

НИКОЛАЙ ЛЕОНИДОВИЧ
ГЛИНКА

ЗАДАЧИ
И
УПРАЖНЕНИЯ
ПО
ОБЩЕЙ ХИМИИ

Николай Леонидович Глинка

**ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ
ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ**

Редактор Л. Ф. Травина
Техн. ред. Д. Д. Некрасова
Корректор Т. В. Васильева
Обложка художника И. М. Сенского

ИБ № 1623

Сдано в набор 20.05.82. Подписано в печать 23.05.85. Формат бумаги 84×108¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Литературная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 13,86. Усл. кр.-отт. 13,96. Уч.-изд. л. 14,43. Тираж 170 000 экз. Зак. № 622. Цена 65 к. Изд. № 2981.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», Ленинградское отделение. 191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Д-52, Измайловский проспект, 29.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ДВАДЦАТЬ ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Настоящее издание дополнено двумя новыми разделами: «Эквиваленты окислителей и восстановителей» и «Магнитные и оптические свойства комплексных соединений». Пространственная структура комплексных соединений». При пересмотре задачника особое внимание уделено строгому применению международной системы физических единиц (СИ), в связи с чем изменены и уточнены некоторые формулировки и определения. Отдельные задачи заменены и, кроме того, введено небольшое число новых задач. В целом текст задачника полностью соответствует 23-му изданию учебного пособия Н. Л. Глинки «Общая химия».

Авторский коллектив признателен профессору Г. И. Шелинскому за полезные замечания к предыдущему изданию задачника.

Сентябрь 1982 г.

В. А. Рабинович, Х. М. Рубина

ПРЕДИСЛОВИЕ К ДВАДЦАТЬ ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Книга профессора Н. Л. Глинки «Задачи и упражнения по общей химии» не нуждается в специальных рекомендациях: в течение многих лет она пользуется заслуженной популярностью как среди учащихся средних и высших учебных заведений, так и среди преподавателей химии. Эта популярность объясняется не только удачным подбором упражнений и ясностью предшествующих задачам вводных текстов, но и, не в последнюю очередь, близким соответствием задачника известному учебному пособию того же автора «Общая химия».

Последний пересмотр задачника произведен автором в 1964 г. при подготовке его тринадцатого издания; последующие издания книги выходили без изменений. Между тем за прошедшее время учебное пособие Н. Л. Глинки «Общая химия» было подвергнуто существенной переработке, вызванной как интенсивным развитием химической науки, так и изменением школьных и вузовских программ по химии. Это потребовало соответствующей переработки задачника, которая и осуще-

ствлена для настоящего издания коллективом авторов. Заново или почти заново написаны главы II (канд. хим. наук Т. Е. Алексеева), III, IV, IX (канд. хим. наук Н. Б. Платунова), V (канд. хим. наук Х. М. Рубина и канд. хим. наук В. А. Рабинович), VIII (канд. хим. наук Т. Е. Хрипунова и В. А. Рабинович). Главы I и X переработаны и дополнены Т. Е. Алексеевой, VI и VII — Т. М. Рубиной, XI — Н. Б. Платуновой и Т. Е. Алексеевой.

Помимо традиционных по форме задач и упражнений, многие разделы настоящего издания содержат вопросы для самоконтроля, которые дают возможность учащемуся проверить уровень усвоения им соответствующего учебного материала. Каждый из таких вопросов сопровождается набором ответов, из которых следует выбрать один или несколько правильных; в некоторых случаях требуется также указать правильное обоснование ответа, выбрав его из приведенных при задании. Несовпадение (или неполное совпадение) выбранных ответов с приведенными в конце задачника укажет учащемуся на необходимость повторной проработки вступительного текста к данному разделу задачника или соответствующего материала учебника.

При подготовке настоящего издания авторы и редакторы стремились сохранить стиль и достоинства оригинального задачника Н. Л. Глинка и вместе с тем приблизить его к содержанию и характеру последних изданий учебного пособия Н. Л. Глинка «Общая химия». Мы будем признательны читателям — преподавателям и учащимся — за все замечания, направленные к дальнейшему совершенствованию задачника.

Авторский коллектив выражает благодарность рецензентам — проф. Г. П. Лучинскому и доц. З. Е. Гольбрайху, — замечания и советы которых способствовали улучшению книги.

Март 1979 г.

В. А. Рабинович, Х. М. Рубина

Глава I

ПРОСТЕЙШИЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

1. ЭКВИВАЛЕНТ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Эквивалентом вещества называется такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Эквивалентной массой называется масса 1 эквивалента вещества.

Пример 1 Определить эквивалент и эквивалентные массы элементов в соединениях HBr , H_2O и NH_3 .

Решение. В указанных соединениях с 1 молем атомов водорода соединяется 1 моль атомов брома, $\frac{1}{2}$ моля атомов кислорода и $\frac{1}{3}$ моля атомов азота. Следовательно, согласно определению, эквиваленты брома, кислорода и азота равны соответственно 1 молю, $\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{3}$ моля. Исходя из молярных масс атомов этих элементов, находим, что эквивалентная масса брома равна $79,9 \text{ г/моль}$, кислорода — $16 \cdot \frac{1}{2} = 8 \text{ г/моль}$, азота — $14 \cdot \frac{1}{3} = 4,67 \text{ г/моль}$.

Для определения эквивалента (эквивалентной массы) элемента необязательно исходить из его соединения с водородом. Эквивалент (эквивалентную массу) можно вычислить по составу соединения данного элемента с любым другим, эквивалент которого известен.

Пример 2. При соединении 5,6 г железа с серой образовалось 8,8 г сульфида железа. Найти эквивалентную массу железа $\mathcal{E}_{\text{Fe}}$ и его эквивалент, если известно, что эквивалентная масса серы равна 16 г/моль.

Решение. Из условия задачи следует, что в сульфиде железа на 5,6 г железа приходится $8,8 - 5,6 = 3,2 \text{ г}$ серы. Согласно закону эквивалентов, массы взаимодействующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам. Следовательно:

$$\begin{array}{ccccccc} 5,6 \text{ г} & & \text{железа эквивалентны} & 3,2 \text{ г} & & \text{серы} \\ \mathcal{E}_{\text{Fe}} \text{ г/моль} & \gg & & 16 \text{ г/моль} & \gg & \end{array}$$

Откуда $\mathcal{E}_{\text{Fe}} = 5,6 \cdot 16 / 3,2 = 28 \text{ г/моль}$.

Молярная масса атомов железа, численно совпадающая с его относительной молекулярной массой, равна 56 г/моль. Поскольку эквивалентная масса железа (28 г/моль) в два раза меньше молярной массы его атомов, то в 1 моле железа содержится 2 эквивалента. Следовательно, эквивалент железа равен $\frac{1}{2}$ моля.

На основе закона эквивалентов можно вывести следующие формулы для вычисления эквивалентных масс

сложных веществ:

$$\mathcal{E}_{\text{оксида}} = \frac{M_{\text{оксида}}}{\text{Число атомов элемента} \cdot \text{валентность элемента}}$$

$$\mathcal{E}_{\text{кислоты}} = \frac{M_{\text{кислоты}}}{\text{Основность кислоты}^*}$$

$$\mathcal{E}_{\text{основания}} = \frac{M_{\text{основания}}}{\text{Кислотность основания}^*}$$

$$\mathcal{E}_{\text{соли}} = \frac{M_{\text{соли}}}{\text{Число атомов металла} \cdot \text{валентность металла}}$$

Здесь M — молярная масса соединений.

Пример 3. Определить массу гидросульфата натрия, образующегося при нейтрализации серной кислотой раствора, содержащего 8 г NaOH.

Решение. Находим эквивалентную массу гидроксида натрия: $\mathcal{E}_{\text{NaOH}} = M_{\text{NaOH}}/1 = 40$ г/моль. Следовательно, 8 г NaOH составляют $8/40 = 0,2$ эквивалентной массы NaOH. Согласно закону эквивалентов, масса образовавшейся соли также составляет 0,2 ее эквивалентной массы.

Находим эквивалентную массу соли: $\mathcal{E}_{\text{NaHSO}_4} = M_{\text{NaHSO}_4}/1 = 120$ г/моль. Масса образовавшегося гидросульфата натрия равна $120 \cdot 0,2 = 24$ г.

При решении некоторых задач, содержащих сведения об объемах газообразных участников реакции, целесообразно пользоваться значением эквивалентного объема.

Эквивалентным объемом называется объем, занимаемый при данных условиях 1 эквивалентом вещества. Значение эквивалентного объема вещества, находящегося в газообразном состоянии, можно найти, зная, что в мольном объеме любого газа, состоящего из одноатомных молекул, содержится 1 моль атомов, состоящего из двухатомных молекул — 2 моля атомов и т. д. Так, в 22,4 л H_2 содержится при нормальных условиях 2 моля атомов водорода. Поскольку эквивалент водорода равен 1 моль, то в 22,4 л H_2 содержатся 2 эквивалента водорода; значит, эквивалентный объем водорода равен $22,4/2 = 11,2$ л/моль.

Пример 4. Некоторое количество металла, эквивалентная масса которого равна 28 г/моль, вытесняет из кислоты 0,7 л водорода, измеренного при нормальных условиях. Определить массу металла.

* Основность кислоты определяется числом протонов, которое отдает молекула кислоты, реагируя с основанием; кислотность основания определяется числом протонов, присоединяемых молекулой основания при взаимодействии его с кислотой.

Решение. Зная, что эквивалентный объем водорода равен 11,2 л/моль, составляем пропорцию:

28 г металла эквивалентны 11,2 л водорода

x г » » 0,7 л »

$$x = 0,7 \cdot 28 / 11,2 = 1,75 \text{ г}$$

Задачи

1. При сгорании 5,00 г металла образуется 9,44 г оксида металла. Определить эквивалентную массу металла.

2. Одно и то же количество металла соединяется с 0,200 г кислорода и с 3,17 г одного из галогенов. Определить эквивалентную массу галогена.

3. Масса 1 л кислорода равна 1,4 г. Сколько литров кислорода расходуется при сгорании 21 г магния, эквивалент которого равен $1/2$ моля?

4. Определить эквивалентные массы металла и серы, если 3,24 г металла образует 3,48 г оксида и 3,72 г сульфида.

5. Вычислить атомную массу двухвалентного металла и определить, какой это металл, если 8,34 г металла окисляются 0,680 л кислорода (условия нормальные).

6. Мышьяк образует два оксида, из которых один содержит 65,2% (масс.) As, а другой 75,7% (масс.) As. Определить эквивалентные массы мышьяка в обоих случаях.

7. 1,00 г некоторого металла соединяется с 8,89 г брома и с 1,78 г серы. Найти эквивалентные массы брома и металла, зная, что эквивалентная масса серы равна 16,0 г/моль.

8. Эквивалентная масса хлора равна 35,5 г/моль, мольная масса атомов меди равна 63,5 г/моль. Эквивалентная масса хлорида меди равна 99,5 г/моль. Какова формула хлорида меди?

9. Для растворения 16,8 г металла потребовалось 14,7 г серной кислоты. Определить эквивалентную массу металла и объем выделившегося водорода (условия нормальные).

10. На восстановление 1,80 г оксида металла израсходовано 883 мл водорода, измеренного при нормальных условиях. Вычислить эквивалентные массы оксида и металла.

11. Некоторое количество металла, эквивалентная масса которого равна 27,9 г/моль, вытесняет из кислоты

700 мл водорода, измеренного при нормальных условиях. Определить массу металла.

12. 1,60 г кальция и 2,61 г цинка вытесняют из кислоты одинаковые количества водорода. Вычислить эквивалентную массу цинка, зная, что эквивалентная масса кальция равна 20,0 г/моль.

13. Серная и ортофосфорная кислоты имеют одинаковую молекулярную массу. Каково отношение масс этих кислот, пошедших на нейтрализацию одного и того же количества щелочи, если образовались соответственно сульфат и дигидроортофосфат?

14. Медь образует два оксида. На определенное количество меди при образовании первого оксида пошло вдвое больше кислорода, чем при образовании второго. Каково отношение валентности меди в первом оксиде к ее валентности во втором?

15. При взаимодействии ортофосфорной кислоты со щелочью образовалась соль Na_2HPO_4 . Найти для этого случая значение эквивалентной массы ортофосфорной кислоты.

16. На нейтрализацию 2,45 г кислоты идет 2,00 г гидроксида натрия. Определить эквивалентную массу кислоты.

17. При взаимодействии 5,95 г некоторого вещества с 2,75 г хлороводорода получилось 4,40 г соли. Вычислить эквивалентные массы вещества и образовавшейся соли.

18. 0,376 г алюминия при взаимодействии с кислотой вытеснили 0,468 л водорода, измеренного при нормальных условиях. Определить эквивалентный объем водорода, зная, что эквивалентная масса алюминия равна 8,99 г/моль.

Вопросы для самоконтроля

19. От чего зависит эквивалент химического элемента: а) от валентности элемента; б) всегда является постоянной величиной?

20. Какая формула правильно выражает закон эквивалентов:

$$\text{а) } m_1/m_2 = \vartheta_2/\vartheta_1; \quad \text{б) } m_1\vartheta_2 = m_2\vartheta_1$$

21. Фосфор образует два различных по составу хлорида. Эквивалент какого элемента сохраняется в этих соединениях постоянным: а) хлора; б) фосфора?

22. Выбрать правильные значения эквивалентных объемов кислорода и водорода при нормальных условиях: а) 11,2 л O_2 и 22,4 л H_2 ; б) 11,2 л O_2 и 11,2 л H_2 ; в) 5,6 л O_2 и 11,2 л H_2 .

23. Эквивалентная масса металла равна 12 г/моль. Чему равна эквивалентная масса его оксида: а) 24 г/моль; б) нельзя определить; в) 20 г/моль?

24. Эквивалентная масса металла в 2 раза больше, чем эквивалентная масса кислорода. Во сколько раз масса оксида больше массы металла: а) в 1,5 раза; б) в 2 раза; в) в 3 раза?

25. Сера образует хлориды S_2Cl_2 и SCl_2 , эквивалентная масса серы в SCl_2 равна 16 г/моль. Выбрать правильное значение эквивалентной массы серы в S_2Cl_2 : а) 8 г/моль; б) 16 г/моль; в) 32 г/моль.

26. Одинаков ли эквивалент хрома в соединениях $CrCl_3$ и $Cr_2(SO_4)_3$: а) да; б) нет?

27. Одинакова ли эквивалентная масса железа в соединениях $FeCl_2$ и $FeCl_3$: а) да; б) нет?

2. ОСНОВНЫЕ ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ

Состояние газа характеризуется его температурой, давлением и объемом. Если температура газа равна $0^\circ C$, а давление равно нормальному атмосферному (101,325 кПа или 760 мм рт. ст.), то условия, при которых находится газ, называют *нормальными*. Объем, занимаемый газом при этих условиях, принято обозначать через V_0 , а давление — через P_0 .

Согласно закону Бойля — Мариотта, *при постоянной температуре давление, производимое данной массой газа, обратно пропорционально объему газа:*

$$P_2/P_1 = V_1/V_2 \quad \text{или} \quad PV = \text{const}$$

Пример 1. При некоторой температуре давление газа, занимающего объем 3 л, равно 93,3 кПа (700 мм рт. ст.). Каким станет давление, если, не изменяя температуры, уменьшить объем газа до 2,8 л?

Решение. Обозначив искомое давление через P_2 , можно записать: $P_2/93,3 = 3/2,8$. Отсюда:

$$P_2 = 93,3 \cdot 3/2,8 = 100 \text{ кПа (750 мм рт. ст.)}$$

По закону Гей-Люссака *при постоянном давлении объем газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре (T):*

$$V_1/T_1 = V_2/T_2 \quad \text{или} \quad V/T = \text{const}$$

Пример 2. При 27°C объем газа равен 600 мл. Какой объем займет газ при 57°C , если давление будет оставаться постоянным?

Решение. Обозначим искомый объем через V_2 , а соответствующую ему температуру через T_2 . По условию задачи $V_1 = 600$ мл, $T_1 = 273 + 27 = 300$ К и $T_2 = 273 + 57 = 330$ К. Подставляя эти значения в выражение закона Гей-Люссака, получим:

$$60/300 = V_2/330, \text{ откуда } V_2 = 600 \cdot 330/300 = 660 \text{ мл}$$

При постоянном объеме давление газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре:

$$P_1/T_1 = P_2/T_2$$

Пример 3. При 15°C давление в баллоне с кислородом равно $91,2 \cdot 10^2$ кПа. При какой температуре оно станет равным $101,33 \times 10^2$ кПа?

Решение. Пусть искомая температура T_2 . По условию задачи $T_1 = 273 + 25 = 288$ К, $P_1 = 91,2 \cdot 10^2$ кПа, $P_2 = 101,33 \cdot 10^2$ кПа. Подставляя эти значения в последнее уравнение, находим:

$$T_2 = 101,33 \cdot 10^2 \cdot 288 / (91,2 \cdot 10^2) = 320 \text{ К или } 47^{\circ}\text{C}$$

Зависимость между объемом газа, давлением и температурой можно выразить общим уравнением, объединяющим законы Бойля — Мариотта и Гей-Люссака:

$$PV/T = P_0V_0/T_0$$

Здесь P и V — давление и объем газа при данной температуре T ; P_0 и V_0 — давление и объем газа при нормальных условиях.

Приведенное уравнение позволяет находить любую из указанных величин, если известны остальные.

Пример 4. При 25°C и давлении 99,3 кПа (745 мм рт. ст.) некоторое количество газа занимает объем 152 мл. Найти, какой объем займет это же количество газа при 0°C и давлении 101,33 кПа.

Решение. Подставляя данные задачи в последнее уравнение, получаем:

$$V_0 = PVT_0/P_0T = 99,3 \cdot 152 \cdot 273 / (101,33 \cdot 298) = 136,5 \text{ мл}$$

Задачи

28. При 17°C некоторое количество газа занимает объем 580 мл. Какой объем займет это же количество газа при 100°C , если давление его останется неизменным?

29. Давление газа, занимающего объем 2,5 л, равно 121,6 кПа (912 мм рт. ст.). Чему будет равно давление, если, не изменяя температуры, сжать газ до объема в 1 л?

30. На сколько градусов надо нагреть газ, находящийся в закрытом сосуде при 0°C , чтобы давление его увеличилось вдвое?

31. При 27°C и давлении 720 мм рт. ст. объем газа равен 5 л. Какой объем займет это же количество газа при 39°C и давлении 104 кПа?

32. При 7°C давление газа в закрытом сосуде равно 96,0 кПа. Каким станет давление, если охладить сосуд до -33°C ?

33. При нормальных условиях 1 г воздуха занимает объем 773 мл. Какой объем займет та же масса воздуха при 0°C и давлении, равном 93,3 кПа (700 мм рт. ст.)?

34. Давление газа в закрытом сосуде при 12°C равно 100 кПа (750 мм рт. ст.). Каким станет давление газа, если нагреть сосуд до 30°C ?

35. В стальном баллоне вместимостью 12 л находится при 0° кислород под давлением 15,2 МПа. Какой объем кислорода, находящегося при нормальных условиях, можно получить из такого баллона?

36. Температура азота, находящегося в стальном баллоне под давлением 12,5 МПа, равна 17°C . Предельное давление для баллона 20,3 МПа. При какой температуре давление азота достигнет предельного значения?

37. При давлении 98,7 кПа и температуре 91°C некоторое количество газа занимает объем 680 мл. Найти объем газа при нормальных условиях.

38. При взаимодействии 1,28 г металла с водой выделилось 380 мл водорода, измеренного при 21°C и давлении 104,5 кПа (784 мм рт. ст.). Найти эквивалентную массу металла.

Вопросы для самоконтроля

39. Как следует изменить условия, чтобы увеличение массы данного газа не привело к возрастанию его объема: а) понизить температуру; б) увеличить давление; в) нельзя подобрать условий?

40. Какие значения температуры и давления соответствуют нормальным условиям для газов: а) $t = 25^{\circ}\text{C}$, $P = 760$ мм рт. ст.; б) $t = 0^{\circ}\text{C}$, $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па; в) $t = 0^{\circ}\text{C}$, $P = 760$ мм рт. ст.?

3. ПАРЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ ГАЗА

Парциальным давлением газа в смеси называется давление, которое производил бы этот газ, занимая при тех же физических условиях объем всей газовой смеси.

Пример 1. Смешивают 2 л O_2 и 4 л SO_2 , взятых при одинаковом давлении, равном 100 кПа (750 мм рт. ст.); объем смеси 6 л. Определить парциальное давление газов в смеси.

Решение. По условию задачи объем кислорода увеличился после смешения в $6/2 = 3$ раза, объем диоксида серы — в $6/4 = 1,5$ раза. Во столько же раз уменьшились парциальные давления газов. Следовательно, $p_{O_2} = 100/3 = 33,3$ кПа, $p_{SO_2} = 100/1,5 = 66,7$ кПа.

Согласно закону парциальных давлений, *общее давление смеси газов, не вступающих друг с другом в химическое взаимодействие, равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь.*

Пример 2. Смешивают 3 л CO_2 с 4 л O_2 и 6 л N_2 . До смешения давление CO_2 , O_2 и N_2 составляло соответственно 96, 108 и 90,6 кПа. Общий объем смеси 10 л. Определить давление смеси.

Решение. Аналогично решению предыдущей задачи находим парциальные давления отдельных газов:

$$p_{CO_2} = 96 \cdot 3/10 = 28,8 \text{ кПа}; \quad p_{O_2} = 108 \cdot 4/10 = 43,2 \text{ кПа};$$

$$p_{N_2} = 90,6 \cdot 6/10 = 54,4 \text{ кПа}$$

Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений:

$$P = 28,8 + 43,2 + 54,4 = 126,4 \text{ кПа}$$

Если газ собран над жидкостью, то при расчетах следует иметь в виду, что его давление является парциальным и равно разности общего давления газовой смеси и парциального давления пара жидкости.

Пример 3. Какой объем займут при нормальных условиях 120 мл азота, собранного над водой при $20^\circ C$ и давлении 100 кПа (750 мм рт. ст.)? Давление насыщенного пара воды при $20^\circ C$ равно 2,3 кПа.

Решение. Парциальное давление азота равно разности общего давления и парциального давления пара воды:

$$p_{N_2} = P - p_{H_2O} = 100 - 2,3 = 97,7 \text{ кПа}$$

Обозначив искомый объем через V_0 и используя объединенное уравнение законов Бойля — Мариотта и Гей-Люссака, находим:

$$V_0 = pVT_0/TP_0 = 97,7 \cdot 120 \cdot 273/(293 \cdot 101,3) = 108 \text{ мл}$$

Задачи

41. Смешивают $0,04 \text{ м}^3$ азота, находящегося под давлением 96 кПа (720 мм рт. ст.), с $0,02 \text{ м}^3$ кислорода. Общий объем смеси $0,06 \text{ м}^3$, а общее давление 97,6 кПа (732 мм рт. ст.). Каким было давление взятого кислорода?

42. Газовая смесь приготовлена из 2 л H_2 ($P = 93,3$ кПа) и 5 л CH_4 ($P = 112$ кПа). Объем смеси

равен 7 л. Найти парциальные давления газов и общее давление смеси.

43. Газовая смесь состоит из NO и CO₂. Вычислить объемное содержание газов в смеси (в %), если их парциальные давления равны соответственно 36,3 и 70,4 кПа (272 и 528 мм рт. ст.).

44. В закрытом сосуде вместимостью 0,6 м³ находится при 0°C смесь, состоящая из 0,2 кг CO₂, 0,4 кг O₂ и 0,15 кг CH₄. Вычислить: а) общее давление смеси; б) парциальное давление каждого из газов; в) процентный состав смеси по объему.

45. Газовая смесь приготовлена из 0,03 м³ CH₄, 0,04 м³ H₂ и 0,01 м³ CO. Исходные давления CH₄, H₂ и CO составляли соответственно 96, 84 и 108,8 кПа (720, 630 и 816 мм рт. ст.). Объем смеси равен 0,08 м³. Определить парциальные давления газов и общее давление смеси.

46. В газометре над водой находятся 7,4 л кислорода при 23°C и давлении 104,1 кПа (781 мм рт. ст.). Давление насыщенного водяного пара при 23°C равно 2,8 кПа (21 мм рт. ст.). Какой объем займет находящийся в газометре кислород при нормальных условиях?

47. 0,350 г металла вытеснили из кислоты 209 мл водорода, собранного над водой при 20°C и давлении 104,3 кПа. Давление насыщенного пара воды при этой температуре составляет 2,3 кПа. Найти эквивалентную массу металла.

48. 250 мл водорода собраны над водой при 26°C и давлении 98,7 кПа. Давление насыщенного пара воды при 26°C составляет 3,4 кПа. Вычислить объем водорода при нормальных условиях и его массу.

49. 0,604 г двухвалентного металла вытеснили из кислоты 581 мл водорода, собранного над водой при 18°C и давлении 105,6 кПа. Давление насыщенного пара воды при 18°C составляет 2,1 кПа. Найти относительную атомную массу металла.

Вопросы для самоконтроля

50. Сосуд наполнен смесью кислорода и азота. При каком соотношении парциальных давлений массы газов будут одинаковы: а) $p_{O_2} = p_{N_2}$; б) $p_{O_2} = 0,875 p_{N_2}$; в) $p_{O_2} = 1,14 p_{N_2}$?

51. Парциальное давление кислорода в воздухе равно 22 кПа. Чему равно содержание кислорода в процентах по объему: а) 42%; б) 21%; в) 10,5%?

52. Водород собирали в одном случае над водой, в другом — над ртутью при одинаковых условиях. В обоих случаях объем газа оказался одинаковым. Одинаковы ли количества собранного водорода: а) одинаковы; б) количество водорода, собранного над ртутью, больше; в) количество водорода, собранного над водой, больше?

4. МОЛЬ. ЗАКОН АВОГАДРО. МОЛЬНЫЙ ОБЪЕМ ГАЗА

Наряду с массой и объемом в химических расчетах часто используется *количество вещества*, пропорциональное числу содержащихся в веществе структурных единиц. При этом в каждом случае должно быть указано, какие именно структурные единицы (молекулы, атомы, ионы и т. д.) имеются в виду. Единицей количества вещества является *моль*.

Моль — количество вещества, содержащее столько молекул, атомов, ионов, электронов или других структурных единиц, сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C .

Число структурных единиц, содержащихся в 1 моле вещества (постоянная Авогадро) определено с большой точностью; в практических расчетах его принимают равным $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$.

Нетрудно показать, что масса 1 моля вещества (*молярная масса*), выраженная в граммах, численно равна относительной молекулярной массе этого вещества.

Так, относительная молекулярная масса (или, сокращенно, молекулярная масса) свободного хлора Cl_2 равна 70,90. Следовательно, молярная масса молекулярного хлора составляет 70,90 г/моль. Однако молярная масса атомов хлора вдвое меньше (35,45 г/моль), так как 1 моль молекул хлора Cl_2 содержит 2 моля атомов хлора.

Пример 1. Выразить в граммах массу одной молекулы CO_2 .

Решение. Молекулярная масса CO_2 равна 44,0. Следовательно, молярная масса CO_2 равна 44,0 г/моль. В 1 моле CO_2 содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул. Отсюда находим массу одной молекулы:

$$m = 44,0 / (6,02 \cdot 10^{23}) = 7,31 \cdot 10^{-23} \text{ г}$$

Согласно закону Авогадро, в равных объемах любых газов, взятых при одной и той же температуре и

одинаковом давлении, содержится одинаковое число молекул.

Иными словами, одно и то же число молекул любого газа занимает при одинаковых условиях один и тот же объем. Вместе с тем 1 моль любого газа содержит одинаковое число молекул. Следовательно, при одинаковых условиях 1 моль любого газа занимает один и тот же объем. Этот объем называется *мольным объемом* газа и при нормальных условиях (0°C , давление 101,325 кПа) равен 22,4 л.

Пример 2. Смесь эквивалентных количеств водорода и кислорода находится в закрытом сосуде при температуре выше 100°C . Как изменится давление в сосуде, если смесь взорвать и затем привести содержимое сосуда к первоначальной температуре?

Решение. При взаимодействии водорода с кислородом из каждых двух молекул H_2 и одной молекулы O_2 получаются две молекулы H_2O .

Таким образом, в результате реакции общее число молекул уменьшается в 1,5 раза. Поскольку реакция протекает при постоянном объеме, а по окончании реакции содержимое сосуда приводится к первоначальной температуре, то уменьшение числа молекул в 1,5 раза влечет за собой такое же уменьшение давления.

Пример 3. Определить объем, занимаемый 5,25 г азота при 26°C и давлении 98,9 кПа (742 мм рт. ст.).

Решение. Зная мольный объем и мольную массу (28,0 г/моль) азота, находим объем, который будут занимать 5,25 г азота при нормальных условиях

28,0 г азота занимают объем	22,4 л
5,25 г » » »	V_0

откуда

$$V_0 = 5,25 \cdot 22,4 / 28,0 = 4,20 \text{ л}$$

Затем приводим полученный объем к указанным в задаче условиям:

$$V = P_0 V_0 T / (P T_0) = 101,3 \cdot 4,20 \cdot 299 / (98,9 \cdot 273) = 4,71 \text{ л}$$

Объемным содержанием газа в газовой смеси называется часть объема газовой смеси, которую занимало бы содержащееся в ней количество данного газа при той же температуре и парциальном давлении, равном общему давлению газовой смеси; эта величина может быть выражена в долях общего объема (объемная доля) или в процентах от общего объема (процент по объему).

Например, утверждение «содержание диоксида углерода в воздухе составляет 0,03% (об.)» означает, что при парциальном давлении CO_2 , равном давлению воздуха, и при той же температуре диоксид углерода, содержащийся в воздухе, займет 0,03% общего объема, занимаемого воздухом.

Пример 4. Сколько молей кислорода находится в 1 л воздуха, если объемное содержание его составляет 21% (условия нормальные)?

Решение. При нормальных условиях кислород, содержащийся в 1 л воздуха, займет объем 0,21 л. Зная молярный объем кислорода, находим число его молей в 0,21 л O_2 :

1 моль	занимает объем	22,4 л
x молей	»	0,21 л

$$x = 0,21/22,4 = 0,0093 \text{ моля } O_2$$

Задачи

53. Сопоставить числа молекул, содержащихся в 1 г NH_3 и в 1 г N_2 . В каком случае и во сколько раз число молекул больше?

54. Выразить в граммах массу одной молекулы диоксида серы.

55. Одинаково ли число молекул в 0,001 кг H_2 и в 0,001 кг O_2 ? В 1 моле H_2 и в 1 моле O_2 ? В 1 л H_2 и в 1 л O_2 при одинаковых условиях?

56. Сколько молекул содержится в 1,00 мл водорода при нормальных условиях?

57. Какой объем при нормальных условиях занимают $27 \cdot 10^{21}$ молекул газа?

