{,}3 \cdot 10^{-15}$ | 9) $Zn(OH)_2$ | $7{,}1 \cdot 10^{-18}$ |
| 5) $Co(OH)_3$ | $4{,}0 \cdot 10^{-45}$ | | |

29-76. Растворимость AgCl в воде при 25 °С составляет только $1{,}7 \cdot 10^{-5}$ моль/л, поэтому непосредственно определить энтальпию растворения невозможно. Предложите способы определения энтальпии растворения AgCl.

29-77. Ниже даны сведения о растворимости хлорида серебра в растворе $KNO_3$ (при 25 °С):

| $c_{KNO_3}$, моль/л | 0 | 0,001 | 0,005 | 0,1 |
|---|---|---|---|---|
| Растворимость AgCl, моль/л | $1{,}28 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}33 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}39 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}43 \cdot 10^{-5}$ |

Какие вопросы и выводы можно сделать при изучении данных?

29-78. Из раствора ионы $Ag^+$ могут быть осаждены действием NaCl. Растворимость AgCl в зависимости от концентрации NaCl:

| $c_{NaCl}$, моль/л | Растворимость AgCl, моль/л | $c_{NaCl}$, моль/л | Растворимость AgCl, моль/л |
|---|---|---|---|
| 0 | $1{,}26 \cdot 10^{-5}$ | 0,9 | $10 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,004 | $0{,}07 \cdot 10^{-5}$ | 1,9 | $39 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,036 | $0{,}19 \cdot 10^{-5}$ | 2,9 | $1000 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,35 | $1{,}7 \cdot 10^{-5}$ | 3,8 | $2490 \cdot 10^{-5}$ |

Как изменяется растворимость AgCl в растворе NaCl? При каких условиях достигается наиболее полное осаждение AgCl? Рассчитайте произведение концентраций ионов $Ag^+$ и $Cl^-$ в растворах с различной концентрацией ионов $Cl^-$. Объясните причину непостоянства этого произведения. Как следует поступить, чтобы произведение концентраций ионов превратилось в константу равновесия (только в определенном интервале концентраций NaCl! Каком?). Почему после некоторого понижения концентрации серебра в растворе растворимость начинает быстро возрастать по мере увеличения концентрации NaCl? Сравните с данными предыдущей задачи.

29-79. С повышением ионной силы $I$ раствора экспериментально определяемое произведение растворимости увеличивается. Так, $ПР_{BaSO_4}$ в $H_2O$ равно $1{,}1 \cdot 10^{-10}$, а в растворе с $I = 0{,}25$ составляет $2 \cdot 10^{-9}$. Как изменяется растворимость соли при повышении ионной силы раствора?

29-80. Растворимость $CaCO_3$ в воде равна $6{,}9 \cdot 10^{-3}$ г/л. Вычислите растворимость $CaCO_3$ в 0,01 $M$ растворе NaCl и в 0,001 $M$ растворе $CaCl_2$.

Как отличаются растворимости $CaCO_3$ в речной и морской воде?

29-81. Докажите, что повышение ионной силы раствора должно приводить к увеличению растворимости малорастворимого электролита.

29-82. При повышении ионной силы раствора растворимость малорастворимых солей увеличивается. Как влияет ионная сила на растворимость хорошо растворимых солей?

29-83. Рассчитайте с учетом ионной силы раствора растворимость AgCl в 0,01 *М* растворе NaCl и в 0,01 *М* растворе $KNO_3$. $ПР_{AgCl}=1{,}8\cdot10^{-10}$.

29-84. Произведение растворимости иодида свинца $ПР_{PbI_2}=1{,}1\cdot10^{-9}$. Вычислите его растворимость в следующих системах: 1) чистой воде, 2) 0,01 *М* растворе $Pb(NO_3)_2$, 3) 0,01 *М* растворе KI, 4) 0,01 *М* растворе $KNO_3$, 5) 0,01 *М* растворе $K_2CrO_4$, 6) 0,01 *М* растворе HCl, 7) 0,01 *М* растворе $H_2SO_4$, 8) насыщенном растворе KI.

29-85. Рассчитайте растворимость $Ca_3(PO_4)_2$ в следующих системах: 1) воде, 2) 0,001 *М* растворе $CaCl_2$, 3) 0,001 *М* растворе $Na_3PO_4$, 4) 0,01 *М* растворе NaCl, 5) растворе, содержащем по 0,001 моль $Na_2SO_4$ и $K_2SO_4$, и 6) в растворе, содержащем в 1 л 0,001 моль $Na_3PO_4$ и 0,01 моль NaCl. $ПР_{Ca_3(PO_4)_2}=2{,}0\cdot10^{-29}$.

29-86. pH насыщенного раствора $Ca(OH)_2$ равен 12,4. Вычислите pH насыщенного раствора $Ca(OH)_2$ в 0,01 *М* растворе NaCl, в 0,01 *М* растворе $MgCl_2$, 3) в растворе, содержащем по 0,001 моль/л $MgCl_2$ и $CaCl_2$.

29-87. Сравните произведения растворимости различных модификаций сульфида никеля: α-NiS $3{,}2\cdot10^{-19}$, β-NiS $1{,}0\cdot10^{-24}$, γ-NiS $2{,}0\cdot10^{-26}$.

Какая модификация наиболее устойчива? Вычислите изменения изобарного потенциала при переходе одной модификации в другую. Что произойдет, если в сосуд с водой поместить смесь всех трех модификаций? Вычислите концентрации ионов в растворе после установления равновесия.

29-88. Как изменится растворимость оксалата кальция $CaC_2O_4$ при уменьшении pH раствора?

29-89. Объясните, почему малорастворимая соль слабой кислоты легко растворяется в более сильной кислоте. Приведите примеры.

29-90. Почему, если анион малорастворимой соли, например $CaCO_3$, является анионом слабой кислоты, растворимость соли зависит от концентрации ионов водорода? Можно ли утверждать аналогичным образом, что если катион малорастворимой соли является катионом слабого основания, растворимость соли зависит от концентрации ионов гидроксида?

29-91. В питьевой воде обычно содержание ионов $F^-$ составляет 0,7—1 мг/л. Сколько фторида NaF следует добавить в не содержащую фтор воду, чтобы его содержание отвечало норме? Достигается ли требуемое содержание фтора в питьевой воде при ее пропускании над кристаллами фторида кальция ($ПР_{CaF_2}=4{,}0\cdot10^{-11}$)?

29-92. Объясните причины увеличения растворимости сульфида свинца PbS при увеличении кислотности среды:

| pH | 12,5 | 5,4 | 2,2 |
|---|---|---|---|
| Растворимость PbS, моль/л | $2{,}4\cdot10^{-10}$ | $8{,}8\cdot10^{-6}$ | $3{,}6\cdot10^{-1}$ |

27-93. Почему при растворении $AlCl_3$ в воде не выпадает осадок $Al(OH)_3$, хотя произведение растворимости гидроксида ($1{,}9 \cdot 10^{-33}$) имеет очень небольшое значение?

29-94. Какой из растворов следует использовать для промывания осадка оксалата кальция $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, чтобы уменьшить его унос промывными водами: $CaCl_2$, $H_2C_2O_4$, $Na_2CrO_4$, $(NH_4)_2C_2O_4$, чистая вода? (Концентрации всех растворов одинаковы)*.

29-95. Промыли 10 г $BaSO_4$ одним литром воды. Сколько вещества осталось? Предложите способы уменьшения количества вещества, уносимого промывными водами. $ПР_{BaSO_4} = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$.

29-96. Некоторое количество порошкообразного хромата бария промыто 500 мл воды. Сколько хромата бария было растворено и унесено водой? Какие условия должны быть соблюдены при решении задачи? ($ПР_{BaCrO_4} = 1{,}2 \cdot 10^{-10}$).

29-97. Осадок $BaSO_4$ промывается водой, 0,01 *М* раствором $H_2SO_4$, 0,01 *М* раствором $BaCl_2$ или 0,01 *М* раствором $Na_2SO_4$. Какой раствор наиболее пригоден для промывания?

29-98. Промыли 2 г $BaSO_4$ одним литром воды. Сколько вещества осталось? То же количество $BaSO_4$ промыли 1 л 0,01 *М* раствора $H_2SO_4$. Сколько вещества осталось? Сколько процентов составляют потери вещества в обоих случаях? $ПР_{BaSO_4} = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$.

29-99. Укажите причины прохождения реакции

$$FeS\,(к) + 2H^+\,(р) = Fe^{2+}\,(р) + H_2S\,(г)$$

$ПР_{FeS} = 5{,}0 \cdot 10^{-18}$; константа диссоциации $H_2S$ по первой ступени равна $5{,}7 \cdot 10^{-8}$.

29-100. Почему равновесие

$$FeS\,(к) + 2H^+\,(р) = Fe^{2+}\,(р) + H_2S\,(г)$$

смещено вправо, а равновесие

$$CuS\,(к) + 2H^+\,(р) = Cu^{2+}\,(р) + H_2S\,(г)$$

влево?

29-101. В сосуд с водой помещены кристаллы а) $PbCO_3$ и $CaSO_4$ или б) $PbSO_4$ и $CaCO_3$. Как определить, какая система устойчива?

29-102. В сосуд с водой помещены кристаллы $PbCO_3$ и $CaSO_4$. Укажите, возможна ли реакция

$$PbCO_3\,(к) + CaSO_4\,(к) = PbSO_4\,(к) + CaCO_3\,(к)$$

Предложите известные Вам способы определения направления этого процесса.

---

* Здесь и ниже предполагается образование насыщенных растворов.

29-103. Определите направление реакции в водной среде между кристаллическими веществами при 25 °С

$$PbCO_3 + CaSO_4 = PbSO_4 + CaCO_3$$

Ниже приведены некоторые свойства участвующих веществ:

| | $\Delta H^\circ_{обр,\ 298}$, кДж/моль | $S^\circ_{298}$, Дж/(К·моль) | $\Delta G^\circ_{обр,\ 298}$, кДж/моль | ПР (298 К) |
|---|---|---|---|---|
| $PbCO_3$ (к) | —699,6 | 131,0 | —625,9 | $1,0\cdot10^{-13}$ |
| $CaSO_4$ (к) | —1436,3 | 106,7 | —1323,9 | $2,4\cdot10^{-5}$ |
| $PbSO_4$ (к) | —920,6 | 148,6 | —813,8 | $1,6\cdot10^{-8}$ |
| $CaCO_3$ (к) | —1206,8 | 91,71 | —1128,4 | $4,8\cdot10^{-9}$ |

Какова роль воды при прохождении реакции между кристаллическими веществами? Возможен ли процесс при непосредственном контакте веществ в атмосфере инертного газа или диоксида углерода?

Предложите аналогичные процессы для других кристаллических веществ и определите возможность прохождения реакций.

29-104. Для процесса, проходящего в водной среде между кристаллическими веществами:

$$PbCO_3 + CaSO_4 = PbSO_4 + CaCO_3$$

$$\Delta G^\circ_{298} = 7,57 \text{ кДж/моль}$$

Можно ли, пользуясь значениями произведений растворимости, предсказать направление процесса (ПР для $PbCO_3$ $1,0\cdot10^{-13}$, для $CaSO_4$ $2,4\cdot10^{-5}$, для $PbSO_4$ $1,6\cdot10^{-8}$ и для $CaCO_3$ $4,8\cdot10^{-9}$)? Если можно, то сформулируйте правило, позволяющее по произведениям растворимости кристаллических солей предсказывать возможность реакции между ними в водной среде.

29-105. Какое должно быть соотношение значений константы нестойкости комплексных ионов платины и произведения растворимости AgCl для прохождения реакции:

$$[Pt(NH_3)_3Cl]^+ + H_2O + Ag^+ = [Pt(NH_3)_3H_2O]^{2+} + AgCl$$

29-106. Осаждается ли галогенид серебра при добавлении к 1 л 0,1 *М* раствора $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, содержащего 1 моль/л $NH_3$, $1\cdot10^{-5}$ моль одного из следующих ионов: $F^-$, $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$? $K_{нест}[Ag(NH_3)_2]^+ = 9,3\cdot10^{-8}$? ПР: AgCl $1,8\cdot10^{-10}$, AgBr $5,3\cdot10^{-13}$, AgI $8,3\cdot10^{-17}$. Растворимость AgF в воде равна 15 моль/л.

29-107. Растворимость AgCl равна $1,33\cdot10^{-5}$ моль/л. Вычислите растворимость AgCl в следующих средах: 1) воде, 2) 0,01 *М* растворе NaCl, 3) 0,01 *М* растворе $AgNO_3$, 4) 0,01 *М* растворе $NaNO_3$, 5) 0,01 *М* растворе $NH_4OH$.

29-108. При какой концентрации хлорид-ионов начнет осаждаться AgCl из 0,1 *М* раствора $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, содержащего 1 моль/л $NH_3$? $ПР_{AgCl} = 1,8\cdot10^{-10}$. Как влияет концентрация $NH_3$? $K_{нест}[Ag(NH_3)_2]^+ = 9,3\cdot10^{-8}$.

29-109. Напишите выражение произведения растворимости комплексной соли $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, очень плохо растворимой в воде. Какие данные необходимы для вычисления концентраций ионов в насыщенном растворе этой соли?

29-110. Вычислите концентрацию ионов $Ag^+$ в 0,1 *М* растворе $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, содержащем 1 моль/л $NH_3$. Можно ли из этого раствора осадить AgCl и $Ag_2S$ действием $H_2S$ или $Na_2S$? Все необходимые константы найдите в справочниках.