58. Каково соотношение объемов, занимаемых 1 молем O_2 и 1 молем O_3 (условия одинаковые)?

59. Взятые равные массы кислорода, водорода и метана при одинаковых условиях. Найти отношение объемов взятых газов.

60. На вопрос, какой объем займет 1 моль воды при нормальных условиях, получен ответ: 22,4 л. Правильный ли это ответ?

61. Сколько молекул диоксида углерода находится в 1 л воздуха, если объемное содержание CO_2 составляет 0,03% (условия нормальные)?

62. Вычислить массу: а) 2 л H_2 при 15°C и давлении 100,7 кПа (755 мм рт. ст.); б) 1 м³ N_2 при 10°C и давлении 102,9 кПа (772 мм рт. ст.); в) 0,5 м³ Cl_2 при 20°C и давлении 99,9 кПа (749,3 мм рт. ст.).

63. Определить объем, занимаемый 0,07 кг N_2 при 21°C и давлении 142 кПа (1065 мм рт. ст.).

64. Бертолетова соль при нагревании разлагается с образованием KCl и O_2 . Сколько литров кислорода при 0°C и давлении 101,3 кПа можно получить из 1 моля $KClO_3$?

65. Сколько молей содержится в 1 м^3 любого газа при нормальных условиях?

66. Чему равно атмосферное давление на вершине Казбека, если при 0°C масса 1 л взятого там воздуха равна 700 мг ?

67. При взаимодействии одного объема CO и одного объема Cl_2 образуется один объем фосгена. Установить формулу фосгена.

68. Какой объем CO_2 получается при сгорании 2 л бутана? Объемы обоих газов измерены при одинаковых условиях.

69. В замкнутом сосуде при 120°C и давлении 600 кПа находится смесь, состоящая из трех объемов O_2 и одного объема CH_4 . Каково будет давление в сосуде, если взорвать смесь и привести содержимое сосуда к первоначальной температуре?

70. После взрыва $0,020 \text{ л}$ смеси водорода с кислородом осталось $0,0032 \text{ л}$ кислорода. Выразить в процентах по объему первоначальный состав смеси.

71. При прохождении смеси равных объемов SO_2 и O_2 через контактный аппарат 90% молекул SO_2 превращается в SO_3 . Определить состав (в процентах по объему) газовой смеси, выходящей из контактного аппарата.

72. Смесь, состоящая из трех объемов Cl_2 и одного объема H_2 , оставлена в закрытом сосуде на рассеянном свете при постоянной температуре. Через некоторое время содержание Cl_2 в смеси уменьшилось на 20% . Изменилось ли давление в сосуде? Каков стал процентный состав смеси по объему?

73. При взаимодействии NH_3 с Cl_2 образуются хлороводород и азот. В каких объемных соотношениях взаимодействуют NH_3 и Cl_2 и каково отношение объемов получающихся газов?

74. Какой объем H_2 (при 17°C и давлении $102,4 \text{ кПа}$) выделится при растворении $1,5 \text{ кг}$ цинка в соляной кислоте?

75. После взрыва смеси, состоящей из одного объема исследуемого газа и одного объема H_2 , получился один объем водяного пара и один объем азота. Все измерения производились при одинаковых условиях. Найти формулу исследуемого газа.

Вопросы для самоконтроля

76. При одинаковых условиях взяты равные объемы N_2 и O_2 . Каково соотношение масс обоих газов: а) $m_{O_2} > m_{N_2}$; б) $m_{N_2} > m_{O_2}$; в) $m_{O_2} = m_{N_2}$?

77. Смешали равные объемы H_2 и Cl_2 . Как изменится объем смеси после протекания реакции: а) не изменится; б) увеличится в два раза; в) уменьшится в два раза?

78. Каково соотношение объемов, занимаемых 1 молекул HCl и 1 молекул Cl_2 (T и P одинаковы): а) $V_{HCl} > V_{Cl_2}$; б) $V_{HCl} = V_{Cl_2}$; в) $V_{HCl} < V_{Cl_2}$?

79. При нагревании HBr полностью разлагается. При этом объем газа не изменяется. Каковы продукты реакции разложения: а) атомы H и Br ; б) молекулы H_2 и Br_2 в) молекулы H_2 и атомы Br ?

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС ВЕЩЕСТВ В ГАЗООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

Чтобы определить молекулярную массу вещества, обычно находят численно равную ей молярную массу вещества в г/моль.

А. Определение молекулярной массы по плотности газа.

Пример 1. Плотность газа по воздуху равна 1,17. Определить молекулярную массу газа.

Решение. Из закона Авогадро следует, что при одном и том же давлении и одинаковых температурах массы (m) равных объемов газов относятся как их молярные массы (M)

$$m_1/m_2 = M_1/M_2$$

где m_1/m_2 — относительная плотность первого газа по второму, обозначаемая D .

Следовательно, по условию задачи:

$$D = M_1/M_2 = 1,17$$

Средняя молярная масса воздуха M_2 равна 29,0 г/моль. Тогда $M_1 = 1,17 \cdot 29,0 = 33,9$ г/моль, что соответствует молекулярной массе, равной 33,9.

Б. Определение молекулярной массы газа по молярному объему.

Пример 2. Определить молекулярную массу газа, если при нормальных условиях 0,824 г его занимают объем 0,260 л.

Решение. При нормальных условиях 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л. Вычислив массу 22,4 л данного газа, мы узнаем его молярную массу.

$$\begin{array}{ccccccc} 0,824 \text{ г} & \text{газа} & \text{занимают} & \text{объем} & 0,260 \text{ л} \\ x \text{ г} & \text{»} & \text{»} & \text{»} & 22,4 \text{ л} \end{array}$$

$$x = 22,4 \cdot 0,824 / 0,260 = 71,0 \text{ г}$$

Следовательно, молярная масса газа равна 71,0 г/моль, а его молекулярная масса — 71.

В. Определение молекулярной массы по уравнению Клапейрона — Менделеева.

Уравнение Клапейрона — Менделеева (уравнение состояния идеального газа) связывает массу (m , кг), температуру (T , К), давление (P , Па) и объем (V , м³) газа с его молярной массой (M , кг/моль):

$$PV = mRT/M$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К) *.

Пользуясь этим уравнением, можно вычислить любую из входящих в него величин, если известны остальные.

Пример 3. Вычислить молекулярную массу бензола, зная, что масса 600 мл его паров при 87 °С и давлении 83,2 кПа равна 1,30 г.

Решение. Выразив данные задачи в единицах СИ ($P = 8,32 \cdot 10^4$ Па; $V = 6 \cdot 10^{-4}$ м³; $m = 1,30 \cdot 10^{-3}$ кг; $T = 360$ К) и подставив их в уравнение Клапейрона — Менделеева, находим:

$$M = \frac{1,30 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31 \cdot 360}{8,32 \cdot 10^4 \cdot 6 \cdot 10^{-4}} = 78,0 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль} = 78,0 \text{ г/моль}$$

Молекулярная масса бензола равна 78,0.

Задачи

80. Масса 200 мл ацетилена при нормальных условиях равна 0,232 г. Определить молярную массу ацетилена.

81. Вычислить молярную массу газа, если масса 600 мл его при нормальных условиях равна 1,714 г.

82. Масса 0,001 м³ газа (0 °С, 101,33 кПа) равна 1,25 г. Вычислить: а) молярную массу газа; б) массу одной молекулы газа.

* В других единицах R имеет следующие значения: 62,36 л·мм рт. ст.·К⁻¹·моль⁻¹; 1,987 кал·К⁻¹·моль⁻¹.

83. Масса $0,001 \text{ м}^3$ газа при нормальных условиях равна $0,0021 \text{ кг}$. Определить молярную массу газа и его плотность по воздуху.

84. Плотность этилена по кислороду равна $0,875$. Определить молекулярную массу газа.

85. Масса $0,001 \text{ м}^3$ некоторого газа при нормальных условиях равна $0,00152 \text{ кг}$, а масса $0,001 \text{ м}^3$ азота составляет $0,00125 \text{ кг}$. Вычислить молекулярную массу газа, исходя: а) из его плотности относительно азота; б) из молярного объема.

86. Из скольких атомов состоят в парах молекулы ртути, если плотность паров ртути по воздуху равна $6,92$?

87. При некоторой температуре плотность паров серы по азоту равна $9,14$. Из скольких атомов состоит молекула серы при этой температуре?

88. Вычислить молярную массу ацетона, если масса 500 мл его паров при 87°C и давлении 96 кПа (720 мм рт. ст.) равна $0,93 \text{ г}$.

89. При 17°C и давлении 104 кПа (780 мм рт. ст.) масса 624 мл газа равна $1,56 \text{ г}$. Вычислить молекулярную массу газа.

90. Какой объем займет 1 кг воздуха при 17°C и давлении $101,33 \text{ кПа}$?

91. Газометр вместимостью 20 л наполнен газом. Плотность этого газа по воздуху $0,40$, давление $103,3 \text{ кПа}$ ($774,8 \text{ мм рт. ст.}$), температура 17°C . Вычислить массу газа.

92. Масса колбы вместимостью 750 мл , наполненной при 27°C кислородом, равна $83,3 \text{ г}$. Масса пустой колбы составляет $82,1 \text{ г}$. Определить давление кислорода.

93. Вычислить массу 1 м^3 воздуха при 17°C и давлении $83,2 \text{ кПа}$ (624 мм рт. ст.).

Вопросы для самоконтроля

94. Какой из перечисленных ниже фактов может служить доказательством одноатомности газообразного неона: а) неон не образует соединений с другими элементами; б) плотность неона вдвое меньше, чем плотность следующего благородного газа — аргона; в) плотность неона почти вдвое меньше плотности фтора — предыдущего элемента периодической системы?

95. Чему равна плотность хлора по воздуху: а) 2,44; б) 3,0; в) можно определить только опытным путем?

96. Газообразный оксид содержит 30,4% азота. В молекулу оксида входит один атом азота. Чему равна плотность газа по кислороду: а) 0,94; б) 1,44; в) 1,50?

97. Масса 2,24 л газа (условия нормальные) равна 2,8 г. Чему равна молекулярная масса газа: а) 14; б) 28; в) 42?

98. Масса атома серы в два раза больше массы атома кислорода. Можно ли на этом основании считать, что плотность паров серы по кислороду равна двум: а) можно; б) нельзя?

6. ВЫВОД ХИМИЧЕСКИХ ФОРМУЛ. РАСЧЕТЫ ПО ХИМИЧЕСКИМ ФОРМУЛАМ И УРАВНЕНИЯМ

Формулы веществ показывают, какие элементы и в каком количестве входят в состав вещества. Различают формулы простейшие и молекулярные. Простейшая формула выражает наиболее простой возможный атомный состав молекул вещества, соответствующий отношениям масс между элементами, образующими данное вещество. Молекулярная формула показывает действительное число атомов каждого элемента в молекуле (для веществ молекулярного строения).

Для вывода простейшей формулы вещества достаточно знать его состав и атомные массы образующих данное вещество элементов.

Пример 1. Найти простейшую формулу оксида хрома, содержащего 68,4% (масс.) хрома.

Решение. Обозначим числа атомов хрома и кислорода в простейшей формуле оксида соответственно через x и y . Атомные массы этих элементов равны 52 и 16. Поэтому массы хрома и кислорода в составе оксида относятся как $52x : 16y$. По условиям задачи это отношение равно 68,4 : 31,6. Следовательно

$$52x : 16y = 68,4 : 31,6, \text{ откуда } x : y = \frac{68,4}{52} : \frac{31,6}{16} = 1,32 : 1,98$$

Чтобы выразить полученное отношение целыми числами, разделим оба его члена на меньший из них

$$x : y = \frac{1,32}{1,32} : \frac{1,98}{1,32} = 1 : 1,5$$

а затем умножим оба члена последнего отношения на два:

$$x : y = 2 : 3$$

Таким образом, простейшая формула оксида хрома Cr_2O_3 .

Пример 2. При полном сжигании 2,66 г некоторого вещества получилось 1,54 г CO_2 и 4,48 г SO_2 . Найти простейшую формулу вещества.

Решение. Состав продуктов горения показывает, что вещество содержало углерод и серу. Кроме этих двух элементов в состав его мог входить и кислород.

Массу углерода, входившего в состав вещества, находим по массе образовавшегося CO_2 . Молярная масса CO_2 равна 44 г/моль; при этом в 1 моле CO_2 содержится 12 г углерода. Находим массу углерода m , содержащуюся в 1,54 г CO_2 :

$$44 : 12 = 1,54 : m; \quad m = 12 \cdot 1,54 / 44 = 0,42 \text{ г}$$

Вычисляя аналогичным способом массу серы, содержащуюся в 4,48 г SO_2 , получаем 2,24 г.

Таким образом, в сгоревшем веществе на 0,42 г углерода приходится 2,24 г серы. Так как сумма этих двух масс равна общей массе сгоревшего вещества (2,66 г), то кислорода в нем не содержится.

Вычисляем отношение числа атомов углерода (x) и серы (y) в молекуле сгоревшего вещества:

$$x : y = \frac{0,42}{12} : \frac{2,24}{32} = 0,035 : 0,070 = 1 : 2$$

Следовательно, простейшая формула вещества CS_2 .

Для нахождения молекулярной формулы вещества необходимо кроме состава вещества знать его молекулярную массу.

Пример 3. Газообразное соединение азота с водородом содержит 12,5% (масс.) водорода. Плотность соединения по водороду равна 16. Найти молекулярную формулу соединения.

Решение. Находим отношение числа атомов азота (x) к числу атомов водорода (y) в молекуле соединения:

$$x : y = \frac{87,5}{14} : \frac{12,5}{1} = 6,25 : 12,5 = 1 : 2$$

Простейшая формула соединения NH_2 . Этой формуле отвечает молекулярная масса, равная 16. Истинную молекулярную массу вещества находим, исходя из его плотности по водороду:

$$M = 2 \cdot 16 = 32$$

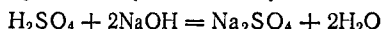
Таким образом, истинная молекулярная масса вещества вдвое больше вычисленной по его простейшей формуле. Следовательно, молекулярная формула соединения N_2H_4 .

В уравнении химической реакции каждая формула изображает один моль соответствующего вещества,

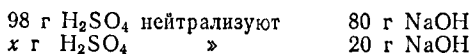
Поэтому, зная молярные массы участвующих в реакции веществ, можно по уравнению реакции найти соотношение между массами веществ, вступающих в реакцию и образующихся в результате ее протекания. Если в реакции участвуют вещества в газообразном состоянии, то уравнение реакции позволяет найти их объемные отношения.

Пример 4. Найти массу серной кислоты, необходимую для полной нейтрализации 20 г гидроксида натрия.

Решение. Уравнение протекающей реакции:



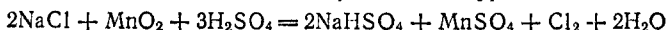
Молекулярные массы H_2SO_4 и NaOH соответственно равны 98 и 40; следовательно, их молярные массы составляют 98 и 40 г/моль. Согласно уравнению реакции, 1 моль H_2SO_4 реагирует с 2 молями NaOH , т. е.



отсюда

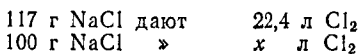
$$x = 98 \cdot 20 / 80 = 24,5 \text{ г}$$

Пример 5. Хлор может быть получен действием серной кислоты на смесь MnO_2 с NaCl . Реакция протекает по уравнению:



Какой объем хлора (условия нормальные) можно получить из 100 г хлорида натрия?

Решение. Согласно уравнению реакции, из 2 молей NaCl получается 1 моль Cl_2 . Рассчитав массу 2 молей NaCl (117 г), составим пропорцию:



Следовательно:

$$x = 22,4 \cdot 100 / 117 = 19,15 \text{ л}$$

Задачи

99. Найти простейшую формулу вещества, содержащего (по массе) 43,4% натрия, 11,3% углерода и 45,3% кислорода.

100. Найти простейшую формулу вещества, в состав которого входят водород, углерод, кислород и азот в соотношении масс 1 : 3 : 4 : 7.

101. Найти простейшую формулу оксида ванадия, зная, что 2,73 г оксида содержат 1,53 г металла.

102. Вещество содержит (по массе) 26,53% калия, 35,37% хрома и 38,10% кислорода. Найти его простейшую формулу.

103. Найти формулу кристаллогидрата хлорида бария, зная, что 36,6 г соли при прокаливании теряют в массе 5,4 г.

104. Найти молекулярную формулу масляной кислоты, содержащей (по массе) 54,5% углерода, 36,4% кислорода и 9,1% водорода, зная, что плотность ее паров по водороду равна 44.

105. Найти молекулярную формулу вещества, содержащего (по массе) 93,75% углерода и 6,25% водорода, если плотность этого вещества по воздуху равна 4,41.

106. При сгорании 4,3 г углеводорода образовалось 13,2 г CO_2 . Плотность пара углеводорода по водороду равна 43. Вывести молекулярную формулу вещества.

107. При полном сгорании навески органического бромсодержащего вещества массой 1,88 г получено 0,88 г CO_2 и 0,3 г H_2O . После превращения всего брома, содержащегося в навеске, в бромид серебра, получено 3,76 г AgBr . Плотность паров вещества по водороду равна 94. Определить молекулярную формулу исследуемого вещества.

108. При взрыве смеси, полученной из одного объема некоторого газа и двух объемов кислорода, образуются два объема CO_2 и один объем N_2 . Найти молекулярную формулу газа.

109. Найти молекулярную формулу соединения бора с водородом, если масса 1 л этого газа равна массе 1 л азота, а содержание бора в веществе составляет 78,2% (масс.).

110. Вычислить массу азота, содержащегося в 1 кг: а) калийной селитры KNO_3 ; б) аммиачной селитры NH_4NO_3 ; в) аммофоса $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

111. Вычислить процентное (по массе) содержание каждого из элементов в соединениях: а) $\text{Mg}(\text{OH})_2$; б) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; в) H_2SO_4 ; г) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

112. Какую массу железа можно получить из 2 т железной руды, содержащей 94% (масс.) Fe_2O_3 ?

113. К раствору, содержащему 10 г H_2SO_4 , прибавили 9 г NaOH . Какую реакцию имеет полученный раствор?

114. Раствор, содержащий 34,0 г AgNO_3 , смешивают с раствором, содержащим такую же массу NaCl . Весь ли нитрат серебра вступит в реакцию? Сколько граммов AgCl получилось в результате реакции?

115. При сжигании 3,00 г антрацита получилось 5,30 л CO_2 , измеренного при нормальных условиях. Сколько процентов углерода (по массе) содержит антрацит?

116. К раствору, содержащему 0,20 моля FeCl_3 , прибавили 0,24 моля NaOH . Сколько молей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ образовалось в результате реакции и сколько молей FeCl_3 осталось в растворе?

117. Сколько литров гремучего газа (условия нормальные) получается при разложении 1 моля воды электрическим током?

118. Какой объем ацетилена (условия нормальные) можно получить взаимодействием воды с 0,80 кг CaC_2 ?

119. Сколько граммов NaCl можно получить из 265 г Na_2CO_3 ?

120. При пропускании над катализатором смеси, состоящей из 10 молей SO_2 и 15 молей O_2 , образовалось 8 молей SO_3 . Сколько молей SO_2 и O_2 не вступило в реакцию?

121. Смешано 7,3 г HCl с 4,0 г NH_3 . Сколько граммов NH_4Cl образуется? Найти массу оставшегося после реакции газа.

122. Какой объем воздуха потребуется для сжигания 1 м³ газа, имеющего следующий состав по объему: 50% H_2 , 35% CH_4 , 8% CO , 2% C_2H_4 и 5% негорючих примесей. Объемное содержание кислорода в воздухе равно 21%.

123. При пропускании водяного пара над раскаленным углем получается водяной газ, состоящий из равных объемов CO и H_2 . Какой объем водяного газа (условия нормальные) может быть получен из 3,0 кг угля?

124. Карбонат кальция разлагается при нагревании на CaO и CO_2 . Какая масса природного известняка, содержащего 90% (масс.) CaCO_3 , потребуется для получения 7,0 т негашеной извести?

125. К раствору, содержащему 6,8 г AlCl_3 , прилили раствор, содержащий 5,0 г KOH . Найти массу образовавшегося осадка.

126. Через раствор, содержащий 7,4 г гидроксида кальция, пропустили 3,36 л диоксида углерода, взятого при нормальных условиях. Найти массу вещества, образовавшегося в результате реакции.

127. Рассчитать массу кристаллогидрата $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, полученного растворением 10 г меди в азотной кислоте и последующим выпариванием раствора.

128. При обработке раствором гидроксида натрия 3,90 г смеси алюминия с его оксидом выделилось 840 мл газа, измеренного при нормальных условиях. Определить процентный состав (по массе) исходной смеси.

129. 5,10 г порошка частично окисленного магния обработали соляной кислотой. При этом выделилось 3,74 л H_2 , измеренного при нормальных условиях. Сколько процентов магния (по массе) содержалось в образце?

130. Из навески чугунных стружек массой 3,4260 г после соответствующей обработки получили 0,0998 г SiO_2 . Вычислить процентное содержание (по массе), кремния в анализируемом чугуне.

131. Какой объем водорода (условия нормальные) надо затратить для восстановления 125 г MoO_3 до металла?

132. При взаимодействии соляной кислоты с 1,20 г сплава магния с алюминием выделилось 1,42 л водорода, измеренного при 23 °С и давлении 100,7 кПа. Вычислить процентный состав сплава (по массе).

133. Для определения содержания NaCl в техническом NaNO_3 2,00 г последнего растворили в воде и к полученному раствору добавили в избытке раствор AgNO_3 . Полученный осадок промыли и высушили. Масса осадка оказалась равной 0,287 г. Найти массу NaCl , содержавшегося в исходном образце.

Вопросы для самоконтроля

134. Простейшая формула гидразина NH_2 . Какова его истинная формула, если плотность пара гидразина по воздуху равна 1,1: а) NH_2 ; б) N_2H_4 ; в) N_3H_6 ?

135. Простейшая формула соединения углерода с водородом CH_2 . Какова истинная формула соединения, если масса 1 л газа равна массе 1 л азота: а) C_3H_6 ; б) C_2H_4 ; в) C_4H_8 ?

136. Какова молекулярная формула соединения азота с кислородом, если плотность этого газа по водороду равна 15: а) NO ; б) N_2O ; в) NO_2 ?

137. Металл вытеснил из кислоты 16,8 мл H_2 (условия нормальные). Какой объем N_2 необходим для связывания этого количества водорода в NH_3 : а) 11,2 мл; б) 5,6 мл; в) 8,4 мл?

138. При разложении $CaCO_3$ выделилось 11,2 л CO_2 . Чему равна масса KOH , необходимая для связывания выделившегося газа в карбонат: а) 56 г; б) 112 г; в) 28 г?

139. Определить реакцию среды в растворе после взаимодействия 90 г $NaOH$ с 73 г HCl : а) нейтральная; б) кислая; в) щелочная.

Глава II

ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Неорганические соединения могут классифицироваться как по составу, так и по свойствам (функциональным признакам). По составу они, прежде всего, подразделяются на двухэлементные (*бинарные*) и многоэлементные соединения.

К бинарным соединениям относятся, например, соединения элементов с кислородом (*оксиды*), галогенами (*галиды* — фториды, хлориды, бромиды, иодиды), серой (*сульфиды*), азотом (*нитриды*), фосфором (*фосфиды*), углеродом (*карбиды*), соединения металлов с водородом (*гидриды*). Названия бинарных соединений образуются из латинского корня названия более электроотрицательного элемента с окончанием «ид» и русского названия менее электроотрицательного элемента в родительном падеже. Так, Al_2O_3 — оксид алюминия (но OF_2 — фторид кислорода, так как фтор — более электроотрицательный элемент, чем кислород), $NaCl$ — хлорид натрия, CaC_2 — карбид кальция и т. д. Если менее отрицательный элемент может находиться в различных состояниях окисленности, то в скобках римскими цифрами указывается его степень окисленности: например, CO — оксид углерода(II), CO_2 — оксид углерода(IV), $FeCl_3$ — хлорид железа(III). Вместо степени окисленности менее электроотрицательного атома в названии бинарного соединения можно указывать

греческими числительными (моно, ди, три, тетра, пента, гекса) число атомов более электроотрицательного элемента, входящих в состав соединения: например, CO — монооксид углерода, CO_2 — диоксид углерода, FeCl_3 — трихлорид железа, SF_6 — гексафторид серы.

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

Среди многоэлементных соединений важную группу образуют *гидроксиды*, т. е. вещества, в состав которых входят гидроксильные группы OH и которые можно рассматривать как соединения оксидов с водой. К ним относятся как основания (основные гидроксиды) — NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др., так и кислоты (кислотные гидроксиды) — HNO_3 , H_2SO_4 и др., а также вещества, способные проявлять как кислотные, так и основные свойства (амфотерные гидроксиды). Названия гидроксидов, проявляющих свойства кислот, образуются по правилам, установленным для кислот (см. ниже). Названия основных гидроксидов образуются из слова «гидроксид» и названия элемента в родительном падеже, после которого, в случае необходимости, римскими цифрами в скобках указывается степень окисленности элемента. Например, LiOH — гидроксид лития, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — гидроксид железа (II).

По функциональным признакам неорганические соединения подразделяются на классы в зависимости от характерных функций, выполняемых ими в химических реакциях. Так, оксиды подразделяются на *несолеобразующие* (безразличные) и *солеобразующие*. Последние, в свою очередь, делятся на основные, кислотные и амфотерные.

Основными называются оксиды, которые образуют соли при взаимодействии с кислотами или кислотными оксидами. Основным оксидам отвечают основания. Например, оксиду кальция CaO отвечает основание гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$; оксиду кадмия CdO — гидроксид кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Кислотными называются оксиды, которые образуют соли при взаимодействии с основаниями или с основными оксидами. Присоединяя прямо или косвенно воду, кислотные оксиды образуют кислоты, например, ди-

оксид кремния SiO_2 — кремниевую кислоту H_2SiO_3 , оксид азота(V) N_2O_5 — азотную кислоту HNO_3 .

Кислотные оксиды могут быть получены путем отнятия воды от соответствующих кислот, поэтому их называют также ангидридами кислот.

Амфотерными называются оксиды, которые образуют соли при взаимодействии как с кислотами, так и с основаниями. К амфотерным оксидам относятся, например, ZnO , Al_2O_3 , SnO , SnO_2 , PbO , Cr_2O_3 .

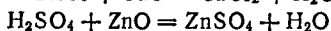
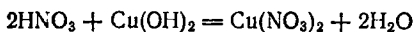
Несолеобразующие оксиды не взаимодействуют ни с кислотами, ни с основаниями. К ним относятся оксид азота(I) N_2O , оксид азота(II) NO и др.

Существуют соединения элементов с кислородом, которые по составу относятся к классу оксидов, но по своему строению и свойствам принадлежат к классу солей. Это так называемые пероксиды, или перекиси.

Пероксидами называются соли пероксида водорода H_2O_2 , например, Na_2O_2 , CaO_2 . Характерной особенностью строения этих соединений является наличие в их структуре двух связанных между собой атомов кислорода («кислородный мостик»): $-\text{O}-\text{O}-$.

Важный класс неорганических соединений, выделяемый по функциональным признакам, составляют *кислоты*. С позиций теории электролитической диссоциации к кислотам относятся вещества, способные диссоциировать в растворе с образованием ионов водорода. С точки зрения протолитической (протонной) теории кислот и оснований кислотами называются вещества, которые могут быть донорами протонов, т. е. способны отдавать ион водорода.

Характерным свойством кислот является их способность взаимодействовать с основаниями, основными и амфотерными оксидами с образованием солей, например:



По наличию кислорода в своем составе кислоты делятся на *кислородсодержащие* (например, H_2SO_4 , HNO_3) и *бескислородные* (например, HBr , H_2S). По числу содержащихся в молекуле кислоты атомов водорода, способных замещаться атомами металла, различают кислоты одноосновные (например, хлороводо-

род HCl , азотистая кислота HNO_2), двухосновные (сернистая H_2SO_3 , угольная H_2CO_3), трехосновные (ортофосфорная H_3PO_4) и т. д.

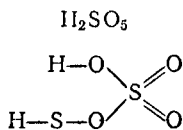
Названия кислот производят от элемента, образующего кислоту. В случае бескислородных кислот к названию элемента (или группы элементов, например, CN — циан), образующего кислоту, добавляют суффикс «о» и слово «водород»: HF — фтороводород, H_2S — сероводород, HCN — циановодород.

Названия кислородсодержащих кислот зависят от степени окисленности кислотообразующего элемента. Максимальной степени окисленности элемента соответствует суффикс «...н(ая)» или «...ов(ая)» например, HNO_3 — азотная кислота, HClO_4 — хлорная кислота, H_2CrO_4 — хромовая кислота). По мере понижения степени окисленности суффиксы изменяются в следующей последовательности: «...оват(ая)», «...ист(ая)», «...оватист(ая)»; например, HClO_3 — хлорноватая, HClO_2 — хлористая, HOCl — хлорноватистая кислоты. Если элемент образует кислоты только в двух степенях окисленности, то для названия кислоты, соответствующей низшей степени окисленности элемента, используется суффикс «...ист(ая)»; например, HNO_2 — азотистая кислота.

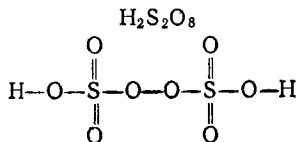
Если элемент, находясь в одной и той же степени окисленности, образует несколько кислот, содержащих по одному атому данного элемента в молекуле (например, HPO_3 и H_3PO_4), то название кислоты, содержащей наименьшее число атомов кислорода, снабжается приставкой «мета», а название кислоты с наибольшим числом атомов кислорода — приставкой «орто» (HPO_3 — метафосфорная кислота, H_3PO_4 — ортофосфорная кислота).

Если молекула кислоты содержит два атома кислотообразующего элемента, то перед ее названием помещается числительная приставка «дву», например: $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — дивосфорная кислота, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ — двусерная кислота.

Кислоты, содержащие в своем составе группировку атомов $-\text{O}-\text{O}-$, можно рассматривать как производные пероксида водорода. Их называют *пероксокислотами* (или *надкислотами*). В случае необходимости после приставки «пероксо» в названии кислоты помещают числительную приставку, указывающую число атомов кислотообразующего элемента, входящих в состав молекулы, например:



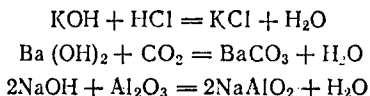
пероксосерная
кислота



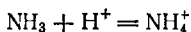
пероксодвусерная
кислота

Еще один важный класс неорганических соединений, характеризующийся общими свойствами, образуют *основания*. Согласно теории электролитической диссоциации к ним относятся вещества, способные диссоциировать в растворе с образованием гидроксид-ионов, т. е. основные гидроксиды.