29-111. Хлорид серебра растворяется в водном растворе аммиака. Растворится ли AgCl в растворах $NH_4Cl$ или NaCl?

29-112. Произведение растворимости $K_2[PtCl_6]$ равно $3 \cdot 10^{-5}$. Напишите выражение произведения растворимости и рассчитайте растворимость этой соли.

29-113. Предложите способы изменения валентного состояния железа переводом комплексной соли $Ag_3[Fe(CN)_6]$ в другую $Ag_4[Fe(CN)_6]$ и наоборот. $ПР_{Ag_3[Fe(CN)_6]} = 1 \cdot 10^{-22}$ $ПР_{Ag_4[Fe(CN)_6]} = 1{,}5 \cdot 10^{-41}$.

29-114. Каким из следующих веществ можно разрушить комплексный ион $[Ag(NH_3)_2]^+$: NaCl, NaBr, $Na_2S$, $Na_2SO_4$?

29-115. При какой концентрации хлорид-ионов осаждается AgCl из 0,01 *М* раствора соли $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ ($K_{нест} = 9{,}3 \cdot 10^{-8}$)? $ПР_{AgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$. Решите аналогичную задачу при условии, что раствор соли содержит аммиак в концентрации 1 моль/л.

29-116. Хлорид серебра растворим в растворе аммиака. Вычислите концентрацию $Ag^+$ в насыщенном растворе AgCl, содержащем 0,1 моль/л аммиака. $ПР_{AgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$, $K_{Ag(NH_3)_2^+} = [Ag^+][NH_3]^2/[Ag(NH_3)_2^+] = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$.

29-117. Можно ли, зная стандартный потенциал серебра

$$Ag^+(р) + e^- = Ag(к) \qquad E^\circ = +0{,}80\ В$$

рассчитать концентрацию ионов серебра в воде, в которую опущена серебряная проволока?

29-118. Рассчитайте э. д. с. элемента, составленного из серебряной проволоки, погруженной в насыщенный раствор хлорида серебра, и серебряной проволоки, погруженной в 0,01 *М* раствор нитрата серебра. $ПР_{AgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$.

29-119. Стандартный электродный потенциал меди равен

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu \qquad E^\circ = +0{,}34\ В$$

Произведение растворимости $Cu_2[Fe(CN)_6]$ равно $1{,}2 \cdot 10^{-16}$. Вычислите стандартный потенциал электрода, на котором проходит реакция

$$Cu_2[Fe(CN)_6](к) + 4e^- = 2Cu(к) + [Fe(CN)_6]^{4-}(р)$$

29-120. Серебряный электрод помещен в 100 мл 0,1 *М* раствора KCl. Вычислите потенциал электрода, который установится после приливания 0,2 *М* раствора $AgNO_3$ в следующих количествах: 1) 30 мл, 2) 45 мл, 3) 50 мл, 4) 55 мл, 5) 70 мл.

Какие данные необходимы для решения задачи? С какой целью в химии используется подобная операция? Представьте графически результаты расчетов.

29-121. Рассчитайте растворимость и произведение растворимости AgCl при 50 °С, если э. д. с. гальванического элемента, составленного из серебряного электрода, находящегося в насыщенном растворе AgCl, и другого серебряного электрода, находящегося в 0,05 *М* растворе $AgNO_3$, равна 0,200 В. Повторите расчет с учетом ионной силы раствора нитрата серебра.

29-122. Соберите гальваническую цепь из двух электродов: один — серебряная проволока, погруженная в насыщенный раствор бромида серебра, другой — серебряная проволока в 0,1 *М* растворе нитрата серебра. Э. д. с. такой цепи равна 0,292 В. Вычислите концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе AgCl, растворимость и произведение растворимости AgCl.

29-123. Стандартный электродный потенциал серебра (при 25 °С) равен:

$$Ag^+(р) + e^- = Ag(к) \qquad E^\circ = +0{,}80\ В$$

Произведение растворимости комплексной соли $Ag_3[Co(CN)_6]$ составляет $8{,}5 \cdot 10^{-21}$. Вычислите стандартный электродный потенциал

$$Ag_3[Co(CN)_6](к) + 3e^- = 3Ag(к) + [Co(CN)_6]^{3-}(р)$$

29-124. Вычислите произведение растворимости $Ag_4[Fe(CN)_6]$ из следующих данных:

$$Ag^+(р) + e^- = Ag(к) \qquad E^\circ = +0{,}80\ В$$
$$Ag_4[Fe(CN)_6](к) + 4e^- = 4Ag(к) + [Fe(CN)_6]^{4-}(р) \qquad E^\circ = +0{,}148\ В$$

29-125. Опишите гальванический элемент, в котором в водном растворе протекает реакция

$$2AgBr(к) + H_2(г) = 2Ag(к) + 2HBr(р)$$

Рассчитайте э. д. с. гальванического элемента при стандартных условиях.

29-126. Вычислите э. д. с. гальванического элемента

$$Ag\ |\ AgCl\ (насыщ.)\ \|\ AgI\ (насыщ.)\ |\ Ag$$

и предложите его конструкцию. Какие данные нужны для расчета? Для каких целей можно использовать этот гальванический элемент?

29-127. Вычислите э. д. с. гальванического элемента

$$Ag\ |\ Ag_2S\ (насыщ.)\ \|\ AgCl\ (насыщ.)\ |\ Ag$$

и предложите его конструкцию. Какие данные нужны для расчета? Напишите уравнение реакции, проходящей в гальваническом элементе. Как определить термодинамические характеристики этой реакции?

29-128. Предложите способы определения растворимости хлорида серебра в воде (то же для хлорида натрия).

29-129. Рассчитайте э. д. с. гальванического элемента, состоящего из серебряной проволоки в насыщенном растворе AgCl и другой серебряной проволоки в насыщенном растворе AgI. $ПР_{AgCl}=1{,}8\cdot10^{-10}$, $ПР_{AgI}=8{,}3\cdot10^{-17}$. Можно ли этот элемент использовать в практических целях?

29-130. Вычислите степень диссоциации $AgNO_3$ в 1 *М* растворе, если в нем электродный потенциал серебра по отношению к водородному электроду равен 0,79 В.

29-131. Качественно сравните энтропии активации реакций

$$Ag^+(р) + Cl^-(р) = AgCl(к)$$

$$Ag^+(р) + CH_3COO^-(р) = AgCH_3COO(к)$$

29-132. Сливают растворы солей одинаковой концентрации: а) $AgNO_3$ и NaCl, б) $AgNO_3$ и $NaCH_3COO$. В какой смеси раньше будет замечено образование осадка?

---

ГЛАВА 6

# ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНАЯ

## § 30. ХИМИЯ ВОКРУГ НАС

30-1. Высказано положение, что любая реакция, если ее уравнение составлено правильно, в принципе может проходить. Вы согласны с этим?

30-2. Перечислите все факторы, влияющие на выход продуктов реакции.

30-3. Как влияет изменение температуры, концентраций, давления, наличие посторонних веществ на равновесие и скорость химического процесса, на константы скорости прямого и обратного процессов и на константу равновесия?

30-4. Перечислите факторы, которые одновременно влияют на равновесие и скорость химических реакций, а также те факторы, которые влияют или только на равновесие, или только на скорость реакции.

30-5. Предлагается следующее определение химической реакции: «Любая химическая реакция представляет собой некоторую совокупность процессов разрыва и образования химических связей в молекулах реагирующих веществ». Какие реакции не подходят под это определение?

30-6. Закон всемирного тяготения, открытый в конце XVIII в. Ньютоном, по форме аналогичен закону электростатического взаимодействия электрически заряженных тел (закон Кулона). Первый закон выражается формулой:

$$F = K\frac{m_1 m_2}{r^2}$$

Второй закон записывается так:

$$f = k\frac{e_1 e_2}{r^2}$$

где $F$ — сила гравитационного притяжения; $f$ — сила электростатического взаимодействия — притяжения (заряды имеют противоположные знаки) или отталкивания (заряды одноименны); $K$ и $k$ — коэффициенты пропорциональности; $m_1$ и $m_2$ — массы взаимодействующих тел; $e_1$ и $e_2$ — электрические заряды взаимодействующих тел; $r$ — расстояние между взаимодействующими телами.

Как объяснить сходство формул законов и какие можно сделать выводы?

30-7. Какова относительная скорость двух фотонов, посланных навстречу друг другу со скоростью 300 000 км/с?

30-8. Астронавты получили информацию о возможной встрече с другими космическими кораблями. Как узнать, из вещества или антивещества состоит космический объект?

30-9. Известны обратимые ядерные реакции, например:

$$^1_1\mathrm{H} + {}^1_0n = {}^2_1\mathrm{D} + \gamma$$
$$^7_3\mathrm{Li} + {}^4_2\mathrm{He} = {}^{10}_5\mathrm{B} + {}^1_0n$$
$$^{11}_5\mathrm{B} + {}^4_2\mathrm{He} = {}^{14}_7\mathrm{N} + {}^1_0n$$

Как можно смещать равновесие ядерных процессов?

30-10. Реакция

$$4\,{}^1_1\mathrm{H} = {}^4_2\mathrm{He} + 2\,{}^0_{+1}\beta$$

описывается кинетическим уравнением

$$v = kc^2{}_{1_1\mathrm{H}}$$

Предложите механизм этой реакции.

30-11. По распространенности во Вселенной водород и гелий занимают два первых места. Вместе с тем распространенность гелия на Земле в $1 \cdot 10^6$ раз ниже водорода. Чем это объясняется?

30-12. Неон содержится на Солнце и в звездах примерно в таком же количестве, как кислород. На Земле его содержание меньше, чем гелия. Гелий уходит из атмосферы Земли в космическое пространство из-за его малой атомной массы. (Ат. масса He=4). Атомная масса неона равна 20,2 и низкое его содержание на Земле нельзя объяснить уходом в Космос хотя бы потому, что молекулярная масса воды 18 и рассеяние ее молекул в Космос не привело к потере воды Землей. Попытайтесь объяснить этот пока еще необъясненный факт.

30-13. Обычно при прохождении химической реакции выделяется (или поглощается) теплота $Q$ и одновременно происходит изменение объема реакционной системы, т. е. изменяется энтальпия и производится некоторое количество работы $A$, например:

$$\mathrm{Zn\,(к) + HCl\,(р) = ZnCl_2\,(р) + H_2\,(г) + Q + A}$$

Можно ли провести реакцию так, чтобы или выделялась только теплота или совершалась только работа?

30-14. Какое вещество образуется при следующем мысленном эксперименте: в молекуле метана $CH_4$ все четыре атома водорода замещаются на группы $CH_3$, так что получается молекула $C(CH_3)_4$. Далее в этой молекуле все атомы водорода снова замещаются на группы $CH_3$. Эта операция повторяется до тех пор, пока молекула не будет содержать число атомов углерода, равное числу Авогадро. Какова структура этой молекулы? Можно ли называть эту молекулу молекулой?

30-15. Проверьте стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций:

$$3SO_2 + 7C = CS_2 + S + 6CO$$
$$5SO_2 + 12C = 2CS_2 + S + 10CO$$
$$5SO_2 + 11C = CS_2 + 3S + 10CO$$
$$7SO_2 + 16C = 2CS_2 + 3S + 14CO$$

Как они найдены?

30-16. В реакции между $SiO_2$ и $H_2O$ теплота поглощается:

$$SiO_2\,(к) + H_2O\,(ж) = H_2SiO_3\,(к) \qquad \Delta H > 0$$

В то же время известно, что силикагель хороший осушитель. Обсудите это противоречие.

30-17. В водный раствор $Na_2CO_3$ пропускаются газы: 1) $NH_3$, 2) $CO_2$, 3) $Cl_2$, 4) $NO_2$. Напишите уравнения равновесных процессов и суммарные уравнения реакций.

30-18. Представьте себе, что Вам следует дать по возможности наиболее полное описание какого-либо вещества, например минерала. Составьте план этого описания, стараясь придать ему универсальность, или алгоритмичность, т. е. сделав его пригодным для описания всего класса рассматриваемых объектов. В плане отразите главные положения учений о строении вещества, направлении и скорости химических процессов и о периодичности.

30-19. Приведите по возможности наиболее полное описание процесса превращения ацетилена в бензол:

$$3CH{\equiv}CH\,(г) = C_6H_6\,(г)$$

Какие основные положения должно включать это описание?

30-20. Имеется четыре сосуда одинакового объема и формы, сделанные из одного и того же материала. В каждом из них находится смесь газообразных водорода и одного из галогенов: $I_2$, $Br_2$, $F_2$ и $Cl_2$ в одинаковых концентрациях и при равных температуре и давлении.

Какое содержание галогеноводорода будет в каждом сосуде через какой-либо промежуток времени? Укажите данные (справочные, теоретические, экспериментальные), которые Вам понадобятся для ответа.

30-21. Введение в равновесную систему

$$CH_3OH\,(ж) + CH_3COOH\,(ж) = CH_3COOCH_3\,(ж) + H_2O\,(ж)$$

водоотнимающих веществ, например серной кислоты, позволяет сместить равновесие вправо. Можно ли с этой целью использовать следующие водоотнимающие средства: безводный хлорид кальция, $P_2O_5$, безводный ацетат натрия?

30-22. Сравните свойства и поведение двух изомеров

$$Ag—O—N=C \quad и \quad Ag—O—C\equiv N$$

Предскажите, какой изомер более устойчив. Проверьте свой ответ по данным таблиц термодинамических свойств веществ. Предскажите продукты и относительные скорости распада обоих веществ. Как Вы считаете, можно ли на основании сведений о строении вещества судить о его термодинамической и кинетической стабильности?