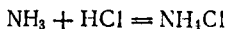
Характерным свойством оснований является их способность взаимодействовать с кислотами, кислотными или амфотерными оксидами с образованием солей, например:



С точки зрения протолитической (протонной) теории основаниями считают вещества, которые могут быть акцепторами протонов, т. е. способны присоединять ион водорода. С этих позиций к основаниям следует относить не только основные гидроксиды, но и некоторые другие вещества, например аммиак, молекула которого может присоединять протон, образуя ион аммония:

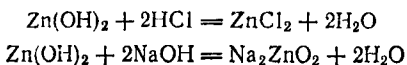


Действительно, аммиак, подобно основным гидроксидам, способен реагировать с кислотами с образованием солей:



В зависимости от числа протонов, которые могут присоединяться к основанию, различают основания однокислотные (например, LiOH , KOH , NH_3), двухкислотные $[\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{Fe}(\text{OH})_2]$ и т. д.

Амфотерные гидроксиды способны диссоциировать в водных растворах как по типу кислот (с образованием катионов водорода), так и по типу оснований (с образованием гидроксильных анионов); они могут быть и донорами, и акцепторами протонов. Поэтому амфотерные гидроксиды образуют соли при взаимодействии как с кислотами, так и с основаниями. При взаимодействии с кислотами амфотерные гидроксиды проявляют свойства оснований, а при взаимодействии с основаниями — свойства кислот:

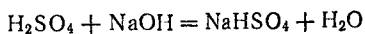


К амфотерным гидроксидам относятся, например, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

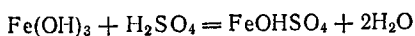
Соли можно рассматривать как продукты полного или частичного замещения атомов водорода в молекуле кислоты атомами металла или как продукты полного или частичного замещения гидроксогрупп в молекуле основного гидроксида кислотными остатками. При полном замещении атомов водорода в молекуле кислоты образуются *средние (нормальные) соли*, при неполном — *кислые соли (гидросоли)*. Кислые соли образуются многоосновными кислотами.

При частичном замещении гидроксогрупп в молекуле основного гидроксида кислотными остатками образуются *основные соли (гидроксосоли)*. Основные соли могут быть образованы только многокислотными гидроксидами.

Кислые соли получают при взаимодействии кислот с основаниями в тех случаях, когда количество взятого основания недостаточно для образования средней соли, например:



Основные соли образуются в тех случаях, когда взятого количества кислоты недостаточно для образования средней соли, например:



Названия солей составляют из названия аниона кислоты в именительном падеже и названия катиона в родительном падеже (хлорид натрия, сульфат меди и т. п.). При этом название аниона производят от корня латинского наименования кислотообразующего элемента. Степень окисленности металла, образующего катyon, указывают, если необходимо, римскими цифрами в скобках.

В случае бескислородных кислот анион получает окончание «ид». Например, соли NaBr , FeS , KCN соответственно называются бромид натрия, сульфид железа (II), цианид калия.

Названия анионов кислородсодержащих кислот получают окончания и приставки в соответствии со степенью окисленности кислотообразующего элемента. Высшей степени окисленности («...ная» или «...овая» кислота) отвечает окончание «ат»; так, соли серной кислоты называются сульфатами, хромовой — хромата-

ми и т. д. Более низкой степени окисленности («..истая» кислота) соответствует окончание «ит»; например, соли сернистой кислоты — сульфиты, азотистой — нитриты и т. д. Если существует кислота с еще более низкой степенью окисленности кислотообразующего элемента «...оватистая» кислота), ее анион получает приставку «гипо» и окончание «ит»; так соли хлорноватистой кислоты HOCl называют гипохлоритами.

Если молекула кислоты содержит два атома кислотообразующего элемента, то к названию аниона добавляют числительную приставку «ди». Например, соли двусерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ называются дисульфатами, соли дифосфорной кислоты $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — дифосфатами.

Названия анионов пероксикислот образуют, добавляя приставку «пероксо». Так соли пероксосульфата H_2SO_5 называются пероксосульфатами, соли пероксодвусерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — пероксодисульфатами.

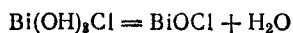
Соли некоторых кислот в соответствии с исторически сложившейся традицией сохранили названия, отличающиеся от систематических. Так, соли марганцевой (HMnO_4), хлорной (HClO_4), иодной (HIO_4) кислот называют соответственно перманганатами, перхлоратами и периодатами. В связи с этим соли марганцовистой (H_2MnO_4), хлорноватой (HClO_3) и иодноватой (HIO_3) кислот носят названия манганатов, хлоратов и иодатов.

Названия важнейших кислот и их солей приведены в приложении (табл. 4).

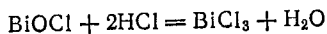
Названия кислых солей образуют так же, как и средних, но при этом добавляют приставку «гидро», указывающую на наличие незамещенных атомов водорода, число которых обозначают греческими числительными (ди, три и т. д.). Например, $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ — гидрокарбонат бария, NaH_2AsO_4 — дигидроортоарсенат натрия, LiHS — гидросульфид лития.

Названия основных солей тоже образуют подобно названиям средних солей, но при этом добавляют приставку «гидроксо», указывающую на наличие незамещенных гидроксогрупп. Так, FeOHCl — хлорид гидроксожелеза(II), $(\text{NiOH})_2\text{SO}_4$ — сульфат гидроксоникеля(II), $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ — нитрат дигидроксоалюминия.

В некоторых случаях образование основной соли сопровождается отщеплением воды, например:



Образующиеся при этом соли (*оксосоли*) не содержат гидроксо-групп, но сохраняют свойства основных солей, в частности, способность взаимодействовать с кислотами с образованием средних солей:



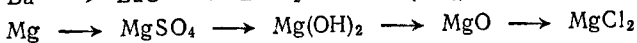
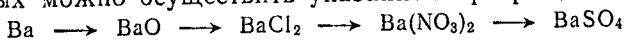
Названия кислородсодержащих катионов, входящих в состав оксосолей (BiO^+ , SbO^+ , UO_2^{2+} и т. п.), образуют от корня латинского названия металла с добавлением окончания «ил»: BiO^+ — висмутил, SbO^+ — стибил (антимонил), UO_2^{2+} — уранил. В соответствии с этим BiOCl называется хлорид висмута, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ — нитрат уранила и т. д.

Задачи

140. Написать формулы ангидридов указанных кислот: H_2SO_4 ; H_3BO_3 ; $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$; HOCl ; HMnO_4 .

141. Написать формулы оксидов, соответствующих указанным гидроксидам: H_2SiO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, H_3AsO_4 , H_2WO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

142. Составить уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить указанные превращения:



143. Написать уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



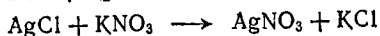
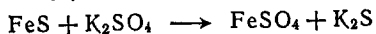
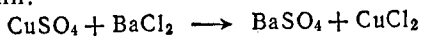
144. Какие из указанных газов выступают в химическое взаимодействие с раствором щелочи: HCl , H_2S , NO_2 , N_2 , Cl_2 , CH_4 , SO_2 , NH_3 ? Написать уравнения соответствующих реакций.

145. Какие соли можно получить, имея в своем распоряжении CuSO_4 , AgNO_3 , K_3PO_4 , BaCl_2 ? Написать уравнения реакций и назвать полученные соли.

146. Назвать следующие соединения: K_2O_2 , MnO_2 , BaO_2 , MnO , CrO_3 , V_2O_5 .

147. Как доказать амфотерный характер ZnO , Al_2O_3 , $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$?

148. Можно ли осуществить в растворах указанные ниже реакции:



Дать мотивированный ответ.

149. Можно ли получить раствор, содержащий одновременно: а) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и HCl ; б) CaCl_2 и Na_2CO_3 ; в) NaCl и AgNO_3 ; г) KCl и NaNO_3 . Указать, какие комбинации невозможны и почему.

150. Какие из перечисленных кислот образуют кислые соли: HI , H_2Se , H_2SeO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, CH_3COOH ?

151. Какие кислоты могут быть получены непосредственным взаимодействием с водой оксидов: P_2O_5 , CO_2 , N_2O_5 , NO_2 , SO_2 ?

152. С какими из перечисленных ниже веществ будет реагировать соляная кислота: N_2O_5 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, CaO , AgNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 ? Составить уравнения реакций.

153. Какие из указанных веществ реагируют с гидроксидом натрия: HNO_3 , CaO , CO_2 , CuSO_4 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, P_2O_5 ? Составить уравнения реакций.

154. Написать уравнения реакций, свидетельствующих об основных свойствах FeO , Cs_2O , HgO , Bi_2O_3 .

155. Написать уравнения реакций, доказывающих кислотный характер SeO_2 , SO_3 , Mn_2O_7 , P_2O_5 , CrO_3 .

156. Составить уравнения реакций получения хлорида магния: а) действием кислоты на металл; б) действием кислоты на основание; в) действием соли на соль.

157. Составить уравнения реакций между кислотами и основаниями, приводящих к образованию солей: NaNO_3 , NaHSO_4 , Na_2HPO_4 , K_2S , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

158. Какие вещества могут быть получены при взаимодействии кислоты с солью? Кислоты с основанием? Соли с солью? Привести примеры реакций.

159. Составить формулы нормальных и кислых солей калия и кальция, образованных: а) угольной кислотой; б) мышьяковистой кислотой.

160. Назвать соли: SbONO_3 , $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_2\text{CrO}_4$, $(\text{AlOH})\text{SO}_4$, $\text{Cd}(\text{HS})_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

161. При взаимодействии каких веществ можно получить дигидроортоантимонат натрия, метакромит натрия, гидроортоарсенат калия, сульфат гидроксоалюминия? Составить уравнения реакций.

162. Написать уравнения реакций образования $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в результате взаимодействия: а) основного и кислотного оксидов; б) основания и кислотного оксида; в) основного оксида и кислоты; г) основания и кислоты.

163. Написать уравнения реакций, с помощью которых можно получить в лаборатории следующие вещества: а) хлороводород; б) сульфид свинца; в) сульфат бария; г) ортофосфат серебра; д) гидроксид железа(III); е) нитрат меди(II).

164. Назвать соли: а) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; б) NaH_2SbO_4 ; в) $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$; г) $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$; д) CaCrO_4 ; е) K_3AsO_4 ; ж) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; з) $\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2$; и) CrOHSO_4 ; к) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$; л) NaHS .

Вопросы для самоконтроля

165. Какие из указанных гидроксидов могут образовывать основные соли: а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; б) $\text{Ca}(\text{OH})_2$; в) LiOH ; г) $\text{Al}(\text{OH})_3$; д) KOH ?

166. Ангидридом какой кислоты является P_2O_5 ? а) фосфористой; б) двухфосфорной; в) ортофосфорной?

167. Ангидридом какой кислоты можно считать Cl_2O_7 : а) хлорной; б) хлорноватой; в) хлорноватистой?

168. Какие из приведенных соединений относятся к пероксидам: а) NO_2 ; б) K_2O_2 ; в) BaO_2 ; г) MnO_2 ?

169. В реакции нейтрализации гидроксида калия ортомышьяковой кислотой эквивалентная масса последней оказалась равной 142 г/моль. Какая соль при этом образовалась: а) ортоарсенат калия; б) гидроортоарсенат калия; в) дигидроортоарсенат калия?

170. Какая формула соответствует марганцовистой кислоте: а) HMnO_4 ; б) H_4MnO_4 ; в) H_2MnO_4 ?

171. Какая из формул соответствует хлорату бария: а) BaCl_2 ; б) $\text{Ba}(\text{OCl})_2$; в) $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$; г) $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$?

172. Какое название соответствует соли $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$: а) гидрокарбонат меди; б) карбонат гидроксомеди(II); в) карбонат дигидроксомеди(II)?

173. Какая соль образуется при взаимодействии 1 моля гидроксида цинка и 2 молей ортофосфорной кислоты: а) ортофосфат цинка; б) дигидроортофосфат цинка; в) ортофосфат гидроксоцинка; г) гидроортофосфат цинка?

174. Какое взаимодействие приведет к получению нормальной соли из хлорида гидроксомagnesия: а) $\text{MgOHCl} + \text{NaOH}$; б) $\text{MgOHClO}_3 + \text{NaOH}$; в) $\text{MgOHClO}_3 + \text{HCl}$; г) $\text{MgOHCl} + \text{HCl}$?

Глава III

СТРОЕНИЕ АТОМА. РАДИОАКТИВНОСТЬ

1. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АТОМОВ. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ СТРОЕНИЯ ИХ АТОМОВ

При решении вопросов, связанных с электронной структурой атомов, следует исходить из того, что любое устойчивое состояние электрона в атоме характеризуется определенными значениями квантовых чисел n , l , m и s . Состояние электрона в атоме, отвечающее определенным значениям квантовых чисел n , l и m , называется *атомной электронной орбиталью*.

Каждая атомная орбиталь (АО) характеризуется определенным распределением в пространстве волновой функции ψ , квадрат которой определяет вероятность обнаружения электрона в соответствующей области пространства. Атомные орбитали, которым отвечают значения l , равные 0, 1, 2 и 3, называются соответственно s -, p -, d - и f -орбиталями. В графических схемах электронного строения атомов каждая орбиталь обозначается символом $\square$.

Согласно принципу Паули, в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковым набором квантовых чисел. Из этого следует, что каждая атомная орбиталь может быть занята не более чем двумя электронами, причем их спиновые квантовые числа должны быть различными, что символически обозначают так: $\uparrow\downarrow$.

Устойчивому (невозбужденному) состоянию многоэлектронного атома отвечает такое распределение электронов по АО, при котором энергия атома минимальна. Поэтому АО заполняются в порядке последовательного возрастания их энергий (при этом не должен нарушаться принцип Паули!). Порядок заполнения электронами АО определяется правилами Клечковского, которые учитывают зависимость энергии орбитали от значений как главного (n), так и орбитального (l) квантовых чисел. Согласно этим правилам, АО заполняются электронами в порядке

последовательного увеличения суммы $n+l$ (1-е правило Клечковского), а при одинаковых значениях этой суммы — в порядке последовательного возрастания главного квантового числа n (2-е правило Клечковского).

Пример 1. Какой подуровень заполняется в атоме электронами после заполнения подуровня $4p$?

Решение. Подуровню $4p$ отвечает сумма $n+l$, равная $4+1=5$. Такой же суммой $n+l$ характеризуются подуровни $3d$ ($3+2=5$) и $5s$ ($5+0=5$). Однако состоянию $3d$ отвечает меньшее значение n ($n=3$), чем состоянию $4p$; поэтому подуровень $3d$ будет заполняться раньше, чем подуровень $4p$. Следовательно, после заполнения подуровня $4p$ будет заполняться подуровень $5s$, которому отвечает на единицу большее значение n ($n=5$).

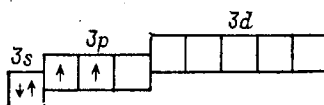
Пример 2. Какой подуровень будет заполняться вслед за подуровнем $4s$?

Решение. Подуровню $4s$ соответствует сумма $n+l=4+0=4$. Такой же суммой $n+l$ характеризуется подуровень $3p$, но заполнение этого подуровня предшествует заполнению подуровня $4s$, так как последнему отвечает большее значение главного квантового числа. Следовательно, после подуровня $4s$ будет заполняться подуровень с суммой $n+l=5$, причем из всех возможных комбинаций $n+l$, соответствующих этой сумме ($n=3, l=2$; $n=4, l=1$; $n=5, l=0$), первой будет реализоваться комбинация с наименьшим значением главного квантового числа, т. е. вслед за подуровнем $4s$ будет заполняться подуровень $3d$.

Размещение электронов по АО в пределах одного энергетического подуровня определяется правилом Хунда, согласно которому минимальной энергии атома соответствует такое распределение электронов по АО данного подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атома максимально; при любом другом размещении электронов атом будет находиться в возбужденном состоянии, т. е. будет характеризоваться более высокой энергией.

Пример 3. Составить электронную формулу атома кремния и графическую схему заполнения электронами валентных орбиталей этого атома в нормальном и в возбужденном состояниях.

Решение. Составляем электронную формулу атома кремния. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Валентными орбиталями в этом атоме являются орбитали внешнего (третьего) электронного слоя, т. е. $3s$ -, $3p$ - и незаполненные $3d$ -орбитали. Графическая схема заполнения электронами этих орбиталей имеет следующий вид:

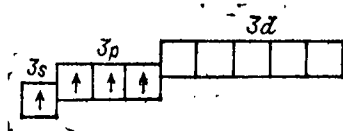


Размещение электронов на $3p$ -подуровне показано здесь в соответствии с правилом Хунда: суммарный спин атома имеет при этом максимальное значение (1). Другие возможные размещения электронов на $3p$ -подуровне, например



отвечают нужному значению суммарного спина атома и, следовательно, соответствуют возбужденному состоянию атома.

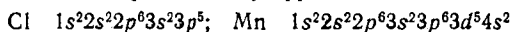
При затрате некоторой энергии один из $3s$ -электронов атома кремния может быть переведен на вакантную $3p$ -орбиталь; при этом энергия атома возрастает, так что возникающая электронная конфигурация ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$) также соответствует одному из возможных возбужденных состояний кремния:



Электронными аналогами называются элементы, у которых валентные электроны расположены на орбиталях, описываемых общей для всех элементов формулой. В периодической системе элементов электронные аналоги входят в состав одной подгруппы.

Пример 4. На каком основании хлор и марганец помещают в одной группе периодической системы элементов? Почему их помещают в разных подгруппах?

Решение. Электронные конфигурации атомов:



Валентные электроны хлора — $3s^2 3p^5$, а марганца — $3d^5 4s^2$; таким образом, эти элементы не являются электронными аналогами и не должны размещаться в одной и той же подгруппе. Но на валентных орбиталях атомов этих элементов находится одинаковое число электронов — 7. На этом основании оба элемента помещают в одну и ту же седьмую группу периодической системы, но в разные подгруппы.

Энергией ионизации называют энергию, которую нужно затратить для отрыва электрона от атома с превращением последнего в положительно заряженный ион. Энергию ионизации обычно выражают в электрон-вольтах (эВ)*.

Энергию ионизации можно определять, бомбардируя атомы электронами, ускоренными в электрическом поле. Наименьшую разность потенциалов, при которой скорость электрона становится достаточной для ионизации

* 1 эВ соответствует энергии ионизации 96,48 кДж/моль.

атомов, называют *потенциалом ионизации* атомов данного элемента. Потенциал ионизации (I), выраженный в вольтах (В), численно равен энергии ионизации (E), выраженной в электронвольтах.

При затрате достаточной энергии можно удалить из атома два, три и более электрона. Первый потенциал ионизации соответствует энергии отрыва первого электрона, второй — энергии отрыва второго электрона и т. д.

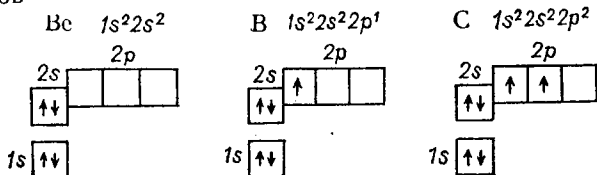
По мере последовательного отрыва электронов от атома положительный заряд образующегося иона возрастает. Поэтому для удаления каждого последующего электрона требуется большая затрата энергии, так что последовательные потенциалы ионизации атома ($I_1, I_2, I_3, \dots$) возрастают. Это видно на примере атомов бериллия, бора и углерода:

	Be	B	C
I_1	9,3	8,3	11,3
I_2	18,2	25,2	24,4
I_3	253,9	37,9	47,9

Особенно резко возрастает потенциал ионизации при отрыве электрона с главным квантовым числом меньшим, чем у предыдущего электрона. Так, в случае Be ($1s^2 2s^2$) разность между I_1 и I_2 много меньше, чем между I_2 и I_3 . Это связано с большей затратой энергии на удаление третьего электрона, находящегося, в отличие от двух предыдущих, на более близком от ядра расстоянии.

При прочих равных условиях потенциал ионизации тем больше, чем больше заряд ядра и меньше радиус атома или иона. С этой точки зрения в периоде с ростом заряда ядра должна наблюдаться тенденция к возрастанию потенциала ионизации (при удалении электрона с одним и тем же главным квантовым числом). Действительно, значения I_1 и I_2 для Be меньше, чем соответствующие значения для C.

Но, кроме того, потенциал ионизации зависит и от электронной конфигурации атома или иона. В частности, полностью или наполовину заполненные подуровни обладают повышенной устойчивостью. Из сравнения электронных конфигураций рассматриваемых атомов



следует, что наиболее устойчива электронная конфигурация атома Be (полностью заполненный $2s$ -подуровень); поэтому на его ионизацию затрачивается повышенная энергия. У бора, несмотря на возрастание заряда ядра, отрыв $2p$ -электрона требует меньшей затраты энергии, чем отрыв $2s$ -электрона от атома бериллия.

Задачи

175. Сколько значений магнитного квантового числа возможно для электронов энергетического подуровня, орбитальное квантовое число которого $l = 2$? $l = 3$?

176. Какое максимальное число электронов может содержать атом в электронном слое с главным квантовым числом $n = 4$?

177. Определить по правилу Клечковского последовательность заполнения электронных орбиталей, характеризующихся суммой $n + l$: а) 5; б) 6; в) 7.

178. Указать порядковый номер элемента, у которого: а) заканчивается заполнение электронами орбиталей $4d$; б) начинается заполнение подуровня $4p$.

179. Какой подуровень заполняется в атомах после подуровня $5s$?

180. У какого элемента начинает заполняться подуровень $4f$? У какого элемента завершается заполнение этого подуровня?

181. Какой подуровень заполняется в атомах после заполнения подуровня $5p$? После заполнения подуровня $5d$?

182. Записать электронные формулы атомов элементов с зарядом ядра: а) 8; б) 13; в) 18; г) 23; д) 53; е) 63; ж) 83. Составить графические схемы заполнения электронами валентных орбиталей этих атомов.

183. Среди приведенных ниже электронных конфигураций указать невозможные и объяснить причину невозможности их реализации: а) $1p^3$; б) $3p^6$; в) $3s^2$; г) $2s^2$; д) $2d^5$; е) $5d^2$; ж) $3f^{12}$; з) $2p^4$; и) $3p^7$.

184. Сколько вакантных $3d$ -орбиталей имеют возбужденные атомы: а) Cl; б) V; в) Mn?

185. Сколько неспаренных электронов содержат невозбужденные атомы: а) В; б) S; в) As; г) Cr; д) Hg; е) Eu?

186. Составить электронно-графические схемы ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Чем можно объяснить особую устойчивость электронной конфигурации иона Fe^{3+} ?

187. Указать особенности электронных конфигураций атомов меди и хрома. Сколько $4s$ -электронов содержат невозбужденные атомы этих элементов?

188. Структура валентного электронного слоя атома элемента выражается формулой: а) $5s^25p^4$; б) $3d^54s^1$. Определить порядковый номер и название элемента.

189. Электронная структура атома описывается формулой $1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$. Какой это элемент?

190. Написать электронные формулы ионов: а) Sn^{2+} ; б) Sn^{4+} ; в) Mn^{2+} ; г) Cu^{2+} ; д) Cr^{3+} ; е) S^{2-} .

191. У элементов каких периодов электроны внешнего слоя характеризуются значением $n + l = 5$?

192. Перечислить электронные аналоги среди элементов VI группы периодической системы элементов. Написать в общем виде электронные формулы валентных электронных подуровней атомов этих элементов.

193. На каком основании хром и сера, фосфор и ванадий расположены в одной группе периодической системы? Почему их помещают в разных подгруппах?

194. Почему медь имеет меньший атомный объем, чем калий, расположенный в той же группе и том же периоде?

195. Для атома углерода значения последовательных потенциалов ионизации составляют (в В): $I_1 = 11,3$, $I_2 = 24,4$, $I_3 = 47,9$, $I_4 = 64$, $I_5 = 392$. Объяснить: а) ход изменения потенциалов ионизации; б) чем вызван резкий скачок при переходе от I_4 к I_5 .

196. Энергии ионизации атомов благородных газов составляют (в эВ): He — 24,6; Ne — 21,6; Ar — 15,8; Kr — 14,0; Xe — 12,1; Rn — 10,8. Объяснить ход изменения энергии ионизации в этой подгруппе.

197. Значения первых потенциалов ионизации элементов I группы периодической системы элементов соответственно равны (в В): Li — 5,4; Cs — 3,9; Cu — 7,7; Ag — 9,2. Указать: а) у элементов какой подгруппы I группы металлические свойства выражены более резко; б) чем объяснить различный ход изменения значений потенциалов ионизации в подгруппах.

198. Одинакова ли энергия ионизации атома цезия и атома лития, у которого валентный электрон пред-

варительно возбужден на $6s$ -подуровень? Ответ обосновать.

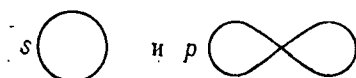
199. Как изменяется с ростом порядкового номера значение первого потенциала ионизации у элементов второго периода? Чем объяснить, что первый потенциал ионизации атома Be больше, чем атомов Li и B?

200. Объяснить ход изменения энергии ионизации (в эВ) в ряду $Mg - Al - Si$:

	Mg	Al	Si
I_1	7,6	6,0	8,2
I_2	15,0	18,8	16,3
I_3	80,1	28,4	33,5

Вопросы для самоконтроля

201. Каков физический смысл обычно изображаемых атомных орбиталей:



а) поверхность равной электронной плотности, внутри которой заключена произвольная часть электронного облака; б) траектория движения электрона; в) поверхность, внутри которой заключено электронное облако; г) поверхность равной электронной плотности, внутри которой заключена определенная часть электронного облака?

202. Как зависит энергия электрона в многоэлектронном атоме от орбитального квантового числа при постоянном значении главного квантового числа: а) увеличивается с ростом l ; б) уменьшается с ростом l ; в) остается неизменной? $\curvearrowright$

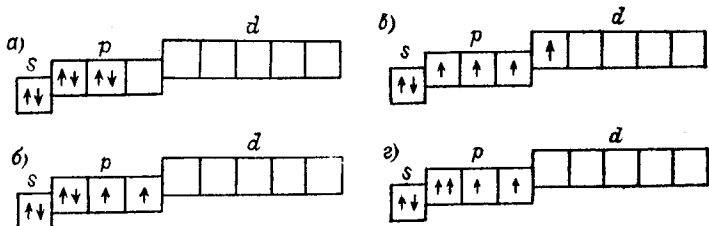
Потому что: 1) размеры электронного облака определяются только значением главного квантового числа (n); 2) при одном и том же n электроны с большим значением l сильнее экранируются внутренними электронами; 3) с увеличением l степень вырождения подуровня растет.

203. Как изменяются значения первых потенциалов ионизации в ряду элементов Li, Be, B, C, N, O, F, Ne: а) увеличиваются; б) уменьшаются; в) изменяются нерегулярно, но имеют тенденцию к возрастанию?

204. У какого из атомов первый потенциал ионизации выше — у бериллия или у бора: а) у Ве; б) у В?

Потому что: 1) при переходе от Ве к В возрастает заряд ядра; 2) электронные конфигурации с полностью заполненным подуровнем обладают повышенной устойчивостью; 3) при переходе от Ве к В уменьшается размер атома.

205. Какая из приведенных электронных конфигураций нормального состояния атома является правильной:



Потому что: 1) в случаях... нарушено правило Хунда; 2) в случаях... нарушен принцип Паули; 3) в случаях... энергия атома не минимальна.

2. СТРОЕНИЕ АТОМНЫХ ЯДЕР.

РАДИОАКТИВНОСТЬ. ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

Приводимые в этом разделе химические символы обозначают не атомы элементов, а их ядра. Нижний индекс указывает заряд ядра, численно совпадающий с номером элемента в периодической системе элементов, верхний — массовое число A , представляющее собой сумму $Z + N$, где Z — число протонов (p) в ядре, определяющее заряд ядра, а N — число нейтронов (n) в ядре. Ядра всех атомов данного элемента имеют одинаковый заряд, т. е. содержат одно и то же число протонов; число нейтронов может быть различным.

Атомы, обладающие одинаковым зарядом ядра, но разными массовыми числами, называются *изотопами* (например, $^{35}_{17}\text{Cl}$ и $^{37}_{17}\text{Cl}$).

Атомы, имеющие одинаковые массовые числа, но разное число протонов в ядре, называются *изобарами* (например, $^{40}_{19}\text{K}$ и $^{40}_{20}\text{Ca}$).

Пример 1. Символ изотопа элемента ${}_{92}^{238}\text{Э}$. Указать: а) название элемента; б) число нейтронов и протонов, содержащихся в ядре; в) число электронов, содержащихся в электронной оболочке атома.

Решение. Заряд ядра атома искомого элемента 92 численно совпадает с номером элемента в периодической системе. Элемент № 92 — уран, символ — U.

Число нейтронов в данном ядре $N = A - Z = 238 - 92 = 146$.

Число электронов в атоме равно заряду ядра; в данном случае число электронов равно 92.

Радиоактивностью называют самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа одного химического элемента в изотоп другого элемента, сопровождающееся испусканием элементарных частиц или ядер.

Периодом полураспада ($T_{1/2}$) называется время, за которое распадается половина исходного количества радиоактивного изотопа. В течение первого периода полураспада распадается $1/2$ часть от первоначального числа ядер изотопа N_0 и остается $1/2 N_0 = 2^{-1} N_0$ ядер. В течение второго периода распадается половина от $2^{-1} N_0$ и остается $1/2 \cdot 2^{-1} N_0 = 2^{-2} N_0$ ядер и т. д. В конце n -го периода полураспада остается $2^{-n} N_0$ ядер исходного изотопа. Аналогичное выражение справедливо для массы (m) нераспавшегося изотопа: $m = 2^{-n} m_0$, где m_0 — исходная масса изотопа.

Пример 2. Период полураспада некоторого радиоактивного изотопа равен 3 ч. Какая масса его останется нераспавшейся через 18 ч, если первоначальная масса изотопа составляла 200 г?

Решение. За время хранения радиоактивного изотопа прошло $18/3 = 6$ периодов полураспада. Отсюда масса нераспавшегося изотопа, оставшаяся после 18 ч хранения, равна:

$$m = 2^{-n} m_0 = 2^{-6} \cdot 200 = 200/64 = 3,125 \text{ г}$$

К основным видам радиоактивного распада относятся α -распад, β^- - и β^+ -распад, электронный захват и спонтанное деление. Часто эти виды радиоактивного распада сопровождаются испусканием γ -лучей, т. е. жесткого (с малой длиной волны) электромагнитного излучения.

α -Распад. α -Частица — ядро атома гелия ${}^4_2\text{He}$. При испускании α -частицы ядро теряет два протона и два нейтрона, следовательно, заряд ядра уменьшается на 2, а массовое число на 4. Дочернее ядро принадлежит элементу, смещенному в периодической системе на две клетки к началу системы по отношению к материнскому элементу: ${}^A_Z\text{Э} \rightarrow {}^A-4_{Z-2}\text{Э}' + {}^4_2\text{He}$.