30-23. Объясните причину изменения характера взаимодействия щелочных металлов с водой. Изменение энтальпии в реакции с водой, а также некоторые свойства металлов следующие:

| | Характер взаимодействия с водой | $\Delta H°$ реакции с водой, кДж/моль | $E°$, В | $t_{пл}$, °С | $\rho$, г/см³ |
|---|---|---|---|---|---|
| Li | довольно спокойно | —222,6 | —3,03 | 181 | 0,53 |
| Na | энергично | —184,5 | —2,71 | 98 | 0,97 |
| K | металл воспламеняется | —197,1 | —2,93 | 63 | 0,86 |
| Rb | взрывоподобно | —187,9 | —2,93 | 39 | 1,53 |
| Cs | сильнейший взрыв | —189,5 | —2,91 | 28 | 1,87 |

30-24. Предположим, Вас попросили рассказать о свойствах элементов одной подгруппы или одного периода. Напишите очень кратко план ответа, который отличался бы универсальностью (т. е. составьте алгоритм ответа по свойствам элементов).

30-25. Представьте себе, что Вы являетесь руководителем исследовательской группы. Вам необходимо провести тщательное изучение некоторого вещества, куска породы, минерала и т. п. Опишите порядок и характер исследования. Особое внимание обратите на указание цели работы. Какие методы исследования Вы используете? Какие свойства следует узнать и для чего? Что может сказать определенное сочетание свойств? Какие методы из смежных областей науки (физика, химия, биология, математика, философия и другие) Вы привлечете для ответа на поставленную проблему?

30-26. Изучите следующие свойства некоторых галогенидов:

| | $\Delta H^\circ_{обр.\ 298}$, кДж/моль | $\Delta H^\circ_{крист.реш.\ 298}$ кДж/моль | Растворимость, моль/л |
|---|---|---|---|
| AgI | —62,8 | —853,5 | $6 \cdot 10^{-9}$ |
| NaF | —573,2 | —907,9 | 1,1 |
| AgBr | —100,4 | —882,8 | $5 \cdot 10^{-7}$ |
| NaCl | —414,2 | —765,7 | 5,8 |
| NaI | —288,7 | —677,8 | 11,8 |
| AgF | —205,0 | —958,1 | 15 |
| AgCl | —125,5 | —907,9 | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| NaBr | —359,8 | —715,4 | 8,6 |

Вычислите ПР галогенидов. Найдите в данных проблему(ы), сформулируйте ее (их) и решите.

30-27. Объясните, что и почему экономически выгоднее использовать в качестве материала проводов для передачи электроэнергии — медь или алюминий.

30-28. Укажите требования к географическому положению некоторого пункта, где можно строить химическое предприятие.

30-29. Почему сначала был бронзовый век, а затем железный?

30-30. Важнейшие железные руды: 1) магнитный железняк $Fe_3O_4$, наиболее крупные его месторождения находятся на Урале; 2) красный железняк $Fe_2O_3$, наиболее мощное месторождение — Криворожское, 3) бурый железняк $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, месторождение расположено около Керчи. Попытайтесь объяснить, почему в отдельных участках земной коры железо встречается в столь разных формах. Какие условия могли способствовать образованию этих месторождений? Каков состав руд Курской магнитной аномалии?

30-31. Всесторонне обсудите возможность использования следующих соединений в качестве удобрений: $KNO_3$, $NaNO_3$, $NH_4NO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $CaCN_2$, $CO(NH_2)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4$. Сочетание каких свойств благоприятствует использованию их в качестве удобрений?

30-32. Некоторые вещества при смешивании реагируют, при этом возможно разогревание и воспламенение; другие вещества после смешивания становятся непригодными для дальнейшего употребления. Такие вещества называются несовместимыми. Ниже приведены некоторые несовместимые вещества, часто используемые в быту: 1) перманганат калия несовместим со спиртом, глицерином, раствором аммиака, хлоридом аммония (нашатырь), серой, иодом, углем; 2) раствор аммиака и хлорид аммония несовместимы с формалином и иодом; 3) сера несовместима с перманганатом калия, хлорной известью; 4) алюминиевые квасцы несовместимы с щелочами, раствором аммиака, бурой, желатиной, столярным клеем; 5) серная и хлороводородная кислоты несовместимы с кальцинированной и

питьевой содой, известью, мелом, щелочами, перманганатом калия; 6) бура несовместима с хлоридом аммония, серной и хлороводородной кислотами.

Объясните причину несовместимости перечисленных веществ. Дополните список другими известными Вам примерами. Нет ли в приведенном списке ошибок?

30-33. В железной таре необходимо многократно перевезти некоторое количество концентрированной серной кислоты. Составьте инструкцию по заполнению и опорожнению емкости серной кислотой, принимая во внимание, что за перевозку будет ответственен человек, незнакомый с основами химии. Составьте вопросы для проверки знания техники безопасности у этого человека и расположите их в порядке понижения их важности. Укажите два наиболее важных правила, которые следует выполнять при работе с серной кислотой.

30-34. Концентрированная азотная кислота — сильный окислитель. Однако такие металлы, как алюминий, железо, кобальт, никель и хром, в ней устойчивы. Это явление объясняется пассивацией, т. е. образованием нерастворимой оксидной пленки.

Напишите все формулы оксидов этих металлов. Установите по справочникам, растворяются ли эти оксиды в азотной кислоте (а также в серной и других кислотах). Проверьте опытами растворимость оксидов в кислоте. Насколько правдоподобным Вам кажется объяснение нерастворимости указанных выше металлов в азотной кислоте? Предложите собственные объяснения (используйте представления о строении вещества, направлении и скорости процессов).

30-35. Возьмите по нескольку капель этилового спирта, глицерина, этиленгликоля и пропилового спирта и поместите в них по кристаллику перманганата калия. Какие смеси воспламенятся? Почему одни вещества воспламеняются, а другие — нет?

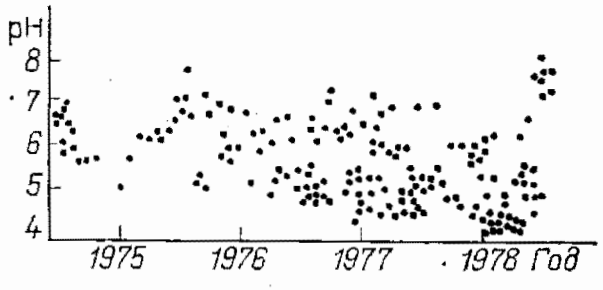
30-36. Почему в самолетах категорически запрещено провозить ртуть и предметы со ртутью?