β^- -Распад. β^- -Частица — электрон. β^- -Распаду предшествует процесс ${}_Z^A n \rightarrow {}_Z^A e^- + {}_Z^A p$, протекающий в ядре; таким образом, при испускании электрона заряд ядра увеличивается на единицу, а массовое число не изменяется. Дочернее ядро — изобар исходного — принадлежит элементу, смещенному на одну клетку к концу периодической системы от места материнского элемента: ${}_Z^A \Xi \rightarrow {}_Z^A e^- + {}_{Z+1}^A \Xi'$.

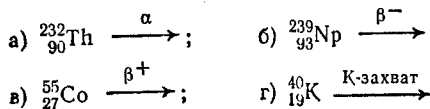
Позитронный распад. β^+ -Частица — позитрон (e^+) — обладает массой электрона и зарядом, равным заряду электрона, но противоположным по знаку. Позитронному распаду предшествует ядерный процесс: ${}_Z^A p \rightarrow {}_Z^A n + {}_Z^A e^+$. Число протонов в ядре при позитронном распаде уменьшается на единицу, а массовое число не изменяется. Образующееся ядро — изобар исходного ядра — принадлежит элементу, смещенному от материнского элемента на одну клетку к началу периодической системы: ${}_Z^A \Xi \rightarrow {}_Z^A e^+ + {}_{Z-1}^A \Xi'$.

Электронный захват. При захвате ядром электрона с ближайшего к ядру K -слоя в ядре уменьшается число протонов вследствие протекания процесса: ${}_Z^A p + {}_Z^A e^- = {}_Z^A n$.

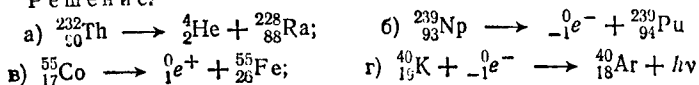
Заряд ядра уменьшается на единицу, а массовое число остается прежним. Дочернее ядро принадлежит элементу (изобару исходного элемента), смещенному по отношению к материнскому на одну клетку к началу периодической системы элементов: ${}_Z^A \Xi + {}_Z^A e^- \rightarrow {}_{Z-1}^A \Xi' + h\nu$.

При переходе периферийного электрона на освободившееся в K -слое место выделяется энергия в виде кванта рентгеновского излучения.

Пример 3. Закончить уравнения реакций радиоактивного распада:



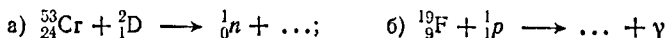
Решение:



Уравнения ядерных реакций (в том числе и реакций радиоактивного распада) должны удовлетворять пра-

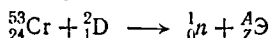
вину равенства сумм индексов: а) сумма массовых чисел частиц, вступающих в реакцию, равна сумме массовых чисел частиц — продуктов реакции; при этом массы электронов, позитронов, и фотонов не учитываются; б) суммы зарядов частиц, вступающих в реакцию, и частиц — продуктов реакции, равны между собой.

Пример 4. Закончить уравнения ядерных реакций:



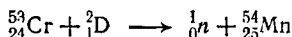
Решение.

а) Запишем уравнение реакции в виде:

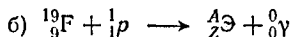
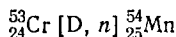


Для верхних индексов: $53 + 2 = 1 + A$, тогда $A = 54$. Для нижних индексов: $24 + 1 = 0 + Z$, отсюда $Z = 25$.

Образующееся ядро ${}_{25}^{54}\text{Mn}$ — изотоп марганца. Полная запись уравнения реакции:

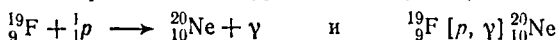


Краткая форма записи уравнения ядерной реакции составляется по схеме: исходное ядро [бомбардирующая частица, вылетающая частица] дочернее ядро:



Для верхних индексов: $19 + 1 = A + 0$; $A = 20$. Для нижних индексов: $9 + 1 = Z + 0$; $Z = 10$. Дочернее ядро ${}_{10}^{20}\text{Ne}$ — изотоп неона.

Полная и краткая запись уравнения ядерной реакции:



Задачи

206. Символ одного из изотопов элемента ${}_{24}^{52}\text{Cr}$. Указать: а) название элемента; б) число протонов и нейтронов в ядре; в) число электронов в электронной оболочке атома.

207. Ядро атома некоторого элемента содержит 16 нейтронов, а электронная оболочка этого атома — 15 электронов. Назвать элемент, изотопом которого является данный атом. Привести запись его символа с указанием заряда ядра и массового числа.

208. Массовое число атома некоторого элемента равно 181, в электронной оболочке атома содержится 73

электрона. Указать число протонов и нейтронов в ядре атома и название элемента.

209. В природных соединениях хлор находится в виде изотопов ^{35}Cl [75,5% (масс.)] и ^{37}Cl [24,5% (масс.)]. Вычислить среднюю атомную массу природного хлора.

210. Природный магний состоит из изотопов ^{24}Mg , ^{25}Mg и ^{26}Mg . Вычислить среднюю атомную массу природного магния, если содержание отдельных изотопов в атомных процентах соответственно равно 78,6, 10,1 и 11,3.

211. Природный галлий состоит из изотопов ^{71}Ga и ^{69}Ga . В каком количественном соотношении находятся между собой числа атомов этих изотопов, если средняя атомная масса галлия равна 69,72?

212. Найти массу изотопа ^{81}Sr ($T_{1/2} = 8,5$ ч), оставшуюся через 25,5 ч хранения, если первоначальная масса его составляла 200 мг.

213. Вычислить процент атомов изотопа ^{128}I ($T_{1/2} = 25$ мин), оставшихся нераспавшимися после его хранения в течение 2,5 ч.

214. Период полураспада β^- -радиоактивного изотопа ^{24}Na равен 14,8 ч. Написать уравнение реакции распада и вычислить, сколько граммов дочернего продукта образуется из 24 г ^{24}Na за 29,6 ч.

215. Закончить уравнения реакций радиоактивного распада: а) $^{238}_{92}\text{U} \xrightarrow{\alpha}$; б) $^{235}_{92}\text{U} \xrightarrow{\alpha}$; в) $^{239}_{94}\text{Pu} \xrightarrow{\alpha}$; г) $^{86}_{37}\text{Rb} \xrightarrow{\beta^-}$; д) $^{234}_{90}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-}$; е) $^{57}_{25}\text{Mn} \xrightarrow{\beta^-}$; ж) $^{18}_9\text{F} \xrightarrow{\beta^+}$; з) $^{11}_6\text{C} \xrightarrow{\beta^+}$; и) $^{45}_{22}\text{Ti} \xrightarrow{\beta^+}$. В каких случаях дочерний атом является изобаром материнского атома?

216. Какой тип радиоактивного распада наблюдается при следующих превращениях: а) $^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow ^{222}_{86}\text{Rn}$; б) $^{239}_{93}\text{Np} \rightarrow ^{239}_{94}\text{Pu}$; в) $^{152}_{62}\text{Sm} \rightarrow ^{148}_{60}\text{Nd}$; г) $^{111}_{46}\text{Pd} \rightarrow ^{111}_{47}\text{Ag}$?

217. Записать уравнения ядерных реакций: а) $^{61}_{28}\text{Ni} + ^1_1\text{H} \rightarrow ? \rightarrow ? + ^1_0n$; б) $^{10}_5\text{B} + ^1_0n \rightarrow ? + ^4_2\text{He}$; в) $^{27}_{13}\text{Al} + ^1_1\text{H} \rightarrow ? + ^4_2\text{He}$; г) $? + ^1_1\text{H} \rightarrow ^{83}_{35}\text{Br} \rightarrow ? + ^1_0n$.

218. Написать полные уравнения ядерных реакций: а) $^{70}_{30}\text{Zn} [p, n]?$; б) $^{51}_{23}\text{V} [\alpha, n]?$; в) $^{56}_{26}\text{Fe} [D, ?] ^{57}_{27}\text{Co}$; г) $[\alpha, D] ^{34}_{17}\text{Cl}$; д) $^{55}_{25}\text{Mn} [?, \alpha] ^{52}_{23}\text{V}$.

219. Как изменяются массовое число и заряд атома изотопа: а) при последовательном испускании α -части-

цы и двух β^- -частиц; б) при поглощении ядром двух протонов и испускании двух нейтронов; в) при поглощении одной α -частицы и выбрасывании двух дейтронов?

220. Сколько α - и β^- -частиц должно было потерять ядро ^{226}Ra для получения дочернего элемента с массовым числом 206, принадлежащего IV группе периодической системы элементов? Назвать этот элемент.

221. Ядро атома изотопа $^{238}_{92}\text{U}$ в результате радиоактивного распада превратилось в ядро $^{226}_{88}\text{Ra}$. Сколько α - и β^- -частиц испустило при этом исходное ядро?

Вопросы для самоконтроля

222. Изотоп ^{40}K превращается в изотоп ^{40}Ca . Какой тип радиоактивного распада при этом реализуется: а) α -распад; б) β^- -распад; в) β^+ -распад; г) захват электрона; д) спонтанное деление?

223. Какой тип радиоактивного распада приведет к образованию дочернего ядра, являющегося изобаром по отношению к исходному ядру: а) α -распад; б) β^- -распад; в) β^+ -распад; г) захват электрона; д) ни один из этих процессов?

224. Как изменятся массовое число и заряд атома при испускании одной α -частицы и двух β^- -частиц: а) заряд уменьшится на 2, а массовое число — на 4; б) заряд увеличится на 2, а массовое число уменьшится на 4; в) заряд не изменится, а массовое число уменьшится на 4; г) ни заряд, ни массовое число не изменятся?

225. Фотон жесткого γ -излучения выбивает из ядра $^{26}_{12}\text{Mg}$ протон. При этом образуется: а) ядро-изотоп $^{26}_{12}\text{Mg}$; б) ядро-изобар $^{26}_{12}\text{Mg}$; в) ядро-изотоп $^{23}_{11}\text{Na}$; г) ядро-изобар $^{23}_{11}\text{Na}$.

226. К какому радиоактивному семейству относится изотоп ^{207}Pb : а) ^{232}Th ; б) ^{237}Np ; в) ^{227}Ac ; г) ^{238}U ?

227. Может ли в природе находиться изотоп ^{222}Rn с $T_{1/2} = 3,2$ дня а) да; б) нет?

Потому что: 1) период полураспада этого изотопа много меньше времени существования Земли; 2) этот изотоп является членом радиоактивного семейства; 3) у радона есть более долгоживущие изотопы.

Глава IV

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

1. ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ.

СПОСОБЫ ОБРАЗОВАНИЯ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Описание химической связи в любой молекуле есть, по существу, описание распределения в ней электронной плотности. По характеру этого распределения химические связи традиционно подразделяют на ковалентные, ионные и металлические *.

Ковалентная связь — химическая связь между двумя атомами, осуществляемая общей для этих атомов парой электронов (H_2 , Cl_2 и т. п.).

Ионная связь — результат электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов, обладающих обособленными друг от друга электронными оболочками (Cs^+F^- , Na^+Cl^- и т. п.).

Чисто ионная связь представляет собой лишь предельный случай. В подавляющем большинстве молекул химические связи имеют характер, промежуточный между чисто ковалентными и чисто ионными связями. Это полярные ковалентные связи, которые осуществляются общей для двух атомов парой электронов, смещенной к ядру одного из атомов-партнеров. Если такое смещение невелико, то связь по своему характеру приближается к чисто ковалентной; чем это смещение больше, тем ближе связь к чисто ионной.

Для оценки способности атома данного элемента оттягивать к себе электроны, осуществляющие связь, пользуются значением *относительной электроотрицательности* (χ). Чем больше электроотрицательность атома, тем сильнее притягивает он обобществленные электроны. Иными словами, при образовании ковалентной связи между двумя атомами разных элементов общее электронное облако смещается к более электроотрицательному атому, и в тем большей степени, чем больше разность электроотрицательностей ($\Delta\chi$) взаимодействующих атомов. Поэтому с ростом $\Delta\chi$ степень ионности связи возрастает. Значения электроотрицательности атомов некоторых элементов по отношению к

* Металлическая связь реализуется в металлах. Подробнее этот вид связи рассмотрен при изучении металлов.

электроотрицательности фтора, принятой равной 4,0, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Относительная электроотрицательность атомов

Н 2,1						
Li 0,98	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,07	O 3,5	F 4,0
Na 0,93	Mg 1,2	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	C 3,0
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,1	Se 2,5	Br 2,8
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,5	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6

Пример 1. Вычислить разность относительных электроотрицательностей атомов для связей Н—О и О—Э в соединениях Э(ОН)₂, где Э—Mg, Ca или Sr, и определить: а) какая из связей Н—О или О—Э характеризуется в каждой молекуле большей степенью ионности; б) каков характер диссоциации этих молекул в водном растворе?

Решение. По данным табл. 1 вычисляем разность электроотрицательностей для связей О—Э: $\Delta\chi_{\text{Mg-O}} = 3,5 - 1,2 = 2,3$; $\Delta\chi_{\text{Ca-O}} = 3,5 - 1,04 = 2,46$; $\Delta\chi_{\text{Sr-O}} = 3,5 - 0,99 = 2,51$. Разность электроотрицательностей для связи О—Н составляет 1,4.

Таким образом: а) во всех рассмотренных молекулах связь Э—О более полярна, т. е. характеризуется большей степенью ионности; б) диссоциация на ионы в водных растворах будет осуществляться по наиболее ионной связи в соответствии со схемой: $\text{Э(ОН)}_2 = \text{Э}^{2+} + 2\text{ОН}^-$; следовательно, все рассматриваемые соединения будут диссоциировать по типу оснований.

Для квантово-механического описания ковалентной связи и строения молекул могут быть применены два подхода: метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей.

В основе *метода валентных связей* (ВС) лежат следующие положения:

1. Ковалентная химическая связь образуется двумя электронами, обладающими противоположно направленными спинами и принадлежащими двум атомам, между которыми осуществляется связь.

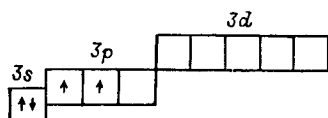
Такая общая электронная пара может образоваться как в результате спаривания двух неспаренных

электронов, принадлежащих разным атомам (обычный механизм образования связи), так и за счет пары электронов одного атома — донора — и вакантной орбитали второго атома — акцептора (донорно-акцепторный механизм образования связи).

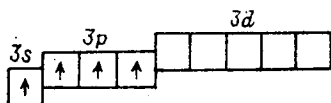
2. Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака. Поэтому ковалентная связь образуется в таком направлении, при котором это перекрывание максимально.

Пример 2. Объяснить механизм образования молекулы SiF_4 и иона SiF_6^{2-} . Может ли существовать ион CF_6^{2-} ?

Решение. Электронная конфигурация атома кремния $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^2$. Электронное строение его валентных орбиталей в невозбужденном состоянии может быть представлено следующей графической схемой:



При возбуждении атом кремния переходит в состояние $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$, а электронное строение его валентных орбиталей соответствует схеме:



Четыре неспаренных электрона возбужденного атома могут участвовать в образовании четырех ковалентных связей по обычному механизму с атомами фтора ($1s^2 2s^2 2p^5$), имеющими по одному неспаренному электрону, с образованием молекулы SiF_4 .

Для образования иона SiF_6^{2-} к молекуле SiF_4 должны присоединиться два иона F^- ($1s^2 2s^2 2p^6$), все валентные электроны которых спарены. Связь осуществляется по донорно-акцепторному механизму за счет пары электронов каждого из фторид-ионов и двух вакантных $3d$ -орбиталей атома кремния.

Углерод ($1s^2 2s^2 2p^2$) может образовать, подобно кремнию, соединение CF_4 , но при этом валентные возможности углерода будут исчерпаны (нет неспаренных электронов, неподеленных пар электронов и вакантных орбиталей на валентном уровне). Ион CF_6^{2-} образоваться не может.

Пример 3. Как изменяется прочность связи $\text{H}-\text{Э}$ в ряду $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{Se}-\text{H}_2\text{Te}$?

Решение. В указанном ряду размеры валентных электронных облаков элементов (O, S, Se, Te) возрастают, что приводит к уменьшению степени их перекрывания с электронным облаком атома во-

дорода и к возрастающему удалению области перекрывания от ядра атома соответствующего элемента. Это вызывает ослабление притяжения ядер взаимодействующих атомов к области перекрывания электронных облаков, т. е. ослабление связи. К этому же результату приводит возрастающее экранирование ядер рассматриваемых элементов в ряду $O-S-Se-Te$ вследствие увеличения числа промежуточных электронных слоев. Таким образом, при переходе от кислорода к теллуру прочность связи $H-E$ уменьшается.

Метод молекулярных орбиталей исходит из предположения, что состояние электронов в молекуле может быть описано как совокупность молекулярных электронных орбиталей (молекулярных электронных облаков), причем каждой молекулярной орбитали (МО) соответствует определенный набор молекулярных квантовых чисел. Как и в любой другой многоэлектронной системе, в молекуле сохраняется своя справедливость принципа Паули, так что на каждой МО могут находиться не более двух электронов, которые должны обладать противоположно направленными спинами. Действует также правило Хунда, согласно которому минимальной энергии молекулы соответствует такое распределение электронов по энергетически равноценным орбиталям, при котором абсолютное значение суммарного спина молекулы максимально. Если на МО имеются неспаренные электроны, молекула парамагнитна; если все электроны спарены — диамагнитна.

В частном случае молекулярное электронное облако может быть сосредоточено вблизи одного из атомных ядер, входящих в состав молекулы: такой атомный электрон практически принадлежит одному атому и не принимает участия в образовании связи. Подобные МО называют *несвязывающими*, по энергии они соответствуют АО изолированных атомов.

Если преобладающая часть электронного облака принадлежит двум или нескольким ядрам, это отвечает образованию двух- или многоцентровых связей соответственно. В подобных случаях молекулярная волновая функция может быть представлена в виде линейной комбинации атомных волновых функций взаимодействующих электронов (метод *линейной комбинации атомных орбиталей* — МО ЛКАО).

Если комбинируются две АО (например, $1s$ -АО двух атомов водорода), то образуются две МО, отличные по энергии от исходных АО; одна из них соответствует более низкой энергии электронов (*связывающая МО*),

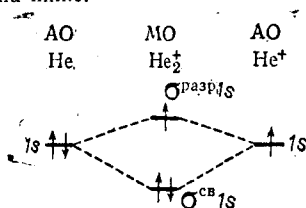
а вторая — более высокой энергии электронов (*разрыхляющая* МО) по сравнению с их энергией на АО.

В общем случае из n исходных АО образуется n МО. Химическая связь между атомами реализуется в том случае, когда число электронов на связывающих МО превышает число электронов на разрыхляющих МО. Под кратностью (порядком) связи в методе МО понимают полуразность числа связывающих и числа разрыхляющих электронов. Ординарная связь соответствует двум связывающим электронам, некомпенсированным разрыхляющими электронами.

Чем выше кратность связи, тем меньше длина связи и больше энергия разрыва связи.

Пример 4. Объяснить с позиций метода МО возможность существования молекулярного иона He_2^+ и невозможность существования молекулы He_2 .

Решение. В молекулярном ионе He_2^+ имеются три электрона. Энергетическая схема образования этого иона с учетом принципа Паули представлена ниже:



На связывающей орбитали размещены два электрона, а на разрыхляющей — один. Следовательно, кратность связи в этом ионе равна 0,5, и он должен быть энергетически устойчивым.

Напротив, молекула He_2 должна быть энергетически неустойчива, поскольку из четырех электронов, которые должны разместиться на МО, два займут связывающую МО, а два — разрыхляющую. Следовательно, образование молекулы He_2 не будет сопровождаться выделением энергии. Кратность связи в этом случае равна нулю — молекула не образуется.

Схема образования МО при участии $2p$ -орбиталей двух одинаковых атомов приведена на рис. 1. Как видно, из шести p -орбиталей образуются шесть МО: три связывающих и три разрыхляющих. При этом одна связывающая и одна разрыхляющая МО принадлежат к σ -типу: они образованы взаимодействием p -орбиталей, электронные облака которых ориентированы вдоль оси связи (к этому же типу относятся МО, образованные из s -АО). Две связывающие и две разрыхляющие МО

образованы взаимодействием p -орбиталей, электронные облака которых ориентированы перпендикулярно оси связи; эти орбитали принадлежат к π -типу.

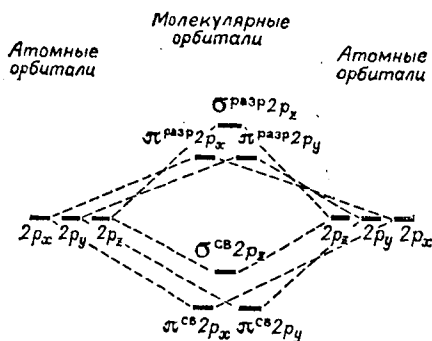


Рис. 1. Энергетическая схема образования МО при взаимодействии $2p$ -орбиталей двух одинаковых атомов.

Пример 5. Какая из молекул — B_2 или C_2 характеризуется более высокой энергией диссоциации на атомы? Сопоставить магнитные свойства этих молекул.

Решение. Составим энергетические схемы образования молекул B_2 и C_2 (рис. 2). Как видно, в молекуле B_2 разность между числом связывающих и числом разрыхляющих электронов равна двум,

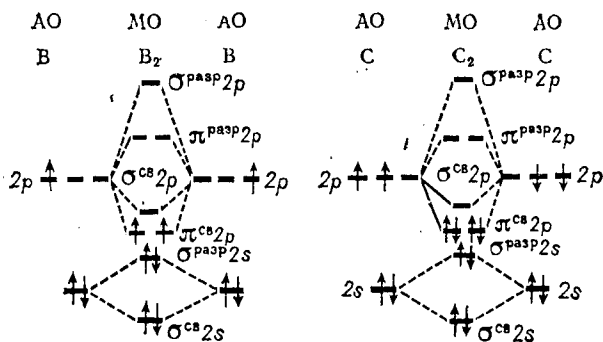


Рис. 2. Энергетическая схема образования молекул B_2 и C_2 .

а в молекуле C_2 — четырем; это отвечает кратности связи соответственно 1 и 2. Следовательно, молекула C_2 , характеризующаяся более высокой кратностью связи между атомами, должна быть более прочной. Этот вывод соответствует экспериментально установленным значениям энергии диссоциации на атомы молекул B_2 (276 кДж/моль) и C_2 (605 кДж/моль).

В молекуле B_2 два электрона расположены, согласно правилу Хунда, на двух $\pi^{св} 2p$ -орбиталях. Наличие двух неспаренных электронов сообщает этой молекуле парамагнитные свойства. В молекуле C_2 все электроны спарены, следовательно, эта молекула диамагнитна.

В гетероядерных (разноэлементных) двухатомных молекулах связывающие МО по энергии близки к орбиталям более электроотрицательного атома, разрыхляющие МО ближе к АО менее электроотрицательного атома.

Пример 6. Как распределяются электроны по МО в молекуле CN и в молекулярном ионе CN^- , образуемом по схеме: $C^- + N \rightarrow CN^-$. В какой из этих частиц длина связи наименьшая?

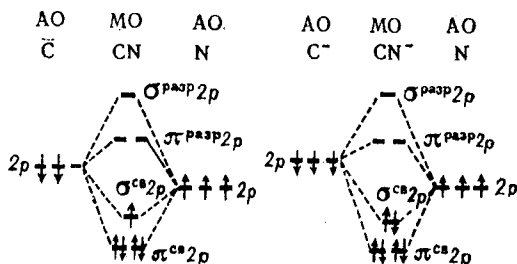


рис. 3. Энергетические схемы образования молекулы CN и молекулярного иона CN^- .

Решение. Составив энергетические схемы образования рассматриваемых частиц (рис. 3), заключаем, что кратность связи в CN и CN^- соответственно равна 2,5 и 3. Наименьшей длиной связи характеризуется ион CN^- , в котором кратность связи между атомами наибольшая.

Задачи

228. Энергия ионизации атомов фтора и хлора составляет соответственно 17,4 и 13,0 эВ, а энергия сродства к электрону — 3,45 и 3,61 эВ. Для какого из этих элементов более характерно образование ионных соединений? Указать знак заряда ионов галогенов в этих соединениях.

229. Указать тип химической связи в молекулах H_2 , Cl_2 , HCl . Привести схему перекрывания электронных облаков.

230. Пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей

K—Cl, Ca—Cl, Fe—Cl, Ge—Cl. Какая из связей характеризуется наибольшей степенью ионности?

231. Какой характер имеют связи в молекулах NCl_3 , CS_2 , ICl_5 , NF_3 , OF_2 , ClF , CO_2 ? Указать для каждой из них направление смещения общей электронной пары.

232. Составить валентную схему молекулы хлороформа CHCl_3 и указать: а) какая связь наиболее полярна; б) в каком направлении смещено электронное облако этой связи.

233. Вычислить разность относительных электроотрицательностей атомов для связей H—O и O—Г (где Г — это Cl, Br, I) в соединениях HOГ и определить: а) какая из связей в каждой молекуле характеризуется большей степенью ионности; б) каков характер диссоциации молекул в водном растворе.

234. Вычислить разность относительных электроотрицательностей атомов для связей H—O и O—As. Какая из связей более полярна? К какому классу гидроксидов относится $\text{As}(\text{OH})_3$?

235. Как изменяется прочность связи в ряду: HF — HCl — HBr — HI? Указать причины этих изменений.

236. Описать с позиций метода ВС электронное строение молекулы BF_3 и иона BF_4^- .

237. Сравнить способы образования ковалентных связей в молекулах CH_4 , NH_3 и в ионе NH_4^+ . Могут ли существовать ионы CH_5^+ и NH_5^+ ?

238. Какой атом или ион служит донором электронной пары при образовании иона BH_4^- ?

239. Объяснить с позиций метода ВС способность оксидов NO и NO_2 образовывать димерные молекулы.

240. Объяснить с позиций метода ВС возможность образования молекулы C_2N_2 .

241. Описать электронное строение молекул CO и CN с позиций методов ВС и МО. Какая из молекул характеризуется большей кратностью связи?

242. Рассмотреть с позиций метода МО возможность образования молекул B_2 , F_2 , BF . Какая из этих молекул наиболее устойчива?

243. Почему не могут существовать устойчивые молекулы Be_2 и Ne_2 ?

244. Как изменяются длина связи, энергия диссоциации и магнитные свойства в ряду: O_2^{2-} — O_2^- — O_2 — O_2^+ . Ответ мотивировать.

245. Какая из частиц — NO^+ , NO или NO^- характеризуется наименьшей длиной связи?

246. Объяснить с позиций методов ВС и МО изменение энергии диссоциации (кДж/моль) молекул в ряду $\text{F}_2(155) - \text{O}_2(493) - \text{N}_2(945)$.

247. Энергия диссоциации молекул N_2 и CO соответственно равна 945 и 1071 кДж/моль. Объяснить близость этих значений с позиций методов ВС и МО.

Вопросы для самоконтроля

248. Чему равна ковалентность углерода в молекуле CO : а) двум; б) трем; в) четырем?

Потому что: 1) в невозбужденном атоме углерода имеются два неспаренных электрона; 2) атом углерода может быть акцептором электронной пары; 3) в атоме углерода имеются четыре валентных электрона.

249. Может ли произойти реакция между HF и SiF_4 : а) может; б) не может?

Потому что: 1) молекула HF полярна, а молекула SiF_4 неполярна; 2) обе молекулы не имеют неспаренных электронов; 3) число валентных орбиталей кремния больше четырех и часть их не заселена валентными электронами; 4) число валентных электронов кремния равно четырем; 5) молекула HF может выступать в качестве донора электронной пары.

250. Какими магнитными свойствами обладает молекула O_2 : а) диамагнитна; б) парамагнитна?

Потому что: 1) молекула O_2 содержит четное число электронов; 2) суммарный спин молекулы O_2 отличен от нуля.

251. Какова кратность связи в молекуле NO : а) два; б) два с половиной; в) три?

Потому что: 1) число связывающих электронов на π -орбиталях равно четырем; 2) число связывающих электронов на пять больше числа разрыхляющих электронов; 3) атом азота имеет три неспаренных электрона.

252. Какие из перечисленных частиц парамагнитны: а) N_2 ; б) O_2 ; в) NO ; г) CO ; д) CN^+ ?

253. Какие из перечисленных частиц не могут существовать в устойчивом состоянии с позиций теории МО: а) H_2^+ ; б) H_2 ; в) H_2^- ; г) He_2 ; д) HHe^+ ?

2. ПОЛЯРНОСТЬ МОЛЕКУЛ. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ

При образовании полярной ковалентной связи смещение общего электронного облака приводит к тому, что плотность отрицательного электрического заряда оказывается выше вблизи более электроотрицательного атома и ниже — вблизи менее электроотрицательного атома. В результате первый атом приобретает избыточный отрицательный заряд, а второй — такой же по абсолютной величине избыточный положительный заряд. Подобную систему из двух равных по абсолютной величине и противоположных по знаку зарядов, расположенных на определенном расстоянии друг от друга, называют *электрическим диполем*.

Напряженность поля, создаваемая диполем, пропорциональна дипольному моменту молекулы, представляющему собой произведение абсолютного значения заряда электрона q ($1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл) на расстояние l между центрами положительного и отрицательного зарядов в диполе: $\mu = ql$.

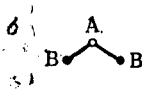
Дипольный момент молекулы служит количественной мерой ее полярности. Дипольные моменты молекул обычно измеряют в дебалях (D). $1D = 3,33 \times 10^{-30}$ Кл·м.

Пример 1. Длина диполя молекулы HCl равна $0,22 \cdot 10^{-8}$ см. Вычислить дипольный момент молекулы.

Решение. $q = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл; $l = 2,2 \cdot 10^{-11}$ м; $\mu = ql = 1,60 \cdot 10^{-19} \cdot 2,2 \cdot 10^{-11} = 3,52 \cdot 10^{-30}$ Кл·м $= 3,52 \cdot 10^{-30} / (3,33 \cdot 10^{-30}) D = 1,06D$.

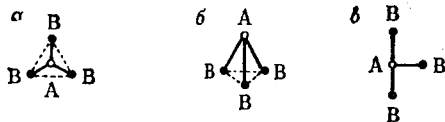
Дипольный момент — величина векторная, направленная от положительного конца диполя к отрицательному. Поэтому дипольный момент многоатомной молекулы следует рассматривать как векторную сумму дипольных моментов связей: он зависит не только от полярности каждой связи, но и от взаимного расположения этих связей.