30-37. Поджечь сахар спичкой на воздухе не удается. Однако, если поверхность сахара посыпать пеплом от сигареты, сахар легко загорается. Предполагают, что в пепле содержится вещество, катализирующее процесс горения. Представьте себе, что Вам поручено выделить катализатор и объяснить механизм его действия. Разработайте программу исследования.

30-38. В одной работе коррозией назван самопроизвольный процесс потери металлом или сплавом практически важных свойств вследствие физико-химического взаимодействия их со средой. В чем состоит необычность этого определения? Найдите другие определения коррозии и составьте определение коррозии, включающее как можно больше существенных свойств этого процесса.

30-39. При нагревании стали в атмосфере водорода она приобретает хрупкость. Анализ показал, что при этом в стали образуется метан. Предложите объяснения причин хрупкости ста-

ли и методы предотвращения ее. Можно ли назвать этот процесс коррозией?




30-40. Образец стали (Х18Н9) в течение первого часа пребывания в водном растворе, содержащем 15% $FeCl_3$ и 5% $HNO_3$, теряет 67% прочности при ничтожно малой потере массы. Как это объяснить? Можно ли считать это явление коррозией?

30-41. У мрамора нет страшнее врага, чем промышленные дымы и кислотные дожди. Какие меры следует принять для сохранения архитектурных и скульптурных памятников, изготовленных из мрамора?

30-42. На рис. 30-1 показано изменение pH атмосферных осадков в одном из районов Европейской части СССР. Какова тенденция изменения pH во времени? Каким приемом эта тенденция описывается количественно? Каковы причины изменения pH? Предскажите значения pH через 5 и 10 лет, если ход изменения pH сохранится. К каким последствиям это может привести?

30-43. Опишите факторы, влияющие на разложение промышленных отходов в воде. Предложите программу работы по изучению поведения промышленных отходов и способы защиты природных вод (при ответе следует использовать представления о строении вещества, химической термодинамики и кинетики).

30-44. При среднегодовом пробеге 15 000 км автомашина «Жигули» потребляет 4350 кг $O_2$ и выбрасывает в атмосферу 3250 кг $CO_2$, 530 кг CO, 93 кг углеводородов и 27 кг оксидов азота. Проанализируйте эти данные и составьте несколько задач (в сутки человек потребляет около 500 л кислорода).

30-45. Укажите лимитирующую стадию окислительного процесса самоочищения природных вод от органических загрязнений.

30-46. Представьте себе, что удалось создать мотор, работающий без водяного или воздушного охлаждения. Больше или меньше будет коэффициент полезного действия, мощность и расход бензина у такого мотора по сравнению с обычным?

30-47. Говорят, что чем морознее на улице, тем быстрее сохнет белье. Объясните этот факт, если Вы считаете, что он правилен.

30-48. В два совершенно одинаковых сосуда налили по 500 мл водопроводной воды и кипящей воды и поместили в холодильник. Объясните, почему быстрее замерзает только что кипевшая вода. Проверьте этот опыт.

30-49. Чтобы человеку рукой удержать груз от падения на землю, необходимо непрерывно затрачивать энергию. Тот же груз удерживается магнитом. Откуда берется энергия?

30-50. К магниту притянут железный предмет. Как изменилась температура магнита и железного предмета? От магнита оторвали железный предмет. Как изменилась их температура?

30-51. В ЭВМ закладывается небольшая информация, а на выходе получается очень большая информация. Как это объяснить?

30-52. Каждую весну во время пахоты с полей убирают камни. Через год из земли выталкиваются новые камни. Как объяснить это явление?

30-53. Представьте себе два непрозрачных, звуконепроницаемых, ящика, имеющих отверстия для пропускания воздуха. В одном ящике находится животное, в другом — горящая свеча. Как определить, в каком ящике что находится?

30-54. Все живые тела обладают способностью изменять температуру и состав внешней среды у своей поверхности. Можно ли это считать признаком жизни? При ответе используйте Ваши химические знания.

30-55. Как Вы считаете, чем может закончиться такой эксперимент: животное на очень долгое время помещают в среду с температурой тела животного (пища и вода даются в необходимом количестве).

30-56. Большинство природных аминокислот — «левовращающие» изомеры. Причины, почему природа выбрала их в качестве основы жизни, до сих пор неизвестны. Предложите любые, но не абсурдные объяснения, и обменяйтесь идеями со своими товарищами.

30-57. Почему желудок сам себя не переваривает?

30-58. pH крови человека 7,35. Отклонение на 0,4 единицы pH приводит к смерти. Как поддерживается постоянство pH в организме человека?

30-59. Охлаждение разгоряченного человека часто сопровождается простудными заболеваниями. Предложите любые (но правдоподобные) объяснения этого явления.

30-60. В какую сторону закручены раковины? Каково направление вращения воды, входящей в сливное отверстие ванны? Каков тип вращения (правый, левый) естественных (природных) изомеров? Не связаны ли эти явления между собой?

30-61. Перечислите главные причины того, что живой организм погибает, если поглощаемую им обычную воду заменить на тяжелую.

30-62. Предположим, что при 15 °С мышь и лягушка (одинаковой массы) при дыхании потребляют одинаковое количество кислорода. Одинаковые ли количества кислорода потребуются этим животным при 20 и 10 °С?

30-63. Напишите выражение константы равновесия процесса

$$Ca^{2+}(р) + 2HCO_3^-(р) = CaCO_3(к) + H_2O(ж) + CO_2(г)$$

Укажите путь расчета константы равновесия. Эта реакция имеет большое значение в природе для образования карбона-

та кальция неорганического и биологического происхождения. Так, концентрация $Ca^{2+}$ в крови курицы составляет $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ *M*, pH=7,5, давление $CO_2$ в выдыхаемом воздухе равно $6 \cdot 10^2$ Па. Возможно ли при этих условиях осаждение карбоната кальция (образование яичной скорлупы)? $ПР_{CaCO_3} = 4{,}8 \cdot 10^{-9}$.

30-64. Проделайте мысленно следующий эксперимент. Возьмите стеклянную трубу диаметром 5 см и длиной 50—60 см, посредине установите перегородку с отверстием диаметром $\sim$1—2 см. Один конец трубы закройте пробкой. В другой конец поместите 100 живых мух и закройте его пробкой. Каждые 3—5 мин считайте число мух, мигрировавших в пустую часть трубы. Определите скорость миграции. Как зависит скорость обратного процесса от скорости прямого? Когда устанавливается динамическое равновесие? Каково значение «константы равновесия»? Какой тип реакций моделирует этот эксперимент?

30-65. При 17 °С сердце лягушки совершает 30 сокращений в 1 мин, а при 27 °С — 60 сокращений в 1 мин. Вычислите энергию активации сокращения сердечной мышцы лягушки. Какова частота сокращений сердца лягушки при 15, 20, 25 и 30 °С?