Так, молекула AB_2 может иметь линейную (а) или угловую (б) структуру:



Молекула AB_3 может быть построена в форме правильного треугольника (а), тригональной пирамиды (б)

или в Т-образной форме (в):



В линейных молекулах AB_2 , треугольных AB_3 , тетраэдрических и квадратных AB_4 дипольные моменты связей $A-B$ взаимно компенсируют друг друга, так что суммарные дипольные моменты молекул равны нулю. Подобные молекулы неполярны, несмотря на полярность отдельных связей.

В угловых молекулах AB_2 , пирамидальных и Т-об-тов отдельных связей не происходит; дипольные момен-тов отдельных связей не происходит; дипольные момен-ты таких молекул не равны нулю.

Пример 2. Дипольный момент молекулы аммиака равен 1,48D. Вычислить длину диполя. Можно ли предположить, что молекула имеет форму правильного треугольника?

Решение. $\mu = 1,48D = 1,48 \cdot 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м} = 4,93 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м};$
 $q = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл.}$ Отсюда

$$l = \mu/q = 4,93 \cdot 10^{-30} / (1,60 \cdot 10^{-19}) = 3,08 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 0,0308 \text{ нм}$$

Молекула NH_3 не может иметь форму правильного треуголь-ника, так как в этом случае ее дипольный момент был бы равен нулю. В действительности она построена в форме тригональной пи-рамиды, в вершине которой расположен атом азота, а в вершинах основания находятся атомы водорода.

Для объяснения геометрической структуры молекул, другими словами, для объяснения направленности ко-валентных связей используют представление о гибри-дизации АО центрального атома. Согласно этому пред-ставлению, образованию химических связей может предшествовать изменение валентных орбиталей ато-ма: исходные неравноценные атомные орбитали, как бы «перемешиваясь», образуют энергетически равноценные орбитали. При этом происходит перераспределение электронной плотности, которое требует затраты энер-гии и в изолированных атомах не реализуется. Но в результате гибридизации электронное облако вытяги-вается по направлению к взаимодействующему атому, благодаря чему увеличивается его перекрывание с элек-тронными облаками последнего. Это приводит к обра-зованию более прочной химической связи и, следова-

тельно, к выделению дополнительной энергии, которая и компенсирует затраты энергии на гибридизацию.

Число гибридных АО равно числу участвующих в гибридизации исходных АО атома. Если в гибридизации участвуют одна s - и одна p -орбитали (sp -гибридизация), то образуются две равноценные sp -орбитали; из одной s - и двух p -орбиталей (sp^2 -гибридизация) образуются три sp^2 -орбитали и т. д.

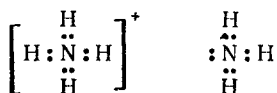
Гибридные облака, соответствующие данному типу гибридизации, располагаются в атоме так, чтобы взаимодействие между электронами было минимальным, т. е. как можно дальше друг от друга. Поэтому при sp -гибридизации электронные облака ориентируются в противоположных направлениях, при sp^2 -гибридизации — в направлениях, лежащих в одной плоскости и составляющих друг с другом углы в 120° (т. е. в направлениях к вершинам правильного треугольника), при sp^3 -гибридизации — к вершинам тетраэдра (угол между этими направлениями составляет $109^\circ 28'$), при sp^3d^2 — гибридизации — к вершинам октаэдра (т. е. по взаимно перпендикулярным направлениям). Взаимное расположение осей гибридных электронных облаков при некоторых видах гибридизации показано ниже (каждая стрелка передает направление оси одного из облаков):

Вид гибридизации	sp	sp^2	sp^3	sp^3d^2
Число гибридных облаков	2	3	4	6
Направление ориентации гибридных облаков				

Пространственная структура молекулы определяется видом гибридизации валентных орбиталей центрального атома и числом неподеленных электронных пар, содержащихся в его валентном электронном слое.

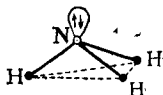
Пример 3. Каким типом гибридизации АО азота описывается образование иона NH_4^+ и молекулы NH_3 ? Какова пространственная структура этих частиц?

Решение. Как в ионе аммония, так и в молекуле аммиака валентный электронный слой атома азота содержит четыре электронных пары:



Поэтому в обоих случаях электронные облака атома азота будут максимально удалены друг от друга при sp^3 -гибридизации, когда их оси направлены к вершинам тетраэдра. При этом в ионе NH_4^+ все вершины тетраэдра заняты атомами водорода, так что этот ион имеет тетраэдрическую конфигурацию с атомом азота в центре тетраэдра.

При образовании молекулы аммиака атомы водорода занимают только три вершины тетраэдра, а к четвертой вершине направлено электронное облако неподеленной электронной пары атома азота. Это можно представить следующей схемой:



Образовавшаяся фигура — тригональная пирамида с атомом азота в ее вершине и атомами водорода в вершинах основания.

Задачи

254. Дипольный момент молекулы HCN равен 2,9D. Вычислить длину диполя.

255. Длина диполя молекулы фтороводорода равна $4 \cdot 10^{-11}$ м. Вычислить ее дипольный момент в дебаях и в кулон-метрах.

256. Дипольные моменты молекул H_2O и H_2S равны соответственно 1,84 и 0,94D. Вычислить длины диполей. В какой молекуле связь более полярна? Указать направления дипольных моментов связей в этих молекулах.

257. Описать пространственное строение неполярной молекулы BeCl_2 . Какие АО бериллия участвуют в образовании связей $\text{Be}-\text{Cl}$?

258. Дипольный момент молекулы SO_2 равен 1,61D, молекулы CO_2 — нулю. Одинаковы ли валентные углы OSO и OCO ? Ответ мотивировать.

259. Дипольный момент молекулы CS_2 равен нулю. Каким типом гибридизации АО углерода описывается образование этой молекулы?

260. Дипольные моменты молекул BF_3 и NF_3 равны соответственно 0 и 0,2D. Какими типами гибридизации АО бора и азота описывается образование этих молекул?

261. Какие типы гибридизации АО углерода соответствуют образованию молекул CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 ?

262. Указать тип гибридизации АО кремния в молекулах SiH_4 и SiF_4 . Полярны ли эти молекулы?

263. В молекулах SO_2 и SO_3 атом серы находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Полярны ли эти молекулы? Какова их пространственная структура?

264. При взаимодействии SiF_4 с HF образуется сильная кислота H_2SiF_6 , диссоциирующая на ионы H^+ и SiF_6^{2-} . Может ли подобным образом протекать реакция между CF_4 и HF ? Указать тип гибридизации АО кремния в ионе SiF_6^{2-} .

Вопросы для самоконтроля

265. Одинакова ли геометрическая конфигурация молекул BF_3 и NF_3 : а) одинакова; б) различна?

Потому что: 1) ковалентность центрального атома в обеих молекулах одинакова; 2) одна из молекул полярна, а другая — нет.

266. В какой молекуле — BF_3 или NH_3 — значение дипольного момента больше: а) в BF_3 ; б) в NH_3 ; в) дипольные моменты равны?

Потому что: 1) разность электроотрицательностей атомов в молекуле BF_3 больше, чем в молекуле NH_3 ; 2) молекула BF_3 имеет плоское строение, а молекула NH_3 — пирамидальное; 3) у атома азота есть неподеленная пара электронов, а у атома бора — свободная (вакантная) валентная орбиталь.

267. Указать тип гибридизации АО углерода в молекуле диоксида углерода: а) sp ; б) sp^2 ; в) sp^3 ; г) нет гибридизации.

Потому что: 1) все валентные электроны атома углерода принимают участие в образовании связей; 2) атом углерода имеет два неспаренных электрона на $2p$ -орбиталях; 3) молекула CO_2 имеет линейное строение.

3. ИОННАЯ СВЯЗЬ. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ИОНОВ

Ионная связь не обладает направленностью и насыщенностью. В связи с этим у ионных соединений проявляется склонность к ассоциации. Все ионные соединения в твердом состоянии образуют ионные кристаллические решетки, в которых каждый ион окружен несколькими ионами противоположного знака. При этом все связи данного иона с соседними ионами равноценны,

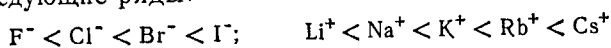
так что весь кристалл можно рассматривать как единую молекулу.

Свойства ионных соединений во многом определяются взаимной поляризацией входящих в их состав ионов. *Поляризация иона* выражается в относительном смещении ядра и окружающих его электронов внешней электронной оболочки под действием электрического поля соседнего иона; при этом валентные электроны смещаются в сторону катионов. Подобная деформация электронной оболочки ведет к понижению степени ионности связи и к превращению ее в полярную ковалентную связь.

Поляризуемость ионов (т. е. их способность деформироваться под действием внешнего электрического поля) характеризуется следующими особенностями:

1 При одинаковом абсолютном значении заряда и равных радиусах ионов поляризуемость анионов больше поляризуемости катионов.

2. Поляризуемость ионов с аналогичным электронным строением возрастает с ростом ионного радиуса (т. е. с увеличением числа электронных слоев). Так, по возрастанию поляризуемости ионы можно расположить в следующие ряды:



3. При одном и том же заряде и одинаковом радиусе ионов поляризуемость ионов с 18-электронной оболочкой (например, Cu^+ , Cd^{2+}) выше, чем ионов с благородногазовой электронной структурой (Na^+ , Ca^{2+} и т. п.).

Поляризующее действие иона (т. е. его способность деформировать, поляризовать другой ион) возрастает с увеличением заряда и уменьшением радиуса иона и сильно зависит от его электронной структуры. Ионы с благородногазовой электронной конфигурацией (например, Ca^{2+} , Ba^{2+}) оказывают более слабое поляризующее действие, чем ионы с незавершенным электронным слоем (Ti^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} и т. п.). Наиболее сильное поляризующее действие (при одном и том же заряде иона) проявляют ионы с 18-электронной структурой внешнего слоя (Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}).

Поскольку размеры анионов, как правило, больше размеров катионов, то анионы обладают большей поляризуемостью и меньшей поляризующей способностью, чем катионы. Поэтому при взаимодействии катиона с

анионом поляризации подвергается преимущественно анион; поляризацией катиона в большинстве случаев можно пренебречь.

Пример 1. Радиусы ионов Na^+ и Cu^+ одинаковы (0,098 нм). Объяснить различие температур плавления хлорида натрия (801 °C) и хлорида меди(I) (430 °C).

Решение. При одинаковых зарядах и размерах ионов Na^+ и Cu^+ различие в их поляризующем действии определяется особенностями их электронного строения. Ион Cu^+ имеет 18-электронную внешнюю оболочку и более сильно поляризует анион Cl^- , чем ион Na^+ , обладающий благородногазовой электронной структурой. Поэтому в хлориде меди(I) в результате поляризации с аниона на катион переносится более значительная часть электронного заряда, чем в хлориде натрия. Эффективные заряды ионов в кристалле CuCl оказываются меньшими, чем в кристалле NaCl , а электростатическое взаимодействие между ними — более слабым. Этим и объясняется более низкая температура плавления CuCl в сравнении с NaCl , кристаллическая решетка которого близка к чисто ионному типу.

Пример 2. Фторид кальция не диссоциирует на атомы даже при 1000 °C, а иодид меди(II) неустойчив уже при обычной температуре. Чем объяснить различную прочность этих соединений?

Решение. Ион Cu^{2+} , имеющий 17-электронную внешнюю оболочку и сравнительно небольшой радиус (0,08 нм), обладает сильным поляризующим действием, а большой по размеру ион I^- ($r = 0,22$ нм) характеризуется высокой поляризуемостью. Поэтому поляризация аниона I^- катионом Cu^{2+} приводит к полному переходу электрона от аниона к катиону: ион Cu^{2+} восстанавливается до Cu^+ , а ион I^- окисляется до свободного иода. Соединение CuI_2 не существует.

Ион Ca^{2+} обладает благородногазовой электронной структурой, а его радиус составляет 0,104 нм; поэтому он оказывает более слабое поляризующее действие на анион, чем ион Cu^{2+} . С другой стороны, поляризуемость иона F^- , обладающего сравнительно малыми размерами ($r = 0,133$ нм), значительно меньше, чем иона I^- . При взаимодействии слабополяризующего катиона Ca^{2+} со слабо поляризуемым анионом F^- электронные оболочки ионов почти не деформируются; соединение CaF_2 очень устойчиво.

Задачи

268. Исходя из представлений о природе ионной связи, объяснить, почему при обычных условиях ионные соединения существуют в виде ионных кристаллов, а не в виде отдельных молекул.

269. Температура плавления CaCl_2 — 780 °C, CdCl_2 — 560 °C; радиус иона Ca^{2+} равен 0,104 нм, иона Cd^{2+} — 0,099 нм. Объяснить различие температур плавления.

270. При переходе от CsF к CsI температура плавления кристаллов уменьшается. Объяснить наблюдаемый ход изменения температур плавления.

271. Объяснить неустойчивость гидроксидов меди(I) и серебра(I).

272. Объяснить с позиций представлений о поляризации ионов меньшую устойчивость AuCl_3 в сравнении с AuCl и PbCl_4 в сравнении с PbCl_2 .

273. K_2CO_3 плавится при 890°C без разложения, Ag_2CO_3 разлагается уже при 220°C . Объяснить указанное различие.

274. BaCl_2 в водных растворах диссоциирует полностью, а HgCl_2 почти не диссоциирует. Объяснить это различие в свойствах солей.

Вопросы для самоконтроля

275. Какой из перечисленных ионов обладает большим поляризующим действием: а) Na^+ ; б) Ca^{2+} ; в) Mg^{2+} ; г) Al^{3+} ?

276. У какого из соединений — SrF_2 или PbF_2 — температура плавления выше: а) у SrF_2 ; б) у PbF_2 ; в) примерно одинаковы?

Потому что: 1) радиусы ионов Sr^{2+} и Pb^{2+} имеют близкие значения; 2) степень ионности связи $\text{Sr}-\text{F}$ выше, чем связи $\text{Pb}-\text{F}$.

277. Какое из соединений — MgCO_3 или ZnCO_3 — термически более устойчиво: а) MgCO_3 ; б) ZnCO_3 ?

Потому что: 1) гидроксид магния проявляет только основные свойства, а гидроксид цинка амфотерен; 2) катион с благородногазовой электронной конфигурацией оказывает меньшее поляризующее действие на анион, чем катион того же размера и заряда с 18-электронной структурой внешнего слоя.

278. Какой из ионов — Ca^{2+} или Cd^{2+} — оказывает более сильное поляризующее действие на анионы: а) Ca^{2+} ; б) Cd^{2+} ; в) поляризующее действие этих ионов одинаково?

Потому что: 1) заряды ионов одинаковы, а радиусы близки ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,104$ нм, $r_{\text{Cd}^{2+}} = 0,099$ нм); 2) кальций расположен в 4-м, а кадмий в 5-м периоде периодической системы элементов; 3) ион Ca^{2+} имеет благородногазовую электронную конфигурацию, а ион Cd^{2+} — 18-электронную конфигурацию внешнего слоя.

4. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Атом водорода, соединенный с атомом сильно электроотрицательного элемента, способен к образованию еще одной химической связи. Эта связь называется *водородной*. Наличие водородных связей приводит к заметной полимеризации воды, фтороводорода, многих органических соединений. Например, при невысоких температурах фтороводород — полимер $(HF)_n$, где n может достигать до шести, муравьиная кислота — димер даже в газовой фазе.

Энергия водородных связей обычно лежит в пределах 8—40 кДж/моль. Наличие водородных связей является причиной аномально высоких температур кипения и плавления некоторых веществ, так как на разрыв водородных связей требуется дополнительная затрата энергии.

Пример 1. Сероводород при обычной температуре — газ, а вода — жидкость. Чем можно объяснить это различие в свойствах?

Решение. Кислород более электроотрицательный элемент, чем сера. Поэтому между молекулами воды возникают более прочные водородные связи, чем между молекулами сероводорода*. Разрыв этих связей, необходимый для перехода воды в газообразное состояние, требует значительной затраты энергии, что и приводит к аномальному повышению температуры кипения воды.

Силы, удерживающие частицы жидкости или твердого тела друг около друга, имеют электрическую природу. Однако, в зависимости от того, что представляют собой частицы — являются ли они атомами металлического или неметаллического элемента, ионами или молекулами, — это силы существенно различаются.

В веществах с молекулярной структурой проявляется межмолекулярное взаимодействие. Силы межмолекулярного взаимодействия, называемые также *силами Ван-дер-Ваальса*, слабее сил, приводящих к образованию ковалентной связи, но проявляются они на больших расстояниях. В их основе лежит электростатическое взаимодействие молекулярных диполей.

Различают три вида межмолекулярного взаимодействия: ориентационное, индукционное и дисперсионное.

* Энергия водородных связей между молекулами H_2S очень мала — она меньше средней энергии теплового движения молекул при обычных температурах. Поэтому на свойствах сероводорода образование водородных связей практически не сказывается.

Пример 2. Ниже приведены температуры кипения (в К) благородных газов:

He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
4,3	27,2	87,3	119,9	165,0	211,2

Чем объясняется повышение температуры кипения с возрастанием порядкового номера благородного газа?

Решение. С ростом порядкового номера благородных газов увеличиваются размеры их атомов при сохранении аналогичной структуры внешнего электронного слоя атома. Поэтому поляризуемость атомов возрастает, вследствие чего возрастают и силы дисперсионного взаимодействия между ними; отрыв атомов друг от друга, происходящий при переходе вещества из жидкого в газообразное состояние, требует все большей затраты энергии. Это и приводит к повышению температуры кипения.

Задачи

279. Какова природа сил Ван-дер-Ваальса? Какой вид взаимодействия между частицами приводит к переходу в конденсированное состояние Ne, N₂, HI, Cl₂, BF₃, H₂O?

280. Температуры кипения BF₃, BCl₃, BBr₃ и BI₃ соответственно равны 172, 286, 364, 483 К. Объяснить наблюдаемую закономерность.

281. Температуры кипения NF₃, PF₃ и AsF₃ соответственно равны 144, 178, 336 К. Объяснить наблюдаемую закономерность.

282. Ниже приведены температуры кипения $T_{\text{кип}}$, теплоты испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ и дипольные моменты μ в некоторых рядах сходных соединений:

	$T_{\text{кип}}, \text{K}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/моль}$	μ, D
HF	292,7	32,6	1,91
HCl	188,1	16,2	1,03
HBr	206,4	17,6	0,79
HI	237,8	19,8	0,42
H ₂ O	373,0	40,7	1,84
H ₂ S	212,8	18,7	0,93
H ₂ Se	231,7	19,9	0,24
H ₂ Te	271	23,4	—
NH ₃	239,7	23,3	1,48
PH ₃	185,7	14,7	0,55
AsH ₃	210,7	16,7	0,03
SbH ₃	255	21,1	—

Объяснить, почему в каждом ряду соединений при монотонном изменении полярности молекул $T_{\text{кип}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$ изменяются немонотонно.

Глава V

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

К важнейшим величинам, характеризующим химические системы, относятся внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S и энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) G . Все эти величины представляют собой *функции состояния*, т. е. зависят только от состояния системы, но не от способа, которым это состояние достигнуто.

Протекание химической реакции сопровождается изменением внутренней энергии реагирующих систем. Если внутренняя энергия системы уменьшается ($\Delta U < 0$), то реакция протекает с выделением энергии (*экзотермические реакции*). Если же внутренняя энергия системы возрастает ($\Delta U > 0$), то процесс сопровождается поглощением энергии из внешней среды (*эндотермические реакции*).

Если в результате протекания химической реакции система поглотила количество теплоты Q и совершила работу A , то изменение внутренней энергии ΔU определяется уравнением:

$$\Delta U = Q - A$$

Согласно закону сохранения энергии, ΔU зависит только от начального и конечного состояний системы, но не зависит от способа осуществления процесса (реакции). Напротив, Q и A при разных способах осуществления процесса будут различаться: функцией состояния является только разность этих величин, но не каждая из них в отдельности. Функции U , Q и A обычно выражают в джоулях или в килоджоулях.

Если реакция протекает при постоянном объеме ($\Delta V = 0$, *изохорный процесс*), то работа расширения системы ($A = P\Delta V$) равна нулю. Если при этом не совершаются и другие виды работы (например, электрическая), то $\Delta U = Q_v$, где Q_v — *тепловой эффект реакции* (т. е. количество поглощенной системой теплоты), протекающей при постоянном объеме. В случае

экзотермической реакции $Q_v < 0$, для эндотермической реакции $Q_v > 0$ *.

Химические реакции чаще осуществляются не при постоянном объеме, а при постоянном давлении P ($\Delta P = 0$, *изобарный процесс*). В подобных случаях для характеристики процесса удобнее пользоваться не внутренней энергией U , а энтальпией H , которая определяется соотношением:

$$H = U + P \Delta V$$

Как видно, энтальпия имеет ту же размерность, что и внутренняя энергия, и поэтому обычно выражается в джоулях или килоджоулях.

При постоянстве давления

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

т. е. изменение энтальпии равно сумме изменения внутренней энергии (ΔU) и совершенной системой работы расширения ($P \Delta V$). Если при этом никакие другие виды работы не совершаются, то $\Delta H = Q_p$, где Q_p — *тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении*. Для экзотермической реакции $Q_p < 0$, для эндотермической $Q_p > 0$.

Изменение внутренней энергии или энтальпии принято относить к тому случаю, когда все исходные вещества и все продукты реакции находятся в стандартных состояниях. *Стандартным состоянием* вещества при данной температуре называется его состояние в виде чистого вещества при давлении (в случае газов — при парциальном давлении данного газа), равном нормальному атмосферному давлению (101,325 кПа, или 760 мм рт. ст.). Условия, при которых все участвующие в реакции вещества находятся в стандартных состояниях, называются *стандартными условиями* протекания реакции. Отнесенные к стандартным условиям изменения соответствующих величин называются *стан-*

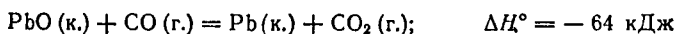
* Указанные знаки тепловых эффектов приняты в химической термодинамике. В термохимии часто пользуются обратной системой знаков, т. е. положительной считают теплоту, выделенную системой. Однако при любом условии о знаках тепловых эффектов экзотермическими называются реакции, протекающие с выделением теплоты во внешнюю среду, а эндотермическими — протекающие с поглощением системой теплоты.

дартными изменениями и их обозначения снабжаются верхним индексом °: ΔU° — стандартное изменение внутренней энергии при химической реакции, ΔH° — стандартное изменение энтальпии при химической реакции (или, короче, стандартная энтальпия реакции).

Стандартная энтальпия реакции образования 1 моля данного вещества из простых веществ называется *стандартной энтальпией образования* этого вещества*. Эту величину обычно выражают в килоджоулях на моль.

Энтальпия и внутренняя энергия образования простых веществ, согласно приведенному определению, равны нулю. Если элемент образует несколько простых веществ (графит и алмаз, белый и красный фосфор и т. п.), то стандартным считается состояние элемента в виде наиболее устойчивой при данных условиях модификации (например, при обычных условиях — графит в случае углерода, O_2 в случае кислорода и т. д.); энтальпия и внутренняя энергия образования этой, наиболее устойчивой модификации принимаются равными нулю.

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

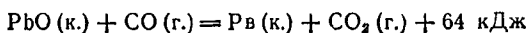


означает, что при восстановлении 1 моля PbO оксидом углерода (II) выделяется количество теплоты, равное 64 кДж**. Сокращения «к.», «ж.» и «г.» указывают соответственно на кристаллическое, жидкое или газообразное состояние вещества.

Следствием закона сохранения энергии является положение, экспериментально установленное в 1840 г.

* Часто употребляют сокращенные термины «энтальпия образования», «теплота образования» и т. п.; при этом, однако, подразумеваются стандартные величины. Если, говоря о теплоте образования, не указывают условий осуществления реакции, то обычно имеют в виду теплоту образования при постоянном давлении (Q_p).

** В термохимии подобные уравнения часто записывают в другой форме (см. подстрочное примечание на стр. 72).

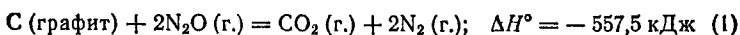


Г. И. Гессом (закон Гесса) и лежащее в основе термодинамических расчетов:

Тепловой эффект химической реакции (т. е. изменение энтальпии или внутренней энергии системы в результате реакции) зависит только от начального и конечного состояний участвующих в реакции веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.

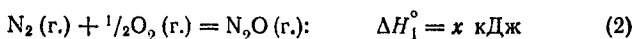
Из закона Гесса следует, в частности, что термодинамические уравнения можно складывать, вычитать и умножать на численные множители.

Пример 1. Исходя из теплоты образования газообразного диоксида углерода ($\Delta H^\circ = -393,5$ кДж/моль) и термодинамического уравнения

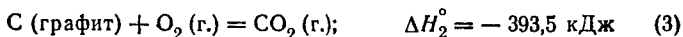


вычислить теплоту образования $\text{N}_2\text{O (г.)}$.

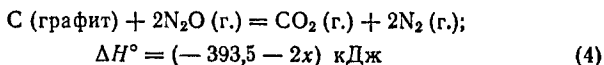
Решение. Обозначив искомую величину через x , запишем термодинамическое уравнение образования N_2O из простых веществ



Запишем также термодинамическое уравнение реакции образования $\text{CO}_2 \text{ (г.)}$ из простых веществ:

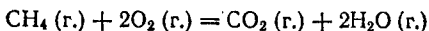


Из уравнений (2) и (3) можно получить уравнение (1). Для этого умножим уравнение (2) на два и вычтем найденное уравнение из (3). Имеем:



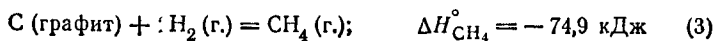
Сравнивая уравнения (1) и (4), находим: $-393,5 - 2x = -557,5$, откуда $x = 82,0$ кДж/моль.

Пример 2. Определить стандартное изменение энтальпии ΔH° реакции горения метана

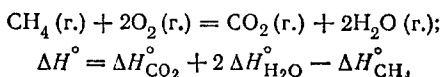


зная, что энтальпии образования $\text{CO}_2 \text{ (г.)}$, $\text{H}_2\text{O (г.)}$ и $\text{CH}_4 \text{ (г.)}$ равны соответственно $-393,5$, $-241,8$ и $-74,9$ кДж/моль.

Решение. Запишем термодинамические уравнения реакций образования CO_2 , H_2O и CH_4 :



Сложив уравнение (1) с удвоенным уравнением (2) и вычтя из найденной суммы уравнение (3), получим термохимическое уравнение интересующей нас реакции:



Используя данные задачи, для искомой величины найдем:

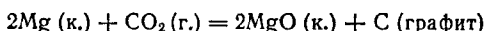
$$\Delta H^\circ = -393,5 - 241,8 \cdot 2 + 74,9 = -802,2 \text{ кДж}$$

Последний пример иллюстрирует важное следствие закона Гесса, применение которого упрощает многие термохимические расчеты:

Стандартное изменение энтальпии химической реакции равно сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ.

При каждом суммировании следует учитывать, в соответствии с уравнением реакции, число молей участвующих в реакции веществ.

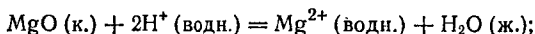
Пример 3. Пользуясь данными табл. 5 приложения, вычислить ΔH° реакции:



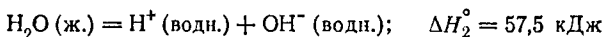
Решение. По данным табл. 5 стандартные энтальпии образования CO_2 и MgO равны соответственно $-393,5$ и $-601,8$ кДж/моль (напомним, что стандартные энтальпии образования простых веществ равны нулю). Отсюда для стандартной энтальпии реакции находим:

$$\Delta H^\circ = 2 \Delta H^\circ_{\text{MgO}} - \Delta H^\circ_{\text{CO}_2} = -601,8 \cdot 2 + 393,5 = -810,1 \text{ кДж}$$

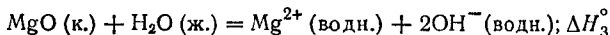
Пример 4. Исходя из значений ΔH° реакций



$$\Delta H_1^\circ = -145,6 \text{ кДж}$$



вычислить значение ΔH_3° для реакции растворения оксида магния в воде:



Сокращение «водн.» обозначает разбавленный водный раствор.

Решение. Согласно закону Гесса, можно записать:

$$\Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ + 2 \Delta H_2^\circ$$

откуда

$$\Delta H_3^\circ = -145,6 + 57,5 \cdot 2 = 30,6 \text{ кДж}$$

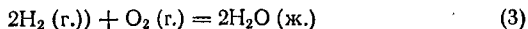
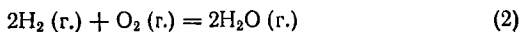
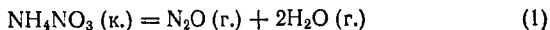
Направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется совместным действием двух факторов: 1) тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией (в случае изобарных процессов — с наименьшей энтальпией) и 2) тенденцией к достижению наиболее вероятного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

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

Мерой вероятности состояния системы в термодинамике принято считать *энтропию* S — величину, пропорциональную логарифму числа равновероятных микросостояний, которыми может быть реализовано данное макросостояние*. Энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру; обычно ее относят к 1 молю вещества (*молярная энтропия*) и выражают в Дж/(моль·К).

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

Пример-5. Не производя вычислений, определить знак изменения энтропии в следующих реакциях:



* Напомним, что *макросостояние* характеризуется определенными значениями макроскопических свойств системы (температуры, давления, объема и т. п.); *микросостояние* характеризуется определенным состоянием каждой частицы, входящей в состав системы; одно и то же макросостояние системы может соответствовать большому числу различных ее микросостояний.

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

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

Следует иметь в виду, что в отличие от энтальпии образования энтропия простого вещества, даже находящегося в кристаллическом состоянии, не равна нулю, так как при температуре, отличной от абсолютного нуля, макросостояние кристалла может быть реализовано не единственным микросостоянием, а большим числом равновероятных микросостояний.

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

$$G = H - TS$$

где T — абсолютная температура.

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

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

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

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

Энергию Гиббса образования относят к 1 молю вещества и обычно выражают в кДж/моль; при этом

ΔG° образования наиболее устойчивой модификации простого вещества принимают равной нулю.

При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$).

В табл. 2 показана возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции при разных сочетаниях знаков ΔH и ΔS .