30-66. Если в стволе дерева сделать отверстие, то через него начнет выделяться сок. Так собирают березовый сок, латекс для изготовления каучука, живицу. Нельзя ли, воспользовавшись этим явлением, сконструировать приспособление для подъема воды из земли?

30-67. Объясните причины следующих явлений.

1) При длительном купании в морской воде глаза болят значительно меньше, чем в речной.

2) Перед тем как варить варенье из слив, плоды в нескольких местах прокалывают, иначе при варке они сморщиваются.

3) В компоте, если он не очень сладкий, сливы увеличиваются в размере и даже лопаются.

30-68. Представьте себе, что человек живет при температуре 10, 20, 30, 40 и 50 °С. Каково будет относительное потребление им пищи в зависимости от температуры окружающей среды?

30-69. При сгорании 1 кг жира выделяется около 32 000 кДж теплоты. Предположим, что избыточный вес человека обусловлен отложением жира. Какое расстояние нужно пробежать человеку, чтобы «сбросить» 1 кг веса, если при умеренном беге со скоростью 12 км/ч затрачивается 400 кДж/км? На сколько реально можно уменьшить вес тела человека подобными физическими упражнениями?

Вес тела можно уменьшить на несколько килограммов при больших физических нагрузках за очень короткое время, хотя при максимальных нагрузках в течение дня удается потерять не более 0,5 кг жира. Как это объяснить?

Нормальная диета рассчитана на получение в день 10 500 кДж. Предположим, что человек сократил диету до 6000 кДж в день.

Сколько дней следует соблюдать такую диету, чтобы вес тела уменьшить (за счет жира) на 1 кг?

30-70. На этикетке консервированного обеда написано: «Сроки хранения: при температуре —18 °С — 12 месяцев, при —6 °С — 5 суток, при +5 °С — 24 часа». Как Вы считаете, эти числа получены эмпирически или в них заложены какие-либо теоретические рекомендации? Если ваш холодильник отрегулирован на температуру 0 °С или —10 °С, то каковы должны быть сроки хранения этого продукта?

30-71. Представьте себе, что Вы пересолили суп. Можно ли каким-либо химическим способом убрать из него избыток поваренной соли, сохранив все вкусовые и питательные качества?

30-72. Какое яйцо более калорийно и питательно — сырое или сваренное? (Загустевание белка и желтка происходит при повышении температуры и, следовательно, сопровождается поглощением теплоты.)

30-73. На одной из химических викторин был задан вопрос, как можно ускорить процесс варки картофеля. После обсуждения различных предложений было сказано, что в кастрюлю с водой и картофелем следует положить немного сливочного масла, так как это приводит к уменьшению теплоотдачи, что и обусловливает эффект ускорения приготовления картофеля. Обсудите, правильны ли ответ и объяснение. Действительно ли масло ускоряет варку картофеля (проверьте опытом)? Предложите другие радикальные приемы для ускорения этого процесса.

30-74. Промышленность выпускает металлическую посуду (сковороды, кастрюли), покрытую изнутри специальным составом, который предотвращает пригорание пищи. Как объяснить, что при одной и той же температуре поверхности сосуда на металле происходит обугливание пищи, а на полимере — нет? Как объяснить, что вкус пищи, приготовленной в посуде с полимерным покрытием и без него, заметно различается?

30-75. Шар опоясали по экватору веревкой, веревку разрезали, прибавили к ней кусок веревки длиной 1 м и расположили ее в виде концентрической окружности вокруг шара в плоскости его экватора. Пройдет ли в зазор между окружностью и шаром один из следующих предметов: апельсин, футбольный мяч, сфера, заполненная 1 г, 1 кг, 1 т воды, если в качестве шара взять следующие объекты: 1) электрон (радиус $<1 \cdot 10^{-15}$ см $= 1 \cdot 10^{-8}$ нм), 2) протон, нейтрон (радиус $1 \cdot 10^{-6}$ нм), 3) атом водорода (радиус 0,046 нм), 4) свинец, 1 моль ($\rho = 11{,}3$ г/см$^3$), 5) вода, 1 моль (298 К), 6) гелий, 1 моль (298 Н), 7) $CO_2$, 1 моль (298 К), 8) планета Земля (радиус 6371 км), 9) солнце (радиус 695300 км), 10) солнечная система (радиус 10 млрд. км).

30-76. Перечислите известные Вам соединения с формулой $(CH_2O)_n$. Какое соединение и почему наиболее устойчиво в земных условиях и какое в условиях космоса?

30-77. В одной из книг дано следующее определение химии: «Химия — наука, занимающаяся изучением распространения, добычи и искусственного приготовления веществ; она изучает также их состав, свойства, превращения и, кроме того, те явления, причины и закономерности, которые находятся в связи с этими превращениями».

Найдите недостатки этого определения. Расположите определяющие понятия в порядке понижения их значимости. Приведите собственное определение химии. В чем отличие химии от физики и биологии? В чем состоит их связь? Какова связь химии с математикой и другими науками? Какие пограничные науки Вам известны? Чем они занимаются? Посмотрите, какое определение науки в целом, а также химии, физики, биологии, философии и других наук дано в Большой Советской Энциклопедии.

30-78. Вы закончили изучение курса химии. Дайте определение науки химии. Каковы цели изучения химии Вами?

30-79. Выскажите Ваше мнение об организации изучения химии. Какой материал оказался трудным и неинтересным? Что Вам особенно понравилось в этом курсе? Как, по вашему мнению, следует изменить лекции, семинары, практикум, домашнюю подготовку, чтобы изучение химии стало более эффективным? Будете ли Вы использовать полученные в этом курсе знания и умения при дальнейшем изучении химии и при изучении других дисциплин?

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА


1. *Глинка Н. Л.* Общая химия/Под ред. В. А. Рабиновича. Л., Химия, 1983.
2. Общая химия/Под ред. Е. М. Соколовской, Г. Д. Вовченко, Л. С. Гузея. М., МГУ, 1980.
3. *Некрасов Б. В.* Основы общей химии. М., Химия, 1973, т. 1 и 2.
4. *Угай Я. О.* Общая химия. М., Высшая школа, 1984.
5. *Павлов Н. Н.* Теоретические основы общей химии. М., Высшая школа, 1978.
6. *Карапетьянц М. Х., Дракин С. И.* Общая и неорганическая химия. М., Химия, 1981.
7. *Зайцев О. С.* Общая химия. Направление и скорость химических процессов. Строение вещества. М., Высшая школа, 1983.
8. *Карапетьянц М. Х.* Введение в теорию химических процессов. М., Высшая школа, 1981.
9. *Киреев В. А.* Краткий курс физической химии. М., Химия, 1978.
10. *Гамеева О. С.* Физическая и коллоидная химия. М., Высшая школа, 1977.
11. *Стромберг А. Г., Семченко Д. П.* Физическая химия. М., Высшая школа, 1973.
12. *Кнорре Д. Г., Крылова Л. Ф., Музыкантов В. С.* Физическая химия. М., Высшая школа, 1981.
13. *Краснов К. С.* Молекулы и химическая связь. М., Высшая школа, 1977.
14. *Скорик Н. А., Кумок В. Н.* Химия координационных соединений. М., Высшая школа, 1975.