Так, если для какой-либо реакции $\Delta H < 0$ (экзотермическая реакция), а $\Delta S > 0$, то из последнего

Таблица 2

Направленность протекания реакций при разных знаках ΔH и ΔS

Знак изменения функции			Возможность (невозможность) самопроизвольного протекания реакции	Пример реакции
ΔH	ΔS	ΔG		
—	+	—	Возможно при любых температурах	$\text{C}_6\text{H}_6 (\text{ж.}) + 7,5\text{O}_2 (\text{г.}) =$ $= 6\text{CO}_2 (\text{г.}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{г.})$
+	—	+	Невозможно при любых температурах	$\text{N}_2 (\text{г.}) + 2\text{O}_2 (\text{г.}) =$ $= 2\text{NO}_2 (\text{г.})$
—	—	$\pm$	Возможно при достаточно низких температурах	$3\text{H}_2 (\text{г.}) + \text{N}_2 (\text{г.}) =$ $= 2\text{NH}_3 (\text{г.})$
+	+	$\pm$	Возможно при достаточно высоких температурах	$\text{N}_2\text{O}_4 (\text{г.}) = 2\text{NO}_2 (\text{г.})$

уравнения следует, что при всех температурах $\Delta G < 0$; это значит, что реакция может самопроизвольно протекать при любых температурах. Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, то реакция возможна при условии, что член ΔH в уравнении для энергии Гиббса больше по абсолютному значению, чем член $T\Delta S$; поскольку абсолютное значение члена $T\Delta S$ с ростом множителя T увеличивается, то указанное условие будет осуществляться при достаточно низких температурах. Иначе говоря, при низких температурах наиболее вероятно самопроизвольное протекание экзотермических реакций, даже если при этом энтропия системы уменьшается.

При высоких температурах, как видно из табл. 2, наиболее вероятно протекание реакций, сопровождаю-

щихся возрастанием энтропии, в том числе и эндотермических реакций.

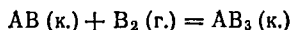
Пример 6. При некоторой температуре T эндотермическая реакция $A \rightarrow B$ практически идет до конца. Определить: а) знак ΔS реакции; б) знак ΔG реакции $B \rightarrow A$ при температуре T ; в) возможность протекания реакции $B \rightarrow A$ при низких температурах.

Решение. а) Самопроизвольное протекание реакции $A \rightarrow B$ указывает, что $\Delta G < 0$. Поскольку $\Delta H > 0$, то из уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ следует, что $\Delta S > 0$; для обратной реакции $B \rightarrow A$ $\Delta S < 0$.

б) Для реакции $A \rightarrow B$ $\Delta G < 0$. Следовательно, для обратной реакции при той же температуре $\Delta G > 0$.

в) Реакция $B \rightarrow A$, обратная реакция $A \rightarrow B$, — экзотермическая ($\Delta H < 0$). При низких температурах абсолютное значение члена $T\Delta S$ мало, так что знак ΔG определяется знаком ΔH . Следовательно, при достаточно низких температурах протекание реакции $B \rightarrow A$ возможно.

Пример 7. Определить знаки ΔH , ΔS , ΔG для реакции



протекающей при температуре 298 К в прямом направлении. Как будет изменяться значение ΔG с ростом температуры?

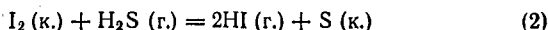
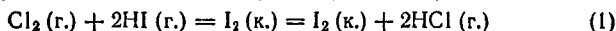
Решение. Самопроизвольное протекание реакции указывает на то, что для нее $\Delta G < 0$. В результате реакции общее число частиц в системе уменьшается, причем расходуется газ B_2 , а образуется кристаллическое вещество AB_3 ; это означает, что система переходит в состояние с более высокой упорядоченностью, т. е. для рассматриваемой реакции $\Delta S < 0$. Таким образом, в уравнении $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ величина ΔG — отрицательна, а второй член правой части уравнения ($-T\Delta S$) положителен. Это возможно только в том случае, если $\Delta H < 0$. С ростом температуры положительное значение члена $-T\Delta S$ в уравнении возрастает, так что величина ΔG будет становиться менее отрицательной.

Значения ΔH , ΔS и ΔG реакции зависят не только от природы реагирующих веществ, но и от их агрегатного состояния и концентраций. Для получения сравнимых данных, характеризующих различные реакции, сопоставляют *стандартные изменения* энтальпий ΔH_T° , энтропии ΔS_T° и энергии Гиббса ΔG_T° , т. е. такие их изменения, которые происходят, когда все вещества, участвующие в реакции (как исходные, так и образующиеся), находятся в стандартных состояниях; нижний индекс в приведенных обозначениях указывает абсолютную температуру, при которой осуществляется процесс.

В табл. 5 приложения приведены значения S_{298}° , а также ΔH_{298}° и ΔG_{298}° образования некоторых веществ при 298 К (25°C). Пользуясь этими данными,

можно осуществлять различные термодинамические расчеты.

Пример 8. Могут ли в стандартных условиях реакции



самопроизвольно протекать в прямом направлении при 298 К? Как скажется повышение температуры на направлении протекания этих реакций?

Решение. Для ответа на первый вопрос задачи нужно найти значения ΔG_{298}° для рассматриваемых реакций. В табл. 5 приложения находим значения $\Delta G_{\text{обр}}^\circ$ (в кДж/моль) для HI (1,8), HCl (−95,2) и H₂S (−33,8). Тогда для реакций (1) и (2) соответственно:

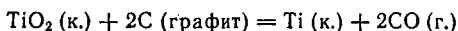
$$\Delta G_1^\circ = 95,2 \cdot 2 - 1,8 \cdot 2 = -194,0 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_2^\circ = 1,8 \cdot 2 - (-33,8) = 37,4 \text{ кДж}$$

Отрицательный знак ΔG_1° указывает на возможность самопроизвольного протекания реакции (1); положительный знак ΔG_2° означает, что реакция (2) в указанных условиях протекать не может.

Ответ на второй вопрос задачи определяется знаком ΔS° рассматриваемых реакций. В реакции (1) число молей веществ в газообразном состоянии уменьшается, в реакции (2) — возрастает. Отсюда следует, что $\Delta S_1^\circ < 0$ и $\Delta S_2^\circ > 0$, т. е. в уравнении $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ член $-T\Delta S^\circ$ для реакции (1) положителен, а для реакции (2) — отрицателен. Следовательно, с возрастанием множителя T (повышение температуры) значение ΔG_1° будет возрастать (т. е. становиться менее отрицательным), а ΔG_2° — уменьшаться (становиться менее положительным). Это означает, что повышение температуры будет препятствовать протеканию реакции (1) и благоприятствовать протеканию реакции (2) в прямом направлении.

Пример 9. Пользуясь справочными данными, установить, возможно ли при температурах 298 и 2500 К восстановление диоксида титана до свободного металла по схеме:



Зависимостью ΔH° и ΔS° от температуры пренебречь.

Решение. В табл. 5 приложения находим значения $\Delta G_{\text{обр}}^\circ$ (в кДж/моль) при 298 К для TiO₂ (−888,6) и CO (−137,1). Тогда для рассматриваемой реакции:

$$\Delta G_{298}^\circ = -137,1 \cdot 2 - (-888,6) = 614,4 \text{ кДж}$$

Поскольку $\Delta G_{298}^\circ > 0$, восстановление TiO₂ при 298 К невозможно.

Для расчета ΔG_{2500}° воспользуемся уравнением $\Delta G^\circ \cong \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. При этом, в соответствии с указанием в условии задачи, ис-

пользуем значения ΔH° и ΔS° при 298 К. Для расчета ΔH° и ΔS° реакции необходимо найти в табл. 5 значения $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ (в кДж/моль) для TiO_2 (−943,9) и CO (−110,5), а также значения S° [в Дж/(моль·К)] для TiO_2 (50,3), C (5,7), Ti (30,6) и CO (197,5).

Тогда для рассматриваемой реакции:

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

$$\Delta S^\circ = 30,6 + 197,5 \cdot 2 - 50,3 - 5,7 \cdot 2 = 425,6 - 61,7 = 363,9 \text{ Дж/К}$$

Теперь находим ΔG°_{2500} реакции, выражая ΔS° в кДж/К

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{2500} &= \Delta H^\circ_{2500} - T \Delta S^\circ_{2500} = 722,9 - 2500 \cdot 363,9/1000 = \\ &= 722,9 - 909,8 = -186,9 \text{ кДж} \end{aligned}$$

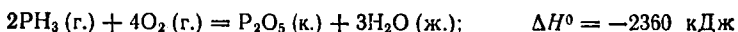
Таким образом, $\Delta G^\circ_{2500} < 0$, так что восстановление TiO_2 графитом при 2500 К возможно.

Задачи *

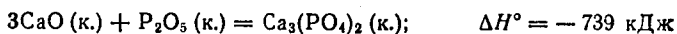
283. При соединении 2,1 г железа с серой выделилось 3,77 кДж. Рассчитать теплоту образования сульфида железа.

284. Найти количество теплоты, выделяющейся при взрыве 8,4 л гремучего газа, взятого при нормальных условиях.

285. Определить стандартную энтальпию (ΔH°_{298}) образования PH_3 , исходя из уравнения:

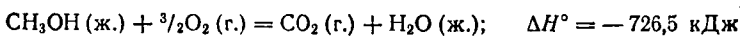


286. Исходя из теплового эффекта реакции



определить ΔH°_{298} образования ортофосфата кальция.

287. Исходя из уравнения реакции



вычислить ΔH°_{298} образования метилового спирта.

288. При восстановлении 12,7 г оксида меди(II) углем (с образованием CO) поглощается 8,24 кДж. Определить ΔH°_{298} образования CuO .

289. При полном сгорании этилена (с образованием жидкой воды) выделилось 6226 кДж. Найти

* При решении задач этого раздела следует в необходимых случаях пользоваться данными табл. 5 приложения.

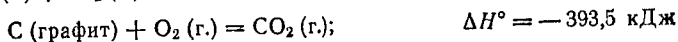
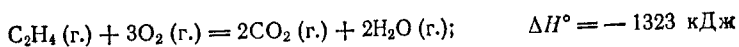
объем вступившего в реакцию кислорода (условия нормальные).

290. Водяной газ представляет собой смесь равных объемов водорода и оксида углерода(II). Найти количество теплоты, выделяющейся при сжигании 112 л водяного газа, взятого при нормальных условиях.

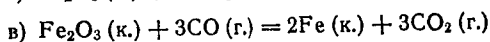
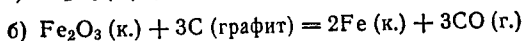
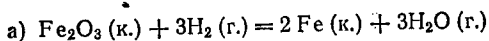
291. Сожжены с образованием H_2O (г.) равные объемы водорода и ацетилена, взятых при одинаковых условиях. В каком случае выделится больше теплоты? Во сколько раз?

292. Определить ΔH_{298}° реакции $3\text{C}_2\text{H}_2(\text{г.}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{ж.})$, если ΔH_{298}° реакции сгорания ацетилена с образованием $\text{CO}_2(\text{г.})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ равно -1300 кДж/моль, а ΔH_{298}° образования бензола(ж.) составляет $82,9$ кДж/моль.

293. Определить ΔH_{298}° образования этилена, используя следующие данные:

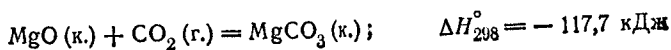
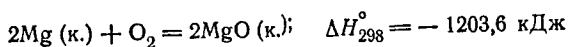
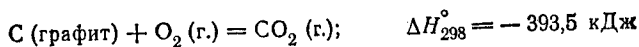


294. Сравнить ΔH_{298}° реакции восстановления оксида железа(III) различными восстановителями при 298 К

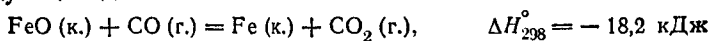


295. Найти массу метана, при полном сгорании которой (с образованием жидкой воды) выделяется теплота, достаточная для нагревания 100 г воды от 20 до 30°C . Молярную теплоемкость воды принять равной $75,3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

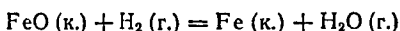
296. Вычислить ΔH_{298}° образования $\text{MgCO}_3(\text{к.})$ при 298 К , пользуясь следующими данными:



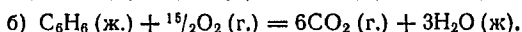
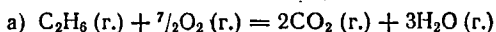
297. Исходя из ΔH_{298}° образования $\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$ и следующих данных



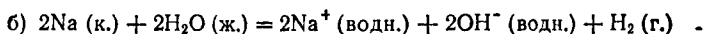
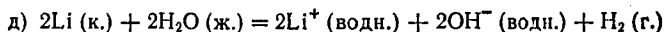
вычислить ΔH_{298}° реакции:



298. Вычислить ΔH_{298}° реакций:

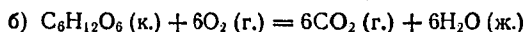


299. Вычислить ΔH_{298}° реакций:



Стандартные энтальпии образования $\text{Li}^+(\text{водн.})$, $\text{Na}^+(\text{водн.})$ и $\text{OH}^-(\text{водн.})$ принять соответственно равными $-278,5$, $-239,7$ и $-228,9$ кДж/моль.

300. Вычислить значение ΔH_{298}° для протекающих в организме реакций превращения глюкозы:

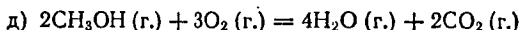
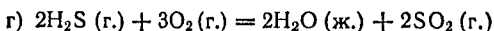
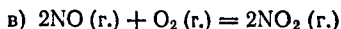
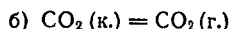
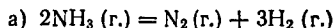


Какая из этих реакций поставляет организму больше энергий?

301. Зависит ли значение ΔH° реакции от присутствия в системе катализаторов? Ответ обосновать.

302. Объяснить, почему процессы растворения веществ в воде могут самопроизвольно протекать не только с экзотермическим ($\Delta H < 0$), но и с эндотермическим ($\Delta H > 0$) эффектом.

303. Не производя вычислений, установить знак ΔS° следующих процессов:



304. Определить знак изменения энтропии для реакции: $2\text{A}_2(\text{г.}) + \text{B}_2(\text{г.}) = 2\text{A}_2\text{B}(\text{ж.})$. Возможно ли проте-

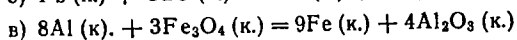
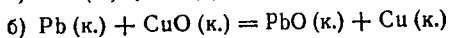
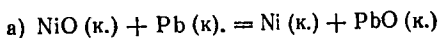
вание этой реакции в стандартных условиях? Ответ обосновать.

305. Указать знаки ΔH , ΔS и ΔG для следующих процессов: а) расширение идеального газа в вакуум; б) испарение воды при 100°C и парциальном давлении паров воды 101,325 кПа (760 мм рт. ст.); в) кристаллизация переохлажденной воды.

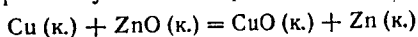
306. Определить знаки ΔH° , ΔS° и ΔG° для реакции $\text{AB(к.)} + \text{B}_2(\text{г.}) = \text{AB}_3(\text{к.})$, протекающей при 298 К в прямом направлении. Будет ли ΔG° возрастать или убывать с ростом температуры?

307. Почему при низких температурах критерием, определяющим направление самопроизвольного протекания реакции, может служить знак ΔH , а при достаточно высоких температурах таким критерием является знак ΔS ?

308. Рассчитать значения ΔG_{298}° следующих реакций и установить, в каком направлении они могут протекать самопроизвольно в стандартных условиях при 25°C :

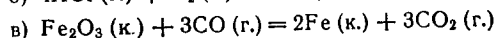
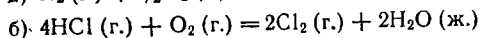
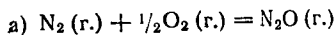


309. Пользуясь справочными данными, показать, что в стандартных условиях при 25°C реакция

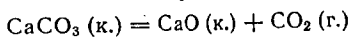


невозможна.

310. Установить, протекание каких из нижеследующих реакций возможно в стандартных условиях при 25°C :



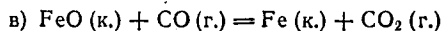
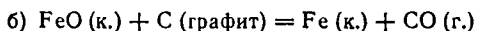
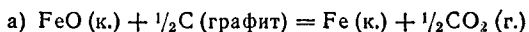
311. Вычислить ΔG° для реакции



при 25, 500 и 1500°C . Зависимостью ΔH° и ΔS° от температуры пренебречь.

Построить график зависимости ΔG° от температуры и найти по графику температуру, выше которой указанная реакция в стандартных условиях может протекать самопроизвольно.

312. Вычислить значения ΔG_{298}° следующих реакций восстановления оксида железа (II):

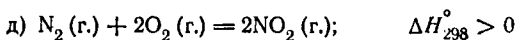
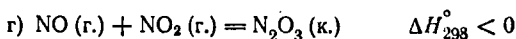
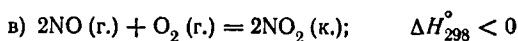
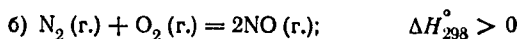
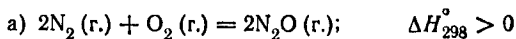


Протекание какой из этих реакций наиболее вероятно?

313. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алюминием при 298 К: CaO , FeO , CuO , PbO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 ?

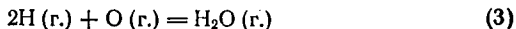
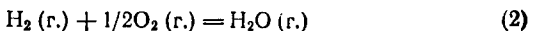
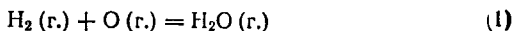
314. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены водородом до свободного металла при 298 К: CaO , ZnO , SnO_2 , NiO , Al_2O_3 ?

315. Указать, какие из реакций образования оксидов азота и при каких температурах (высоких или низких) могут в стандартных условиях протекать самопроизвольно:



Вопросы для самоконтроля

316. Для следующих реакций



указать правильное соотношение стандартных изменений энтальпии: а) $\Delta H_2^{\circ} < \Delta H_1^{\circ} < \Delta H_3^{\circ}$; б) $\Delta H_2^{\circ} > \Delta H_1^{\circ} > \Delta H_3^{\circ}$

317. Указать, какие из нижеследующих утверждений правильны для реакций, протекающих в стандартных условиях: а) эндотермические реакции не могут протекать самопроизвольно; б) эндотермические реакции могут протекать при достаточно низких температурах; в) эндотермические реакции могут протекать при достаточно высоких температурах, если изменение энтропии реакции положительно.

318. Не производя вычислений, указать, для каких из перечисленных процессов изменение энтропии положительно:

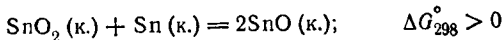
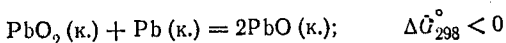
- а) $\text{MgO (к.)} + \text{H}_2 \text{ (г.)} = \text{Mg (к.)} + \text{H}_2\text{O (ж.)}$
- б) $\text{C (графит)} + \text{CO}_2 \text{ (г.)} = 2\text{CO (г.)}$
- в) $\text{CH}_3\text{COOH (водн.)} = \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ (водн.)} + \text{H}^+ \text{ (водн.)}$
- г) $4\text{HCl (г.)} + \text{O}_2 \text{ (г.)} = 2\text{Cl}_2 \text{ (г.)} + 2\text{H}_2\text{O (г.)}$
- д) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ (к.)} = \text{N}_2\text{O (г.)} + 2\text{H}_2\text{O (г.)}$

319. В каком из следующих случаев реакция возможна при любых температурах: а) $\Delta H < 0, \Delta S > 0$; б) $\Delta H < 0, \Delta S < 0$; в) $\Delta H > 0, \Delta S > 0$?

320. В каком из следующих случаев реакция неосуществима при любых температурах: а) $\Delta H > 0, \Delta S > 0$; б) $\Delta H > 0, \Delta S < 0$; в) $\Delta H < 0, \Delta S < 0$?

321. Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, то в каком из случаев реакция может протекать самопроизвольно: а) $|\Delta H| > |T\Delta S|$; б) $|\Delta H| < |T\Delta S|$?

322. Исходя из знака ΔG_{298}° следующих реакций



сделать вывод о том, какие степени окисленности более характерны для свинца и олова: а) для свинца +2, для олова +2; б) для свинца +2, для олова +4; в) для свинца +4, для олова +2; г) для свинца +4, для олова +4.

323. Каков знак ΔG процесса таяния льда при 263 К: а) $\Delta G > 0$; б) $\Delta G = 0$; в) $\Delta G < 0$?

324. Учитывая, что NO_2 (г.) окрашен, а N_2O_4 бесцветен, и исходя из знака изменения энтропии в реакции $2\text{NO}_2 \text{ (г.)} = \text{N}_2\text{O}_4 \text{ (г.)}$, предсказать, как изменится окраска в системе $\text{NO}_2\text{—N}_2\text{O}_4$ с ростом температуры а) усилится; б) ослабнет.

2. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Скорость химической реакции измеряется количеством вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции в единицу времени в единице объема системы (для гомогенной реакции) или на еди-

нице площади поверхности раздела фаз (для гетерогенной реакции)*.

В случае гомогенного процесса, протекающего при постоянном объеме, *скорость гомогенной химической реакции измеряется изменением концентрации какого-либо из реагирующих веществ за единицу времени.*

Это определение можно выразить уравнением $v = \pm \Delta C / \Delta t$, где знак «плюс» относится к изменению концентрации вещества, образующегося в результате реакции ($\Delta C > 0$), а знак «минус» — к изменению концентрации вещества, вступающего в реакцию ($\Delta C < 0$).

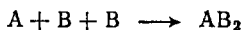
Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и от присутствия в системе катализаторов. В тех случаях, когда для протекания реакции необходимо столкновение двух реагирующих частиц (молекул, атомов), зависимость скорости реакции от концентраций определяется законом действия масс: *при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*

Так, для реакции типа $A + B_2 \rightarrow AB_2$ закон действия масс выражается следующим образом:

$$v = k [A] [B_2]$$

В этом уравнении $[A]$ и $[B_2]$ — концентрации вступающих в реакцию веществ, а коэффициент пропорциональности k — *константа скорости реакции*, значение которой зависит от природы реагирующих веществ.

Гораздо реже реакция осуществляется путем столкновения трех реагирующих частиц. Например, реакция типа $A + 2B \rightarrow AB_2$ может протекать по механизму тройных столкновений:



В этом случае, в соответствии с законом действия масс, можно записать

$$v = k [A] [B] [B], \text{ т. е. } v = k [A] [B]^2$$

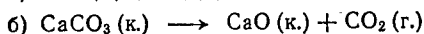
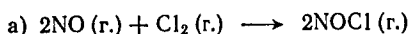
Одновременное столкновение более чем трех частиц крайне маловероятно. Поэтому реакции, в уравнения которых входит большое число частиц (например: $4HCl + O_2 \rightarrow 2Cl_2 + 2H_2O$) протекают

* В связи с трудностями, которые встречается во многих случаях определение площади поверхности раздела фаз, скорость гетерогенной реакции часто относят к единице массы или объема твердой фазы.

в несколько стадий, каждая из которых осуществляется в результате столкновения двух (реже трех) частиц. В подобных случаях закон действия масс применим к отдельным стадиям процесса, но не к реакции в целом.

При гетерогенных реакциях концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, обычно не изменяются в ходе реакции и поэтому не включаются в уравнение закона действия масс.

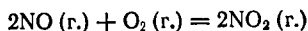
Пример 1. Написать выражения закона действия масс для реакций



Решение. а) $v = k [NO]^2 [Cl_2]$.

б) Поскольку карбонат кальция — твердое вещество, концентрация которого не изменяется в ходе реакции, искомое выражение будет иметь вид: $v = k$, т. е. в данном случае скорость реакции при определенной температуре постоянна.

Пример 2. Как изменится скорость реакции



если уменьшить объем реакционного сосуда в 3 раза?

Решение. До изменения объема скорость реакции выражалась уравнением:

$$v = k [NO]^2 [O_2]$$

Вследствие уменьшения объема концентрация каждого из реагирующих веществ возрастет в три раза. Следовательно, теперь

$$v' = k (3 [NO])^2 (3 [O_2]) = 27k [NO]^2 [O_2]$$

Сравнивая выражения для v и v' , находим, что скорость реакции возрастет в 27 раз.

Зависимость скорости реакции (или константы скорости реакции) от температуры может быть выражена уравнением:

$$v_{t+10}/v_t = k_{t+10}/k_t = \gamma$$

Здесь v_t и k_t — скорость и константа скорости реакции при температуре $t^\circ C$; v_{t+10} и k_{t+10} — те же величины при температуре $(t+10)^\circ C$; γ — температурный коэффициент скорости реакции, значение которого для большинства реакций лежит в пределах 2—4 (правило Вант-Гоффа). В общем случае, если температура изменилась на $\Delta t^\circ C$, последнее уравнение преобразуется к виду:

$$v_{t+\Delta t}/v_t = k_{t+\Delta t}/k_t = \gamma^{\Delta t/10}$$

Пример 3. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2,8. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 20 до 75 $^\circ C$?

Решение. Поскольку $\Delta t = 55^\circ\text{C}$, то, обозначив скорость реакции при 20 и 75°C соответственно через v и v' , можем записать:

$$\frac{v'}{v} = 2,8^{55/10} = 2,8^{5,5}; \quad \lg \frac{v'}{v} = 5,5 \lg 2,8 = 5,5 \cdot 0,447 = 2,458$$

Отсюда $v'/v = 287$. Скорость реакции увеличится в 287 раз.

Как показывает последний пример, скорость химической реакции очень сильно возрастает при повышении температуры. Это связано с тем, что элементарный акт химической реакции протекает не при всяком столкновении реагирующих молекул: реагируют только те молекулы (*активные молекулы*), которые обладают достаточной энергией, чтобы разорвать или ослабить связи в исходных частицах и тем самым создать возможность образования новых молекул. Поэтому каждая реакция характеризуется определенным энергетическим барьером; для его преодоления необходима *энергия активации* — некоторая избыточная энергия (по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре), которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение было эффективным, т. е. привело бы к образованию нового вещества. С ростом температуры число активных молекул быстро увеличивается, что и приводит к резкому возрастанию скорости реакции.

Зависимость константы скорости реакции k от энергии активации (E_a , Дж/моль) выражается уравнением Аррениуса:

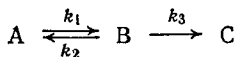
$$k = ZPe^{-E_a/RT}$$

Здесь Z — число столкновений молекул в секунду в единице объема; e — основание натуральных логарифмов ($e = 2,718...$); R — универсальная газовая постоянная ($8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); T — температура, К; P — так называемый *стерический множитель*.

Необходимость введения множителя P в уравнение Аррениуса объясняется тем, что соударения даже между активными молекулами приводят к протеканию реакции не всегда, а только при определенной взаимной ориентации молекул. Множитель P пропорционален отношению числа благоприятных для протекания реакции способов взаимной ориентации молекул к общему числу возможных способов ориентации: чем больше это отношение, тем быстрее будет протекать реакция. Обычно стерический фактор P значительно меньше единицы; он особенно сильно сказывается на скорости реакций, протекающих с участием сложных молекул (например, белков), когда общее число различных возможных ориентаций очень велико, а число благоприятных для протекания реакции ориентаций весьма ограничено.

Как следует из уравнения Аррениуса, константа скорости реакции тем больше, чем меньше энергия активации.

Пример 4. Превращение вещества А в вещество С происходит по схеме



причем вторая стадия реакции сопровождается поглощением теплоты; при этом $k_1 < k_2$ и $k_2 > k_3$. Схематически изобразить энергетическую диаграмму процесса, определить знак ΔH для суммарного процесса.

Решение. Рассмотрим сначала часть энергетической диаграммы, относящуюся к первой стадии реакции — превращению исходного вещества А в промежуточный продукт В (участок АВ на рис. 4). Поскольку константа скорости обратной реакции ($B \rightarrow A$) k_2 больше константы скорости прямой реакции k_1 , то энергия активации обратной реакции должна быть меньше энергии активации прямой реакции ($E''_a < E'_a$). Это означает, что в результате превращения вещества А в вещество

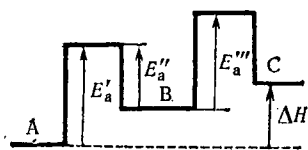


Рис. 4. Энергетическая диаграмма реакции $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$.

В энергия системы повышается (см. рис. 4).

Что касается второй стадии реакции — превращения вещества В в конечный продукт С (участок ВС на рис. 4), то по аналогичным причинам ($k_2 > k_3$) энергетический барьер для процесса $B \rightarrow C$ должен быть больше, чем для процесса $B \rightarrow A$ ($E'''_a > E''_a$). В соответствии с этим максимум на участке ВС должен быть более высоким, чем на участке ВА.

Наконец, поскольку по условию задачи вторая стадия реакции эндотермична ($\Delta H > 0$), то конечному состоянию системы (вещество С) должен отвечать более высокий уровень энергии, чем промежуточному (вещество В), что и отражено на диаграмме. Как видно, полное протекание реакции сопровождается поглощением теплоты, т. е. $\Delta H > 0$.

Скорость химической реакции возрастает в присутствии катализатора. Действие катализатора объясняется тем, что при его участии возникают нестойкие промежуточные соединения (*активированные комплексы*), распад которых приводит к образованию продуктов реакции. При этом энергия активации реакции понижается и активными становятся некоторые молекулы, энергия которых была недостаточна для осуществления реакции в отсутствие катализатора. В результате общее число

активных молекул возрастает и скорость реакции увеличивается.

Как следует из уравнения Аррениуса, в которое E_a входит в качестве показателя степени, даже небольшое уменьшение энергии активации приводит к значительному возрастанию скорости реакции. Так, под действием биологических катализаторов — ферментов — энергия активации химических реакций, протекающих в живых организмах, резко снижается, и эти реакции достаточно быстро протекают при сравнительно низких температурах.

Пример 5. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 75,24 кДж/моль, а с катализатором — 50,14 кДж/моль. Во сколько раз возрастет скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 25 °С?

Решение. Обозначим энергию активации реакции без катализатора через E_a , а с катализатором — через E'_a ; соответствующие константы скорости реакции обозначим через k и k' . Используя уравнение Аррениуса, находим:

$$\frac{k'}{k} = \frac{e^{-E'_a/RT}}{e^{-E_a/RT}} = e^{(E_a - E'_a)/RT}$$

Отсюда:

$$\ln \frac{k'}{k} = 2,30 \lg \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{RT}; \quad \lg \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{2,30RT}$$

Подставляя в последнее уравнение данные задачи, выражая энергию активации в джоулях и учитывая, что $T = 298$ К, получим:

$$\lg \frac{k'}{k} = \frac{(75,24 - 50,14) \cdot 10^3}{2,30 \cdot 8,314 \cdot 298} = \frac{25,1 \cdot 10^3}{2,30 \cdot 8,314 \cdot 298} = 4,40$$

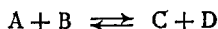
Окончательно находим: $k'/k = 2,5 \cdot 10^4$.

Таким образом, снижение энергии активации на 25,1 кДж привело к увеличению скорости реакции в 25 тысяч раз.