15. *Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А.* Коллоидная химия. М., МГУ, 1982.
16. *Чанг Р.* Физическая химия с приложениями к биологическим системам. Пер. с англ. М., Мир, 1980.
17. *Эткинс П.* Физическая химия. Пер. с англ. М., Мир, 1980. Т. 1 и 2.
18. *Уильямс В., Уильямс Х.* Физическая химия для биологов. Пер. с англ. М., Мир, 1976.
19. *Зайцев О. С.* Химическая термодинамика к курсу общей химии. М., МГУ, 1973.
20. *Еремин Е. Н.* Основы химической термодинамики. М., Высшая школа, 1978.
21. *Васильев В. П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М., Высшая школа, 1982.
22. *Девис С., Джеймс А.* Электрохимический словарь. Пер. с англ., М., Мир, 1979.
23. *Янсон Э. Ю., Путнинь Я. К.* Теоретические основы аналитической химии. М., Высшая школа, 1980.
24. *Крестов Г. А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., Химия, 1973.
25. *Еремин Е. Н.* Основы химической кинетики. М., Высшая школа, 1976.
26. *Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики. М., Высшая школа, 1969.
27. *Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.* Химические процессы в газах. М., Наука, 1981.

1. *Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник. Л., Химия, 1977.
2. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. М., Химия, 1979.
3. Термические константы веществ. Справочник в десяти выпусках/Под ред. В. П. Глушко. М., АН СССР, ВИНИТИ, ИВТ, т. 1—10, 1965—1981.
4. *Ефимов А. И., Белорукова Л. П., Василькова И. В. и др.* Свойства неорганических соединений. Справочник. Л., Химия, 1983.
5. Молекулярные постоянные неорганических соединений/Под ред. К. С. Краснова. Л., Химия, 1979.
6. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., Наука, 1974.
7. *Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф.* Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л., Химия, 1977.
8. *Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д.* Справочник по дипольным моментам. М., Высшая школа, 1971.
9. Справочник по электрохимии/Под ред. А. М. Сухотина. Л., Химия, 1981.
10. *Кондратьев В. Н.* Константы скорости газофазных реакций. М., Наука, 1970.

## ПРИЛОЖЕНИЕ. НЕКОТОРЫЕ ВАЖНЕЙШИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Универсальная газовая постоянная $R = 8{,}314$ Дж·моль$^{-1}$·$K^{-1}$

Атомная единица массы а. е. м. $= 1{,}66057 \cdot 10^{-27}$ кг

Заряд электрона $e = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл

Масса покоя электрона $m_e = 9{,}10953 \cdot 10^{-31}$ кг $= 5{,}48580 \cdot 10^{-4}$ а. е. м.

Масса покоя протона $m_p = 1{,}67264 \cdot 10^{-27}$ кг $= 1{,}007276$ а. е. м.
Масса покоя нейтрона $m_n = 1{,}67495 \cdot 10^{-27}$ кг $= 1{,}008665$ а. е. м.
Постоянная Планка $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж $\cdot$ Гц$^{-1}$
Постоянная Авогадро $N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ (моль$^{-1}$)
Постоянная Больцмана $k = 1{,}381 \cdot 10^{-23}$ Дж $\cdot$ К$^{-1}$
Скорость света в вакууме $c = 2{,}998 \cdot 10^8$ м $\cdot$ с$^{-1}$
Число Фарадея $F = 96\,484$ Кл $\cdot$ моль$^{-1}$
Мольный объем идеального газа при нормальных условиях ($t_0 = 273{,}15$ К; $p_0 = 1{,}01 \cdot 10^5$ Па) $v_0 = 22{,}414$ л $\cdot$ моль$^{-1}$
Стандартное давление $p_0 = 1{,}0133 \cdot 10^5$ Па

*Олег Серафимович Зайцев*

**Задачи
и вопросы
по химии**

Редактор Л. Н. Николаева
Художественный редактор К. К. Федоров
Технический редактор В. М. Скитина
Корректор Л. В. Гаврилина

ИБ № 1737

Сдано в наб. 22.11.84. Подп. в печ. 18.02.85.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага кн. журнальная.
Гарн. литературная. Печать высокая. Усл. печ. л.
19,0. Усл. кр.-отт. 19,0. Уч.-изд. л. 19,86. Тираж
49 000 экз. II-й завод с 25 001—49 000 экз. Заказ
№ 694. Цена 1 р. Изд. № 2591.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия».
107076, Москва, Стромынка, 21.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

## УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

**Издательство «Химия» ежегодно выпускает учебную литературу для учащихся высшей школы, техникумов и сети рабочего образования.**

**В 1985 году выйдут из печати книги:**

ПАНЧЕНКОВ Г. М., ЛЕБЕДЕВ В. П. **Химическая кинетика и катализ:** Учеб. пособие для вузов. — 3-е изд., испр. и доп. — 43 л., 1 р. 70 к.

Предназначено для студентов химических факультетов университетов и химико-технологических вузов; будет полезно для аспирантов преподавателей и научных работников, осваивающих методы химической кинетики и катализа.

МИРОНОВ В. А., ЯНКОВСКИЙ С. А. **Спектроскопия в органической химии.** Сборник задач: Учеб. пособие для вузов. — 15 л., 80 к.

Предназначена для студентов-химиков и студентов родственных специальностей, может представить интерес для аспирантов и научных работников в области органической химии.

Учебную литературу издательства «Химия» можно приобрести во всех книжных магазинах страны, распространяющих научно-техническую литературу.

**Издательство «Химия»**

**УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!**

**В 1986 году издательство «Химия» планирует выпустить книгу:**

ВАСИЛЬЕВА З. Г., ГРАНОВСКАЯ А. А., ТАПЕРОВА А. А.
**Лабораторные работы по общей и неорганической химии:**
Учеб. пособие для вузов. — 2-е изд., испр. — 20 л., 1 р.

Во втором издании (1-е изд. вышло в 1979 г.) в описание ряда методик внесены изменения и уточнения, необходимость которых выявилась при использовании пособия в учебном процессе; приложение дополнено новыми таблицами. На форзацы помещены коротко- и длиннопериодный варианты периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Описаны лабораторные работы по изучению химических свойств элементов всех групп периодической системы. Работы основаны на современных представлениях о строении вещества и химической термодинамики. В каждой главе приведены контрольные вопросы и задачи.

Предназначено для студентов химико-технологических вузов; может быть использовано преподавателями техникумов и учителями школ как руководство к практическим занятиям по химии.

Книгу можно заказать заранее до выхода из печати в местных книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу.

**Издательство «Химия»**