При протекании химической реакции концентрации исходных веществ уменьшаются; в соответствии с законом действия масс это приводит к уменьшению скорости реакции. Если реакция обратима, т. е. может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях, то с течением времени скорость обратной реакции будет возрастать, так как увеличиваются концентрации продуктов реакции. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, наступает состояние *химического равновесия* и дальнейшего изменения кон-

концентраций участвующих в реакции веществ не происходит.

В случае обратимой химической реакции



зависимость скоростей прямой ($v_{\rightarrow}$) и обратной ($v_{\leftarrow}$) реакций от концентраций реагирующих веществ выражается соотношениями:

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} [A] [B]; \quad v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} [C] [D]$$

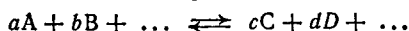
В состоянии химического равновесия $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$ т. е., $k_{\rightarrow} [A] [B] = k_{\leftarrow} [C] [D]$. Отсюда:

$$k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow} = \frac{[C] [D]}{[A] [B]} = K$$

Здесь K — константа равновесия реакции

Концентрации, входящие в выражение константы равновесия, называются *равновесными концентрациями*. Константа равновесия — постоянная при данной температуре величина, выражающая соотношение между равновесными концентрациями продуктов реакции (числитель) и исходных веществ (знаменатель). Чем больше константа равновесия, тем «глубже» протекает реакция, т. е. тем больше выход её продуктов.

В химической термодинамике доказывается, что для общего случая химической реакции



справедливо аналогичное выражение для константы равновесия реакции:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

В выражение константы равновесия гетерогенной реакции, как и в выражение закона действия масс, входят только концентрации веществ, находящихся в жидкой или газообразной фазе, так как концентрации твердых веществ остаются, как правило, постоянными.

Катализатор не влияет на значение константы равновесия, поскольку он одинаково снижает энергию активации прямой и обратной реакций и поэтому одинаково изменяет скорости прямой и обратной реакций. Катализатор лишь ускоряет достижение равновесия, но не влияет на количественный выход продуктов реакции.

Пример 6. В системе $A(г.) + 2B(г.) = C(г.)$ равновесные концентрации равны: $[A] = 0,06$ моль/л; $[B] = 0,12$ моль/л; $[C] = 0,216$ моль/л. Найти константу равновесия реакции и исходные концентрации веществ А и В.

Решение. Константа равновесия данной реакции выражается уравнением:

$$K = \frac{[C]}{[A][B]^2}$$

Подставляя в него данные задачи, получаем:

$$K = \frac{0,216}{0,06 \cdot (0,12)^2} = 2,5$$

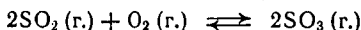
Для нахождения исходных концентраций веществ А и В учтем, что, согласно уравнению реакции, из 1 моля А и 2 молей В образуется 1 моль С. Поскольку по условию задачи в каждом литре системы образовалось 0,216 моля вещества С, то при этом было израсходовано 0,216 моля А и $0,216 \cdot 2 = 0,432$ моля В. Таким образом, искомые исходные концентрации равны:

$$[A_0] = 0,06 + 0,216 = 0,276 \text{ моль/л;}$$

$$[B_0] = 0,12 + 0,432 = 0,552 \text{ моль/л}$$

Пример 7. В закрытом сосуде смешано 8 молей SO_2 и 4 моля O_2 . Реакция протекает при постоянной температуре. К моменту наступления равновесия в реакцию вступает 80% первоначального количества SO_2 . Определить давление газовой смеси при равновесии, если исходное давление составляло 300 кПа.

Решение. Уравнение протекающей реакции



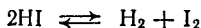
Согласно условию задачи, в реакцию вступило 80%, т. е. 6,4 моля SO_2 осталось неизрасходованным 1,6 моля SO_2 . По уравнению реакции на каждые 2 моля SO_2 расходуется 1 моль O_2 , причем образуется 2 моля SO_3 . Следовательно, на 6,4 моля SO_2 в реакцию вступило 3,2 моля O_2 и образовалось 6,4 моля SO_3 ; осталось неизрасходованным $4 - 3,2 = 0,8$ моля O_2 .

Таким образом, общее число молей газов составляло до протекания реакции $8 + 4 = 12$ молей, а после достижения равновесия $1,6 + 0,8 + 6,4 = 8,8$ моля. В закрытом сосуде при постоянной температуре давление газовой смеси пропорционально общему количеству составляющих ее газов. Следовательно, давление при равновесии (P) определится из пропорции: $12 : 8,8 = 300 : P$, откуда

$$P = 8,8 \cdot 300 / 12 = 220 \text{ кПа}$$

Пример 8. При некоторой температуре константа диссоциации иодоводорода на простые вещества равна $6,25 \cdot 10^{-2}$. Какой процент HI диссоциирует при этой температуре?

Решение. Уравнение реакции диссоциации HI :



Обозначим начальную концентрацию HI через C (моль/л). Если к моменту наступления равновесия из каждых C молей иодоводорода диссоциировано x молей, то при этом, согласно уравнению

реакции, образовалось $0,5x$ моля H_2 и $0,5x$ моля I_2 . Таким образом, равновесные концентрации составляют:

$$[HI] = (C - x) \text{ моль/л}; \quad [H_2] = [I_2] = 0,5x \text{ моль/л}$$

Подставим эти значения в выражение константы равновесия реакции:

$$K = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2}; \quad 6,25 \cdot 10^{-2} = \frac{0,5x \cdot 0,5x}{(C - x)^2}$$

Извлекая из обеих частей уравнения квадратный корень, получим:

$$0,25 = 0,5x / (C - x) \quad \text{откуда} \quad x = 0,333C$$

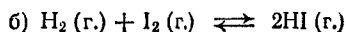
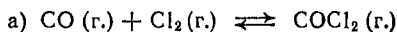
Таким образом, к моменту наступления равновесия диссоциировало 33,3% исходного количества йодоводорода.

При изменении условий протекания реакции (температуры, давления, концентрации какого-либо из участвующих в реакции веществ) скорости прямого и обратного процессов изменяются неодинаково, и химическое равновесие нарушается. В результате преимущественного протекания реакции в одном из возможных направлений устанавливается состояние нового химического равновесия, отличающееся от исходного. Процесс перехода от одного равновесного состояния к новому равновесию называется *смещением химического равновесия*. Направление этого смещения подчиняется принципу Ле Шателье:

Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие будет ослаблено.

Так, повышение температуры приводит к смещению равновесия в направлении реакции, сопровождающейся поглощением теплоты, т. е. охлаждением системы; повышение давления вызывает смещение равновесия в направлении уменьшения общего числа молей газообразных веществ, т. е. в направлении, приводящем к понижению давления; удаление из системы одного из продуктов реакции ведет к смещению равновесия в сторону прямой реакции; уменьшение концентрации одного из исходных веществ приводит к сдвигу равновесия в направлении обратной реакции.

Пример 9. В каком направлении сместится равновесие в системах



если при неизменной температуре увеличить давление путем уменьшения объема газовой смеси?

Решение. а) Протекание реакции в прямом направлении приводит к уменьшению общего числа молей газов, т. е. к уменьшению давления в системе. Поэтому, согласно принципу Ле Шателье, повышение давления вызывает смещение равновесия в сторону прямой реакции.

б) Протекание реакции не сопровождается изменением числа молей газов и не приводит, следовательно, к изменению давления. В этом случае изменение давления не вызывает смещения равновесия.

Константа равновесия K_T химической реакции связана со стандартным изменением энергии Гиббса этой реакции ΔG_T° уравнением:

$$\Delta G_T^\circ = -2,3 RT \lg K_T$$

При 298 К (25°C) это уравнение преобразуется к виду

$$\Delta G_{298}^\circ = -5,69 \lg K_{298}$$

где ΔG_{298}° выражено в кДж/моль.

Как показывают последние уравнения, отрицательный знак ΔG° возможен только в том случае, если $\lg K > 0$, т. е. $K > 1$, а положительный, — если $\lg K < 0$, т. е. $K < 1$. Это значит, что при отрицательных значениях ΔG° равновесие смещено в направлении прямой реакции и выход продуктов реакции сравнительно велик; при положительном знаке ΔG° равновесие смещено в сторону обратной реакции и выход продуктов прямой реакции сравнительно мал. В связи с этим следует подчеркнуть, что знак ΔG° указывает на возможность или невозможность протекания реакции только в стандартных условиях, когда все реагирующие вещества находятся в стандартных состояниях. В общем же случае возможность (или невозможность) протекания реакции определяется знаком ΔG , а не ΔG° .

Пример 10. Используя справочные данные, найти приближенное значение температуры, при которой константа равновесия реакции образования водяного газа $\text{C(графит)} + \text{H}_2\text{O(г.)} \rightleftharpoons \text{CO(г.)} + \text{H}_2\text{(г.)}$ равна единице. Зависимостью ΔH° и ΔS° от температуры пренебречь.

Решение. Из уравнения

$$\Delta G_T^\circ = -2,3RT \lg K_T$$

следует, что при $K_T = 1$ стандартная энергия Гиббса химической реакции равна нулю. Тогда из соотношения

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$$

вытекает, что при соответствующей температуре $\Delta H_T^\circ = T\Delta S_T^\circ$, откуда

$$T = \Delta H_T^\circ / \Delta S_T^\circ$$

Согласно условию задачи, для расчета можно воспользоваться значениями ΔH_{298}° и ΔS_{298}° реакции, которые находим в табл. 5 приложения:

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{CO} - \Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{H}_2\text{O} = -110,5 - (-241,8) = 131,3 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = S_{298}^\circ \text{CO} + S_{298}^\circ \text{H}_2 - S_{298}^\circ \text{C} - S_{298}^\circ \text{H}_2\text{O} =$$

$$= 197,5 + 130,5 - 5,7 - 188,7 = 133,6 \text{ Дж/К} = 0,1336 \text{ кДж/К}$$

$$\text{Отсюда: } T = 131,3 / 0,1336 = 983 \text{ К.}$$

Задачи

325. Найти значение константы скорости реакции $A + B \rightarrow AB$, если при концентрациях веществ А и В, равных соответственно 0,05 и 0,01 моль/л, скорость реакции равна $5 \cdot 10^{-5}$ моль/(л · мин).

326. Во сколько раз изменится скорость реакции $2A + B \rightarrow A_2B$, если концентрацию вещества А увеличить в 2 раза, а концентрацию вещества В уменьшить в 2 раза?

327. Во сколько раз следует увеличить концентрацию вещества B_2 в системе $2A_2(\text{г.}) + B_2(\text{г.}) = 2A_2B(\text{г.})$, чтобы при уменьшении концентрации вещества А в 4 раза скорость прямой реакции не изменилась?

328. В два сосуда одной и той же вместимости введены: в первый — 1 моль газа А и 2 моля газа В, во второй — 2 моля газа А и 1 моль газа В. Температура в обоих сосудах одинакова. Будет ли различаться скорость реакции между газами А и В в этих сосудах, если скорость реакции выражается: а) уравнением $v_1 = k_1[A][B]$; б) уравнением $v_2 = k_2[A]^2[B]$?

329. Через некоторое время после начала реакции $3A + B \rightarrow 2C + D$ концентрации веществ составляли: $[A] = 0,03$ моль/л; $[B] = 0,01$ моль/л; $[C] = 0,008$ моль/л. Каковы исходные концентрации веществ А и В?

330. В системе $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ концентрацию увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию хлора — от 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции?

331. Реакция между веществами А и В выражается уравнением: $A + 2B \rightarrow C$. Начальные концентрации составляют: $[A]_0 = 0,03$ моль/л, $[B]_0 = 0,05$ моль/л. Константа скорости реакции равна 0,4. Найти начальную скорость реакции и скорость реакции по истечении некоторого времени, когда концентрация вещества А уменьшится на 0,01 моль/л.

332. Как изменится скорость реакции $2NO(г.) + O_2(г.) \rightarrow 2NO_2(г.)$, если: а) увеличить давление в системе в 3 раза; б) уменьшить объем системы в 3 раза; в) повысить концентрацию NO в 3 раза?

333. Две реакции протекают при $25^\circ C$ с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2,0, а второй — 2,5. Найти отношение скоростей этих реакций при $95^\circ C$.

334. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 30 градусов скорость реакции возрастает в 15,6 раза?

335. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 2,3. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции, если повысить температуру на 25 градусов?

336. При $150^\circ C$ некоторая реакция заканчивается за 16 мин. Принимая температурный коэффициент скорости реакции равным 2,5, рассчитать, через какое время закончится эта реакция, если проводить ее: а) при $200^\circ C$; б) при $80^\circ C$.

337. Изменится ли значение константы скорости реакции: а) при замене одного катализатора другим; б) при изменении концентраций реагирующих веществ?

338. Зависит ли тепловой эффект реакции от ее энергии активации? Ответ обосновать.

339. Для какой реакции — прямой или обратной — энергия активации больше, если прямая реакция идет с выделением теплоты?

340. Во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей при 298 К, если энергию активации ее уменьшить на 4 кДж/моль?

341. Чему равна энергия активации реакции, если при повышении температуры от 290 до 300 К скорость ее увеличится в 2 раза?

342. Каково значение энергии активации реакции, скорость которой при 300 К в 10 раз больше, чем при 280 К?

343. Энергия активации реакции $\text{O}_3(\text{г.}) + \text{NO}(\text{г.}) \rightarrow \text{O}_2(\text{г.}) + \text{NO}_2(\text{г.})$ равна 10 кДж/моль. Во сколько раз изменится скорость реакции при повышении температуры от 27 до 37 °С?

344. Зависит ли температурный коэффициент скорости реакции от значения энергии активации? Ответ обосновать.

345. Зависит ли значение энергии активации реакции в случае гетерогенного катализа от площади поверхности катализатора и от ее структуры?

346. Реакция $2\text{H}_2(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$ протекает с выделением теплоты. Однако для того, чтобы реакция началась, исходную смесь газов надо нагреть. Как это объяснить?

347. Схематически изобразить энергетическую диаграмму экзотермической реакции $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{AB}$. Какая реакция — прямая или обратная — характеризуется большей константой скорости?

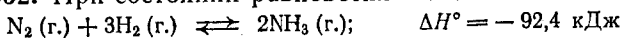
348. Схематически изобразить энергетическую диаграмму реакции $\text{A} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_3} \text{C}$, если $k_1 > k_2 > k_3$, а для реакции в целом $\Delta H > 0$.

349. Почему в цепной реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ зарождение цепи начинается с радикала $\text{Cl} \cdot$, а не с радикала $\text{H} \cdot$?

350. Реакция $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ протекает в закрытом сосуде при постоянной температуре; исходные вещества взяты в эквивалентных количествах. К моменту наступления равновесия остается 50% начального количества CO . Определить давление равновесной газовой смеси, если первоначальное давление равнялось 100 кПа (750 мм рт. ст.).

351. В закрытом сосуде установилось равновесие: $\text{CO}_2(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{г.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г.})$; константа равновесия равна единице. Определить: а) сколько процентов CO_2 подвергнется превращению в CO при данной температуре, если смешать 1 моль CO_2 и 5 молей H_2 ? б) в каких объемных соотношениях были смешаны CO_2 и H_2 , если к моменту наступления равновесия в реакцию вступило 90% первоначального количества водорода?

352. При состоянии равновесия в системе



концентрации участвующих веществ равны: $[\text{N}_2] = 3 \text{ моль/л}$; $[\text{H}_2] = 9 \text{ моль/л}$; $[\text{NH}_3] = 4 \text{ моль/л}$. Опре-

делить: а) исходные концентрации H_2 и N_2 ; б) в каком направлении сместится равновесие с ростом температуры? в) в каком направлении сместится равновесие, если уменьшить объем реакционного сосуда?

353. Константа равновесия реакции $\text{FeO}(\text{к.}) + \text{CO}(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{к.}) + \text{CO}_2(\text{г.})$ при некоторой температуре равна 0,5. Найти равновесные концентрации CO и CO_2 , если начальные концентрации этих веществ составляли: $[\text{CO}]_0 = 0,05$ моль/л, $[\text{CO}_2]_0 = 0,01$ моль/л.

354. Равновесие в системе $\text{H}_2(\text{г.}) + \text{I}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{г.})$ установилось при следующих концентрациях: $[\text{H}_2] = 0,025$ моль/л; $[\text{I}_2] = 0,005$ моль/л; $[\text{HI}] = 0,09$ моль/л. Определить исходные концентрации иода и водорода.

355. При некоторой температуре равновесие в системе $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ установилось при следующих концентрациях: $[\text{NO}_2] = 0,006$ моль/л; $[\text{NO}] = 0,024$ моль/л. Найти константу равновесия реакции и исходную концентрацию NO_2 .

356. Для реакции $\text{H}_2(\text{г.}) + \text{Br}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{г.})$ при некоторой температуре $K = 1$. Определить состав (в процентах по объему) равновесной реакционной смеси, если исходная смесь состояла из 3 молей H_2 и 2 молей Br_2 .

357. Константа равновесия реакции $\text{A}(\text{г.}) + \text{B}(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{г.}) + \text{D}(\text{г.})$ равна единице. Сколько процентов вещества А подвергнется превращению, если смешать 3 моля вещества А и 5 молей вещества В?

358. После смешивания газов А и В в системе $\text{A}(\text{г.}) + \text{B}(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{г.}) + \text{D}(\text{г.})$ устанавливается равновесие при следующих концентрациях: $[\text{B}] = 0,05$ моль/л; $[\text{C}] = 0,02$ моль/л. Константа равновесия реакции равна $4 \cdot 10^{-2}$. Найти исходные концентрации веществ А и В.

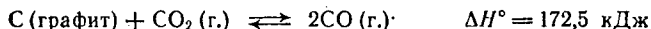
359. Найти константу равновесия реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, если начальная концентрация N_2O_4 составляла 0,08 моль/л, а к моменту наступления равновесия диссоциировало 50% N_2O_4 .

360. В замкнутом сосуде протекает реакция $\text{AB}(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{A}(\text{г.}) + \text{B}(\text{г.})$. Константа равновесия реакции равна 0,04, а равновесная концентрация вещества В составляет 0,02 моль/л. Найти начальную концентрацию вещества АВ. Сколько процентов вещества АВ разложилось?

361. Константа равновесия реакции $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ равна единице. Начальная концентрация $[\text{A}]_0 = 0,02$ моль/л. Сколько процентов вещества А подвер-

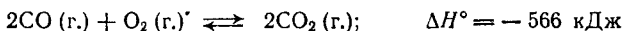
гается превращению, если начальные концентрации $[B]_0$ равны 0,02, 0,1 и 0,2 моль/л?

362. Система



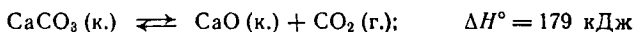
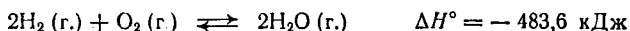
находится в состоянии равновесия. Указать: а) как изменится содержание CO в равновесной смеси с повышением температуры при неизменном давлении? С ростом общего давления при неизменной температуре? б) изменится ли константа равновесия при повышении общего давления и неизменной температуре? При увеличении температуры? При введении в систему катализатора?

363. В каком направлении сместятся равновесия



а) при понижении температуры? б) при повышении давления?

364. Как повлияет на равновесие следующих реакций

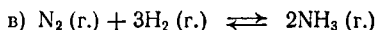
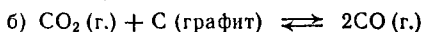


а) повышение давления; б) повышение температуры?

365. Указать, какими изменениями концентраций реагирующих веществ можно сместить вправо равновесие реакции $CO_2(\text{г.}) + C(\text{графит}) \rightleftharpoons 2CO(\text{г.})$

366. В каком направлении сместится равновесие реакции $A_2(\text{г.}) + B_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2AB(\text{г.})$, если давление увеличить в 2 раза и одновременно повысить температуру на 10 градусов? Температурные коэффициенты скорости прямой и обратной реакций равны соответственно 2 и 3. Каков знак ΔH° этой реакции?

367. Пользуясь табличными данными, вычислить константы равновесия следующих реакций при 298 и при 1000 К:



Изменениями ΔH° и ΔS° с температурой пренебречь.

368. Вычислить температуру, при которой константа равновесия реакции $2NO_2(\text{г.}) \rightleftharpoons N_2O_4(\text{г.})$ равна единице. Изменениями ΔH° и ΔS° с температурой пренебречь.

В каком направлении сместится равновесие при температуре более низкой, чем найденная?

369. Считая, что ΔH° и ΔS° реакции $4\text{HCl}(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.}) + 2\text{Cl}_2(\text{г.})$ не зависят от температуры, найти температуру, при которой константа равновесия этой реакции равна единице.

370. Стандартное изменение энергии Гиббса для реакции $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{AB}$ при 298 К равно -8 кДж/моль. Начальные концентрации $[\text{A}]_0 = [\text{B}]_0 = 1$ моль/л. Найти константу равновесия реакции и равновесные концентрации веществ А, В и АВ.

371. Почему во многих случаях реакция практически не протекает, хотя ΔG° реакции отрицательно? Какими способами можно в подобных случаях добиться протекания реакции?

372. Для реакции $\text{A}_2(\text{г.}) + \text{B}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{AB}(\text{г.})$ значение ΔG° в некотором интервале температур положительно. Означает ли это, что вещество АВ не может быть получено в этом интервале температур прямым взаимодействием A_2 и B_2 ? Ответ обосновать.

Вопросы для самоконтроля

373. Как изменится скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$, если объем реакционного сосуда увеличить в 2 раза: а) уменьшится в 4 раза; б) уменьшится в 8 раз; в) возрастет в 4 раза; г) возрастет в 8 раз?

374. Чем объясняется повышение скорости реакции при введении в систему катализатора: а) уменьшением энергии активации; б) увеличением средней кинетической энергии молекул; в) возрастанием числа столкновений; г) ростом числа активных молекул?

375. Какие из перечисленных воздействий приведут к изменению константы скорости реакции: а) изменение давления; б) изменение температуры; в) изменение объема реакционного сосуда; г) введение в систему катализатора; д) изменение концентрации реагирующих веществ?

376. Какое влияние оказывает перемешивание на скорость протекания гетерогенной химической реакции: а) во всех случаях увеличивает скорость реакции; б) в некоторых случаях увеличивает скорость реакции; в) не влияет на скорость реакции?

377. Увеличение скорости реакции с повышением температуры, вызывается главным образом: а) увеличением средней кинетической энергии молекул; б) возрастанием числа активных молекул; в) ростом числа столкновений?

378. При 20°C константа скорости некоторой реакции равна 10^{-4} мин^{-1} , а при 50°C — $8 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции: а) 2; б) 3; в) 4?

379. Скорость каких реакций увеличивается с ростом температуры: а) любых; б) протекающих с выделением энергии; в) протекающих с поглощением энергии?

380. Если константа скорости одной реакции (k') больше константы скорости второй реакции (k''), то какое соотношение между энергиями активации этих реакций правильно: а) $E'_a > E''_a$; б) $E'_a < E''_a$; в) нельзя определить?

381. Какие из перечисленных воздействий приведут к изменению значения константы равновесия химических реакций: а) изменение давления; б) изменение температуры; в) замена катализатора; г) изменение концентраций реагирующих веществ?

382. Если объем закрытого реакционного сосуда, в котором установилось равновесие $2\text{SO}_2(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г.})$, уменьшить в 2 раза, то: а) скорости прямой и обратной реакций останутся одинаковыми; б) скорость прямой реакции станет в 2 раза больше скорости обратной реакции; в) равновесие не сместится; г) равновесие сместится вправо; д) равновесие сместится влево?

383. Какие воздействия на систему $4\text{HCl}(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$ приведут к смещению равновесия влево: а) увеличение концентрации O_2 ; б) увеличение концентрации Cl_2 ; в) повышение давления; г) возрастание объема реакционного сосуда?

384. В каком направлении сместится равновесие в системе $4\text{Fe}(\text{к.}) + 3\text{O}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к.})$ при увеличении давления: а) в сторону прямой реакции; б) в сторону обратной реакции; в) не сместится?

385. Какими воздействиями на систему $\text{A}(\text{г.}) + \text{B}(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{AB}(\text{г.})$ можно увеличить равновесную концентрацию продукта реакции AB , если ΔH° реакции от-

рицательно: а) введением в систему катализатора; б) повышением температуры; в) понижением температуры; г) введением в реакционный сосуд дополнительного количества вещества В?

386. Для некоторой реакции $\Delta G^\circ < 0$. Какие из приведенных утверждений правильны: а) константа равновесия реакции больше единицы; б) константа равновесия реакции меньше единицы; в) в равновесной смеси преобладают исходные вещества; г) в равновесной смеси преобладают продукты реакции?

387. Для некоторой самопроизвольно протекающей реакции $\Delta S^\circ < 0$. Как будет изменяться константа равновесия с повышением температуры: а) увеличиваться; б) уменьшаться; в) по данным задачи нельзя определить?

388. С ростом температуры значение константы равновесия реакции $\text{H}_2\text{O}(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г.}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г.})$ возрастает. Каков знак ΔH_{298}° этой реакции: а) $\Delta H^\circ > 0$; б) $\Delta H^\circ < 0$; в) по данным задачи нельзя определить?

389. Для некоторой реакции $\Delta G^\circ > 0$. Какие из приведенных утверждений правильны: а) $K > 1$; б) $K < 1$; в) в равновесной смеси преобладают продукты реакции; г) в равновесной смеси преобладают исходные вещества?

390. Константа равновесия некоторой реакции при 293 К равна $5 \cdot 10^{-3}$, а при 1000 К составляет $2 \cdot 10^{-6}$. Каков знак ΔH° этой реакции: а) $\Delta H^\circ > 0$; б) $\Delta H^\circ < 0$?

Глава VI

РАСТВОРЫ

1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА В РАСТВОРЕ. РАСТВОРИМОСТЬ

Содержание растворенного вещества в растворе может быть выражено либо безразмерными единицами — долями или процентами, либо величинами размерными — концентрациями. Ниже приведены наиболее часто

употребляемые в химии способы выражения содержания растворенного вещества в растворе:

Способ выражения содержания растворенного вещества в растворе	Определение
Массовая доля (C)	Процентное отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора: например, $C = 9,25\%$ (масс.)
Мольная доля (N_i)	Отношение количества растворенного вещества (или растворителя) к сумме количеств всех веществ, находящихся в растворе. Например, в системе, состоящей из растворителя и единственного растворенного вещества, мольная доля последнего (N_2) равна $N_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$ а мольная доля растворителя (N_1) равна $N_1 = n_1 / (n_1 + n_2)$ где n_1 и n_2 — соответственно количество вещества растворителя и количество растворенного вещества
Молярная концентрация или молярность (C_M или M)	Отношение количества растворенного вещества к объему раствора; например, $1,5 M$ раствор или $C_M = 1,5$ моль/л
Моляльная концентрация или моляльность (m)	Отношение количества растворенного вещества к массе растворителя; например, $m = 1,5$ моль/кг (H_2O)
Эквивалентная концентрация или нормальность (C_N или n .)	Отношение числа эквивалентов растворенного вещества к объему раствора; например, $0,75 n$ раствор или $C_N = 0,75$ моль/л

Пример 1. В 250 г воды растворено 50 г кристаллогидрата $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Вычислить массовую долю кристаллогидрата и безводного сульфата железа(II) в растворе.

Решение. Масса полученного раствора составляет 300 г. Массовую долю кристаллогидрата находим из пропорции:

$$\begin{array}{ll} 300 \text{ г раствора} & - 100\% \\ 50 \text{ г кристаллогидрата} & - x\% \end{array}$$

$$x = 50 \cdot 100 / 300 = 16,7\%$$

Теперь вычислим массу безводной соли в 50 г кристаллогидрата. Мольная масса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ равна 278 г/моль, а мольная масса $FeSO_4$ составляет 152 г/моль. Содержание $FeSO_4$ в 50 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ найдем из пропорции:

$$278 : 152 = 50 : x; \quad x = 50 \cdot 152 / 278 = 27,4 \text{ г}$$

Отсюда массовая доля безводной соли в 300 г раствора равна

$$C = 27,4 \cdot 100/300 = 9,1\%$$

Пример 2. Найти массы воды и медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимые для приготовления одного литра раствора, содержащего 8% (масс.) безводной соли. Плотность 8% раствора CuSO_4 равна 1,084 г/мл.

Решение. Масса 1 л полученного раствора будет составлять $1,084 \cdot 1000 = 1084$ г. В этом растворе должно содержаться 8% безводной соли, т. е. $1084 \cdot 0,08 = 86,7$ г. Массу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (молярная масса 249,7 г/моль), содержащую 86,7 г безводной соли (молярная масса 159,6 г/моль), найдем из пропорции

$$249,7 : 159,6 = x : 86,7; \quad x = 249,7 \cdot 86,7/159,6 = 135,6 \text{ г}$$

Необходимая для приготовления раствора масса воды составит $1084 - 135,6 = 948,4$ г.

Пример 3. Какой объем 96%-ной (по массе) серной кислоты (плотностью $\rho = 1,84$ г/мл) и какую массу воды нужно взять для приготовления 100 мл 15%-ного (по массе) раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,10$ г/мл).

Решение. Найдем массу 100 мл 15% раствора H_2SO_4 . Она составляет $100 \cdot 1,10 = 110$ г. Масса H_2SO_4 , содержащаяся в 110 г этого раствора, равна $15 \cdot 110/100 = 16,5$ г.

Теперь найдем объем 96% раствора, содержащего 16,5 г H_2SO_4 . 1 мл раствора с массой 1,84 г содержит $1,84 \cdot 0,96 = 1,77$ г H_2SO_4 . Следовательно, искомый объем исходного раствора H_2SO_4 равен $16,5/1,77 = 9,32$ мл.

Итак, для приготовления 100 мл 15% раствора H_2SO_4 требуется 9,32 мл 96% раствора H_2SO_4 и $110 - 16,5 = 93,5$ г H_2O .

Пример 4. Какую массу воды нужно прибавить к 200 мл 30%-ного (по массе) раствора NaOH ($\rho = 1,33$ г/мл) для получения 10% раствора щелочи?

Решение. Масса 200 мл исходного раствора NaOH равна $200 \cdot 1,33 = 266$ г. В этом растворе содержится 30% NaOH , т. е. $266 \cdot 0,3 = 79,8$ г. По условию задачи эта масса составит 10% от общей массы разбавленного раствора. Тогда масса полученного раствора будет равна $(79,8/10) \cdot 100 = 798$ г. Следовательно, к исходному раствору необходимо прибавить $798 - 266 = 532$ г воды.

Пример 5. Найти моляльность и молярную долю растворенного вещества в 67%-ном (по массе) растворе сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Решение. Массу сахарозы, приходящуюся на 1000 г воды, найдем из пропорции:

$$1000 : 33 = x : 67; \quad x = 67 \cdot 100/33 = 2030 \text{ г}$$

Поскольку молярная масса сахарозы равна 342 г/моль, то моляльность $m = 2030/342 = 5,96$ моль/кг.

Молярная доля растворенного вещества $N_2 = n_2/(n_1 + n_2)$. В 100 г раствора содержится 67 г сахарозы и 33 г воды, откуда $n_1 = 33/18 = 1,83$ моля и $n_2 = 67/342 = 0,196$ моля. Следовательно

$$N_2 = 0,196/(1,83 + 0,196) = 0,097$$

Пример 6. Найти моляльность, нормальность и молярность 15%-ного (по массе) раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,10$ г/мл).

Решение. Для вычисления моляльности найдем сначала массу серной кислоты, приходящуюся на 100 г воды:

$$1000 : 85 = x : 15; \quad x = 15 \cdot 1000/85 = 176,5 \text{ г.}$$

Молярная масса H_2SO_4 равна 98 г/моль; следовательно, $m = 176,5/98 = 1,80$ моль/кг.

Для расчета нормальности и молярности раствора найдем массу серной кислоты, содержащуюся в 1000 мл (т. е. в $1000 \cdot 1,1 = 1100$ г) раствора:

$$1100 : 100 = y : 15; \quad y = 1100 \cdot 15/100 = 165 \text{ г}$$

Эквивалентная масса серной кислоты равна 49 г/моль. Следовательно, $C_n = 165/49 = 3,37$ н. и $C_m = 165/98 = 1,68$ моль/л.

Пример 7. Какие объемы 2 и 6 М растворов HCl нужно смешать для приготовления 500 мл 3 М раствора? Изменением объема при смешивании пренебречь.

Решение. В 500 мл 3 М раствора содержится $0,5 \cdot 3 = 1,5$ моля HCl . Обозначим нужный объем 6 М раствора через x , тогда необходимый объем 2 М раствора равен $(0,5 - x)$ л. В x л 6 М раствора содержится 6х молей HCl , а в $(0,5 - x)$ л 2 М раствора — $2(0,5 - x)$ молей HCl . Поскольку общее количество HCl в растворе должно быть равно 1,5 моля, можно написать:

$$6x + 2(0,5 - x) = 1,5; \quad x = 0,125 \text{ л}$$

Значит, для приготовления требуемого раствора надо взять 125 мл 6 М и 375 мл 2 М растворов HCl .

Пример 8. Для нейтрализации 42 мл H_2SO_4 потребовалось добавить 14 мл 0,3 н. щелочи. Определить молярность раствора H_2SO_4 .

Решение. Поскольку вещества взаимодействуют в эквивалентных количествах, то можно написать

$$C_{n, \text{к}} v_{\text{к}} = C_{n, \text{щ}} v_{\text{щ}}$$

где $C_{n, \text{к}}$ и $C_{n, \text{щ}}$ — нормальности кислоты и щелочи; $v_{\text{к}}$ и $v_{\text{щ}}$ — соответствующие объемы.

Следовательно

$$C_{n, \text{к}} \cdot 42 = 14 \cdot 0,3; \quad C_{n, \text{к}} = 14 \cdot 0,3/42 = 0,1$$

т. е. концентрация кислоты 0,1 н. Эквивалент серной кислоты равен 0,5 моля. Отсюда молярность кислоты составляет $0,1 \cdot 0,5 = 0,05$ моль/л.

Растворимость вещества измеряется содержанием вещества в его насыщенном растворе. Обычно растворимость твердых веществ и жидкостей выражают значением *коэффициента растворимости*, т. е. массой вещества, растворяющегося при данных условиях в 100 г растворителя с образованием насыщенного раствора.

Растворимость газов часто характеризуют *коэффициентом абсорбции*, который выражает объем газа, растворяющегося в одном объеме растворителя с образованием насыщенного раствора. Согласно закону Генри, масса газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объеме жидкости, прямо пропорциональна парциальному давлению газа. Из закона Генри следует, что объем растворяющегося газа (а значит, и коэффициент абсорбции) не зависит при данной температуре от парциального давления газа.

Пример 9. При 60°C насыщенный раствор KNO_3 содержит 52,4% (масс.) соли. Найти коэффициент растворимости соли при этой температуре.

Решение. Коэффициент растворимости находим из пропорции:

На 47,6 г H_2O приходится	52,4 г KNO_3
На 100 г H_2O »	x г KNO_3

$$x = 100 \cdot 52,4 / 47,6 = 110 \text{ г}$$

Таким образом, растворимость KNO_3 при 60°C равна 110 г в 100 г H_2O .

Пример 10. При охлаждении 300 г 15%-ного (по массе) раствора часть растворенного вещества выпала в осадок и концентрация раствора стала равной 8%. Чему равна масса выпавшего в осадок вещества?

Решение. В 300 г 15%-ного раствора содержится 45 г растворенного вещества и 255 г растворителя. При охлаждении количество растворителя не изменилось. Содержание растворенного вещества в 255 г растворителя находим из пропорции:

92 г растворителя содержат	8 г вещества
255 г »	x г »

$$x = 8 \cdot 255 / 92 = 22,2 \text{ г}$$

Таким образом, при охлаждении раствора в осадок вышло 45 — 22,2 = 22,8 г растворенного вещества.

Пример 11. Коэффициенты абсорбции кислорода и азота при 0°C равны соответственно 0,049 и 0,23. Газовую смесь, содержащую 20% (об.) O_2 и 80% (об.) N_2 , взболтали с водой при 0°C до получения насыщенного раствора. Найти процентное соотношение (по объему) растворенных в воде газов.

Решение. По условию задачи в 1 л воды растворяется 49 мл O_2 и 23 мл N_2 . Однако непосредственно сравнивать эти объемы нельзя, так как парциальные давления растворенных газов различны и составляют соответственно 0,2 и 0,8 от общего давления газовой смеси. Если принять последнее за единицу, то объемы растворенных кислорода и азота, приведенные к этому давлению, будут равны $49 \cdot 0,2 = 9,8$ мл O_2 и $23 \cdot 0,8 = 18,4$ мл N_2 ; общий объем растворенных газов составит, следовательно, $9,8 + 18,4 = 28,2$ мл.

Находим процентное содержание каждого газа:

$$9,8 \cdot 100 / 28,2 = 35\% \text{ (об.) } \text{O}_2 \text{ и } 18,4 \cdot 100 / 28,2 = 65\% \text{ (об.) } \text{N}_2$$

Задачи

391. Найти массовую долю глюкозы в растворе, содержащем 280 г воды и 40 г глюкозы.

392. Сколько граммов Na_2SO_3 потребуется для приготовления 5 л 8%-ного (по массе) раствора ($\rho = 1,075$ г/мл)?

393. 1 мл 25%-ного (по массе) раствора содержит 0,458 г растворенного вещества. Какова плотность этого раствора?

394. Из 400 г 50%-ного (по массе) раствора H_2SO_4 выпариванием удалили 100 г воды. Чему равна массовая доля H_2SO_4 в оставшемся растворе?

395. При 25°C растворимость NaCl равна 36,0 г в 100 г воды. Найти массовую долю NaCl в насыщенном растворе.

396. Сколько граммов 30%-ного (по массе) раствора NaCl нужно добавить к 300 г воды, чтобы получить 10%-ный раствор соли?

397. В какой массе воды надо растворить 67,2 л HCl (объем измерен при нормальных условиях), чтобы получить 9%-ный (по массе) раствор HCl ?

398. Какую массу 20%-ного (по массе) раствора KOH надо добавить к 1 кг 50%-ного (по массе) раствора, чтобы получить 25%-ный раствор?

399. Определить массовую долю вещества в растворе, полученном смешением 300 г 25%-ного и 400 г 40%-ного (по массе) растворов этого вещества.

400. Из 400 г 20%-ного (по массе) раствора при охлаждении выделилось 50 г растворенного вещества. Чему равна массовая доля этого вещества в оставшемся растворе?

401. Какой объем воды надо прибавить к 100 мл 20%-ного (по массе) раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,14$ г/мл), чтобы получить 5%-ный раствор?

402. К 500 мл 32%-ной (по массе) HNO_3 ($\rho = 1,20$ г/мл) прибавили 1 л воды. Чему равна массовая доля HNO_3 в полученном растворе?

403. До какого объема надо разбавить 500 мл 20%-ного (по массе) раствора NaCl ($\rho = 1,152$ г/мл), чтобы получить 4,5%-ный раствор ($\rho = 1,029$ г/мл)?

404. Найти массовую долю азотной кислоты в растворе, в 1 л которого содержится 224 г HNO_3 ($\rho = 1,12$ г/мл).

405. Плотность 26%-ного (по массе) раствора KOH равна 1,24 г/мл. Сколько молей KOH находится в 5 л раствора?

406. Для приготовления 5%-ного (по массе) раствора MgSO_4 взято 400 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Найти массу полученного раствора.

407. Сколько молей $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ надо прибавить к 100 молям воды, чтобы получить 10%-ный (по массе) раствор MgSO_4 ?

408. Определить массовую долю CuSO_4 в растворе, полученном при растворении 50 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 450 г воды.

409. В какой массе воды нужно растворить 25 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, чтобы получить 8%-ный (по массе) раствор CuSO_4 ?

410. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ надо растворить в 800 г воды, чтобы получить 10%-ный (по массе) раствор Na_2SO_4 ?

411. Сколько граммов 2%-ного (по массе) раствора AgNO_3 дадут при взаимодействии с избытком NaCl 14,35 г осадка AgCl ?

412. Сколько литров NH_3 (объем измерен при нормальных условиях) следует растворить в 200 г 10%-ного (по массе) раствора NH_4OH , чтобы получить 15%-ный раствор NH_4OH ?

413. Сколько граммов SO_3 надо растворить в 400 г H_2O , чтобы получить 15%-ный (по массе) раствор H_2SO_4 ?

414. Найти массу NaNO_3 , необходимую для приготовления 300 мл 0,2 М раствора.

415. Сколько граммов Na_2CO_3 содержится в 500 мл 0,25 н. раствора?

416. В каком объеме 0,1 н. раствора содержится 8 г CuSO_4 ?

417. Для нейтрализации 30 мл 0,1 н. раствора щелочи потребовалось 12 мл раствора кислоты. Определить нормальность кислоты.

418. Найти молярность 36,2%-ного (по массе) раствора HCl , плотность которого 1,18 г/мл.

419. В каком объеме 1 М раствора и в каком объеме 1 н. раствора содержится 114 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$?

420. Растворимость хлорида кадмия при 20 °С равна 114,1 г в 100 г воды. Вычислить массовую долю и молярность CdCl_2 в насыщенном растворе.

421. Сколько миллилитров 96%-ного (по массе) раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ г/мл) нужно взять для приготовления 1 л 0,25 н. раствора?

422. Сколько миллилитров 0,5 М раствора H_2SO_4 можно приготовить из 15 мл 2,5 М раствора?

423. Какой объем 0,1 М раствора H_3PO_4 можно приготовить из 75 мл 0,75 н. раствора?

424. Какой объем 6,0 М раствора HCl нужно взять для приготовления 25 мл 2,5 М раствора HCl ?

425. Плотность 40%-ного (по массе) раствора HNO_3 равна 1,25 г/мл. Рассчитать молярность и моляльность этого раствора.

426. Вычислить массовую долю гидроксида натрия в 9,28 н. растворе NaOH ($\rho = 1,310$ г/мл).

427. Вычислить мольные доли спирта и воды в 96%-ном (по массе) растворе этилового спирта.

428. В 1 кг воды растворено 666 г KOH ; плотность раствора равна 1,395 г/мл. Найти: а) массовую долю KOH ; б) молярность; в) моляльность; г) мольные доли щелочи и воды.

429. Плотность 15%-ного (по массе) раствора H_2SO_4 равна 1,105 г/мл. Вычислить: а) нормальность; б) молярность; в) моляльность раствора.

430. Плотность 9%-ного (по массе) раствора сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ равна 1,035 г/мл. Вычислить: а) концентрацию сахарозы в г/л; б) молярность; в) моляльность раствора.

431. Найти массу воды, необходимую для приготовления раствора хлорида натрия, содержащего 1,50 моля NaCl на 1000 г H_2O , если имеется 10 г NaCl ?

432. Какой объем 2 н. раствора H_2SO_4 потребуется для приготовления 500 мл 0,5 н. раствора?

433. Какой объем 0,05 н. раствора можно получить из 100 мл 1 н. раствора?

434. Какой объем 2 М раствора Na_2CO_3 надо взять для приготовления 1 л 0,25 н. раствора?

435. Сколько миллилитров концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19$ г/мл), содержащей 38% (масс.) HCl , нужно взять для приготовления 1 л 2 н. раствора?

436. К 100 мл 96%-ной (по массе) H_2SO_4 (плотность 1,84 г/мл) прибавили 400 мл воды. Получился раствор плотностью 1,220 г/мл. Вычислить его эквивалентную концентрацию и массовую долю H_2SO_4 .

437. Рассчитать нормальность концентрированной соляной кислоты (плотность 1,18 г/мл), содержащей 36,5% (масс.) HCl .

438. Какой объем 10%-ной (по массе) серной кислоты ($\rho = 1,07$ г/мл) потребуется для нейтрализации раствора, содержащего 16,0 г NaOH ?

439. Имеется раствор, в 1 л которого содержится 18,9 г HNO_3 , и раствор, содержащий в 1 л 3,2 г NaOH . В каком объемном отношении нужно смешать эти рас-

творы для получения раствора, имеющего нейтральную реакцию?

440. Какой объем 0,2 н. раствора щелочи потребуется для осаждения в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ всего железа, содержащегося в 100 мл 0,5 н. раствора FeCl_3 ?

441. Сколько граммов CaCO_3 выпадает в осадок, если к 400 мл 0,5 н. раствора CaCl_2 прибавить избыток раствора соды?

442. Для нейтрализации 20 мл 0,1 н. раствора кислоты потребовалось 8 мл раствора NaOH . Сколько граммов NaOH содержит 1 л этого раствора?

443. На нейтрализацию 40 мл раствора щелочи израсходовано 25 мл 0,5 н. раствора H_2SO_4 . Какова нормальность раствора щелочи? Какой объем 0,5 н. раствора HCl потребовался бы для той же цели?

444. Для нейтрализации раствора, содержащего 2,25 г кислоты, потребовалось 25 мл 2 н. раствора щелочи. Определить эквивалентную массу кислоты.

445. На нейтрализацию 20 мл раствора содержащего в 1 л 12 г щелочи, израсходовано 24 мл 0,25 н. раствора кислоты. Рассчитать эквивалентную массу щелочи.

446. Какой объем 15%-ного (по массе) раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,10$ г/мл) потребуется для полного растворения 24,3 г Mg ? 27,0 г Al ?

447. Для полного осаждения BaSO_4 из 100 г 15%-ного (по массе) раствора BaCl_2 потребовалось 14,4 мл H_2SO_4 . Найти нормальность раствора H_2SO_4 .

448. В 500 г воды растворено при нагревании 300 г NH_4Cl . Какая масса NH_4Cl выделится из раствора при охлаждении его до 50°C , если растворимость NH_4Cl при этой температуре равна 50 г в 100 г воды?

449. Растворимость хлората калия при 70°C равна 30,2 г, а при 30°C — 10,1 г в 100 г воды. Сколько граммов хлората калия выделится из 70 г насыщенного при 70°C раствора, если его охладить до 30°C ?

450. Коэффициент растворимости сульфата меди при 30°C равен 25 г на 100 г H_2O . Будет ли при этой температуре 18% раствор соли насыщенным?

451. Сколько граммов нитрата калия выкристаллизуется из 105 г насыщенного при 60°C раствора, если охладить его до 0°C ? Коэффициенты растворимости соли при указанных температурах соответственно равны 110 и 13 г в 100 г H_2O .

452. 1 л воды насыщен CO_2 при 0°C под давлением 506,6 кПа (3800 мм рт. ст.). Какой объем займет растворенный газ, если выделить его из воды и привести к нормальным условиям? Растворимость CO_2 при 0°C равна 171 мл в 100 мл H_2O .

453. Растворимость аммиака при 20°C равна 702 мл в 1 мл воды. Найти массовую долю аммиака в насыщенном растворе. Парциальное давление NH_3 считать равным нормальному атмосферному давлению.

454. В 1 л воды при 0°C растворяется 4,62 л H_2S . Под каким давлением надо растворять H_2S , чтобы получить 5%-ный (по массе) раствор?

455. Принимая, что атмосферный воздух содержит 21% (об.) O_2 и 79% (об.) N_2 , рассчитать процентный состав (по объему) воздуха, выделенного из воды, имевшей температуру 20°C . Коэффициент абсорбции кислорода при этой температуре равен 0,031, а азота — 0,0154.

456. Газовую смесь, содержащую 40% (об.) N_2O и 60% (об.) NO , растворяли при 17°C и постоянном давлении в воде до полного насыщения последней. Рассчитать процентный состав (по объему) газовой смеси после выделения ее из воды, если при 17°C коэффициенты абсорбции N_2O и NO составляют соответственно, 0,690 и 0,050.

457. Коэффициент абсорбции CO_2 при 0°C равен 1,71. При каком давлении растворимость CO_2 в воде при той же температуре составит 16 г/л?

2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РАСТВОРОВ

Энтальпией растворения вещества называется изменение энтальпии при растворении 1 моля этого вещества в данном растворителе.

Следует иметь в виду, что энтальпия растворения зависит от температуры и количества взятого растворителя. Приводимые в настоящем разделе значения относятся, если нет других указаний, к комнатной температуре ($18\text{--}20^\circ\text{C}$) и разбавленным растворам (400—800 молей воды на 1 моль растворенного вещества).

Пример 1. При растворении 10 г хлорида аммония в 233 г воды температура понизилась на $2,80$ градуса. Определить энтальпию растворения NH_4Cl .

Решение. При растворении взятого количества соли образуется довольно разбавленный раствор, удельную теплоемкость которого (c) можно принять равной удельной теплоемкости воды, т. е. $4,18 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$. Общая масса раствора (m) равна 243 г . По понижению температуры (Δt) находим количество поглощенной теплоты:

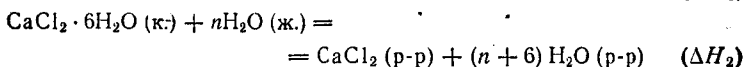
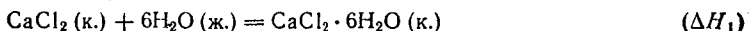
$$Q = cm \Delta t = 4,18 \cdot 243 (-2,80) = -2844 \text{ Дж} \approx -2,84 \text{ кДж}$$

Следовательно, изменение энтальпии при растворении 10 г соли составляет $2,84 \text{ кДж}$. Молярная масса NH_4Cl равна $53,5 \text{ г/моль}$. Отсюда энтальпия растворения соли равна:

$$\Delta H = 2,84 \cdot 53,5/10 = 15,2 \text{ кДж/моль}$$

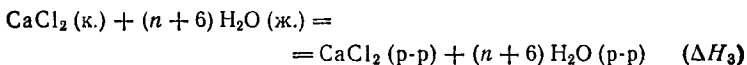
Пример 2. При растворении в воде 10 г безводного хлорида кальция выделилось $6,82 \text{ кДж}$, а при растворении в воде 10 г кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ поглотилось $0,87 \text{ кДж}$. Вычислить энтальпию образования кристаллогидрата из безводной соли и воды.

Решение. Процесс растворения безводной соли можно представить протекающим в две стадии:



Здесь ΔH_1 — энтальпия образования кристаллогидрата, а ΔH_2 — энтальпия его растворения.

Суммарный процесс выразится уравнением



где ΔH_3 — энтальпия растворения безводной соли.

Согласно закону Гесса, $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$, откуда $\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2$. Для нахождения искомой величины (ΔH_1) нужно, следовательно, вычислить энтальпию растворения безводной соли (ΔH_3) и кристаллогидрата (ΔH_2).

Молярная масса CaCl_2 равна 111 г/моль . Поскольку изменение энтальпии при растворении 10 г CaCl_2 составляет $6,82 \text{ кДж}$, то

$$\Delta H_3 = (-6,82) \cdot 111/10 = -75,7 \text{ кДж/моль}$$

Молярная масса $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ равна 219 г/моль , отсюда

$$\Delta H_2 = 0,87 \cdot 219/10 = 19,1 \text{ кДж/моль}$$

Окончательно для энтальпии образования кристаллогидрата получаем:

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -75,7 - 19,1 = -94,8 \text{ кДж/моль}$$

Задачи

458. При растворении 10 г NaOH в 250 г воды температура повысилась на $9,70^\circ\text{C}$. Определить энтальпию растворения NaOH , принимая удельную теплоемкость раствора равной $4,18 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$.

459. При растворении одного моля H_2SO_4 в 800 г воды температура повысилась на 22,4 К. Определить энтальпию растворения H_2SO_4 , принимая удельную теплоемкость раствора равной 3,76 Дж/(г·К).

460. Энтальпия растворения NH_4NO_3 в воде равна 26,7 кДж/моль. На сколько градусов понизится температура при растворении 20 г NH_4NO_3 в 180 г H_2O , если удельную теплоемкость получающегося раствора принять равной 3,76 Дж/(г·К)?

461. При растворении 8 г CuSO_4 в 192 г воды температура повысилась на 3,95 градуса. Определить энтальпию образования $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из безводной соли и воды, если известно, что энтальпия растворения кристаллогидрата составляет 11,7 кДж/моль, а удельная теплоемкость раствора равна 4,18 Дж/(г·К).

462. Энтальпия растворения в воде $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равна 78,6 кДж/моль. Рассчитать, на сколько градусов понизится температура при растворении 0,5 моля этой соли в 1000 г воды, принимая удельную теплоемкость раствора равной 4,18 Дж/(г·К).

3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Разбавленные растворы неэлектролитов обладают рядом свойств (*коллигативные свойства*), количественное выражение которых зависит только от числа находящихся в растворе частиц растворенного вещества и от количества растворителя. Некоторые коллигативные свойства растворов используются для определения молекулярной массы растворенного вещества.

Зависимость этих свойств от концентрации выражается уравнениями:

1. Понижение давления пара растворителя над раствором, Δp (з а к о н Р а у л ь а)

$$p_1 = N_1 p_0; \quad \Delta p = p_0 - p_1 = N_2 p_0 = p_0 \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Здесь p_1 — парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором; p_0 — давление насыщенного пара над чистым растворителем; N_1 — мольная доля растворителя; N_2 — мольная доля растворенного вещества; n_1 — количество растворителя; n_2 — количество растворенного вещества.

2. Понижение температуры кристаллизации раствора, $\Delta t_{\text{крист}}$

$$\Delta t_{\text{крист}} = K m$$

Здесь K — криоскопическая постоянная растворителя; m — моляльная концентрация растворенного вещества.

3. Повышение температуры кипения раствора, $\Delta t_{\text{кип}}$

$$\Delta t_{\text{кип}} = E m$$

Здесь E — эбуллиоскопическая постоянная растворителя.

4. Осмотическое давление, P , кПа

$$P = C_m R T$$

Здесь C_m — молярная концентрация; R — газовая постоянная [8,31 Дж/(моль·К)]; T — температура, К.

Ниже приведены значения криоскопических и эбуллиоскопических постоянных некоторых растворителей:

	K	E
Вода	1,86	0,52
Бензол	5,1	2,57
Этиловый спирт	—	1,16
Диэтиловый эфир	1,73	2,02

Рассмотрим примеры решения задач с использованием приведенных соотношений.

Пример 1. При 25 °С давление насыщенного пара воды составляет 3,166 кПа (23,75 мм рт. ст.). Найти при той же температуре давление насыщенного пара над 5% водным раствором карбамида (мочевины) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Решение. Для расчета по формуле $p_1 = N_1 p_0$ нужно вычислить молярную долю растворителя N_1 . В 100 г раствора содержится 5 г карбамида (молярная масса 60,05 г/моль) и 95 г воды (молярная масса 18,02 г/моль). Количества воды и карбамида соответственно равны:

$$n_1 = 95/18,02 = 5,272 \text{ моль}; \quad n_2 = 5/60,05 = 0,083 \text{ моль}$$

Находим молярную долю воды:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{5,272}{5,272 + 0,083} = \frac{5,272}{5,355} = 0,985$$

Следовательно

$$p_1 = 0,985 \cdot 3,166 = 3,119 \text{ кПа (или 23,31 мм рт. ст.)}$$

Пример 2. Рассчитать, при какой температуре должен кристаллизоваться раствор, содержащий в 250 г воды 54 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Решение. При пересчете на 1000 г H_2O содержание глюкозы в растворе равно 216 г. Поскольку молярная масса глюкозы составляет 180 г/моль, то моляльность раствора равна $m = 216/180 = 1,20$ моля на 1000 г H_2O .

По формуле $\Delta t_{\text{крист}} = K m$ находим: $\Delta t_{\text{крист}} = 1,86 \cdot 1,20 = 2,23$ К. Следовательно, раствор будет кристаллизоваться при $-2,23$ °С.

Пример 3. Раствор, содержащий 8 г некоторого вещества в 100 г диэтилового эфира, кипит при 36,86 °С, тогда как чистый эфир кипит при 35,60 °С. Определить молекулярную массу растворенного вещества.

Решение. Из условия задачи находим: $\Delta t_{\text{кип}} = 36,86 - 35,60 = 1,26$ градуса. Из уравнения $\Delta t_{\text{кип}} = E m$ определяем моляльность раствора:

$1,26 = 2,02 m$; $m = 1,26/2,02 = 0,624$ моля на 1000 г эфира
Из условия задачи следует, что в 1000 г растворителя находится 80 г растворенного вещества. Поскольку эта масса соответствует 0,624 моля, то молярную массу вещества найдем из соотношения:

$$M = 80/0,624 = 128,2 \text{ г/моль}$$

Молекулярная масса растворенного вещества равна 128,2.

Пример 4. При 20 °С осмотическое давление раствора, в 100 мл которого содержится 6,33 г красящего вещества крови — гематина, равно 243,4 кПа. Определить молекулярную формулу, если известен элементарный состав [в % (масс.)] гематина: С — 64,6, Н — 5,2, N — 8,8, О — 12,6 и Fe — 8,8.

Решение. Из уравнения $P = C_m RT$ найдем молярность раствора

$$243,4 = C_m \cdot 8,31 \cdot 293; \quad C_m = 243,4/(8,31 \cdot 293) = 0,1 \text{ моль/л}$$

Теперь вычислим молекулярную массу гематина. Из условия задачи следует, что в 1 л раствора содержится 63,3 г гематина; это составляет 0,1 моля. Таким образом, молярная масса гематина равна 63,3/0,1 = 633 г/моль, а молекулярная масса — 633.

Найдем простейшую формулу гематина. Обозначив числа атомов С, Н, N, О и Fe в молекуле гематина соответственно через x, y, z, t и n , можем записать:

$$x : y : z : t : n = \frac{64,6}{12} : \frac{5,2}{1} : \frac{8,8}{14} : \frac{12,6}{16} : \frac{8,8}{56} = 5,38 : 5,2 : 0,629 : 0,788 : 0,157 = 34,3 : 33,1 : 4,0 : 5,0 : 1 \approx 34 : 33 : 4 : 5 : 1$$

Следовательно, простейшая формула гематина $C_{34}H_{33}N_4O_5Fe$. Этой формуле соответствует молекулярная масса 633 (так как $34 \cdot 12 + 33 \cdot 1 + 4 \cdot 14 + 5 \cdot 16 + 56 \cdot 1 = 633$), что совпадает с найденным выше значением. Таким образом, молекулярная формула гематина такая же, как простейшая: $C_{34}H_{33}N_4O_5Fe$.

Задачи

463. Чему равно осмотическое давление 0,5 М раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при 25 °С?

464. Вычислить осмотическое давление раствора, содержащего 16 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 350 г H_2O при 293 К. Плотность раствора считать равной единице.

465. Сколько граммов глюкозы $C_6H_{12}O_6$ должно находиться в 0,5 л раствора, чтобы его осмотическое давление (при той же температуре) было таким же, как

раствора, в 1 л которого содержится 9,2 г глицерина $C_3H_5(OH)_3$?

466. К 100 мл 0,5 М водного раствора сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ добавлено 300 мл воды. Чему равно осмотическое давление полученного раствора при 25 °С?

467. При 25 °С осмотическое давление некоторого водного раствора равно 1,24 МПа. Вычислить осмотическое давление раствора при 0 °С.

468. При 25 °С осмотическое давление раствора, содержащего 2,80 г высокомолекулярного соединения в 200 мл раствора, равно 0,70 кПа. Найти молекулярную массу растворенного вещества.

469. При 20 °С смешивают 1 л раствора неэлектролита, осмотическое давление которого 243,4 кПа, с 3 л раствора неэлектролита, осмотическое давление которого 486,8 кПа. Найти осмотическое давление смешанного раствора.

470. Раствор, в 100 мл которого находится 2,30 г вещества, обладает при 298 К осмотическим давлением, равным 618,5 кПа. Определить молекулярную массу вещества.

471. Сколько молей неэлектролита должен содержать 1 л раствора, чтобы его осмотическое давление при 25 °С было равно 2,47 кПа?

472. В 1 мл раствора содержится 10^{18} молекул растворенного неэлектролита. Вычислить осмотическое давление раствора при 298 К.

473. Найти при 65 °С давление пара над раствором, содержащим 13,68 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 90 г H_2O , если давление насыщенного пара над водой при той же температуре равно 25,0 кПа (187,5 мм рт. ст.).

474. Чему равно давление насыщенного пара над 10% раствором карбамида $CO(NH_2)_2$ при 100 °С?

475. При 315 К давление насыщенного пара над водой равно 8,2 кПа (61,5 мм рт. ст.). На сколько понизится давление пара при указанной температуре, если в 540 г воды растворить 36 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$?

476. При 293 К давление насыщенного пара над водой равно 2,34 кПа (17,53 мм рт. ст.). Сколько граммов глицерина $C_3H_5(OH)_3$ надо растворить в 180 г воды, чтобы понизить давление пара на 133,3 Па (1 мм рт.ст.)?

477. На сколько градусов повысится температура кипения воды, если в 100 г воды растворить 9 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$?

478. При какой приблизительно температуре будет кипеть 50% -ный (по массе) раствор сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$?

479. При какой приблизительно температуре будет кристаллизоваться 40% -ный (по массе) раствор этилового спирта C_2H_5OH ?

480. Сколько граммов сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ надо растворить в 100 г воды, чтобы: а) понизить температуру кристаллизации на 1 градус? б) повысить температуру кипения на 1 градус?

481. В каком отношении должны находиться массы воды и этилового спирта, чтобы при их смешении получить раствор, кристаллизующийся при $-20^\circ C$?

482. В радиатор автомобиля налили 9 л воды и прибавили 2 л метилового спирта ($\rho = 0,8$ г/мл). При какой наиминишей температуре можно после этого оставлять автомобиль на открытом воздухе, не опасаясь, что вода в радиаторе замерзнет?

483. При растворении 5,0 г вещества в 200 г воды получается не проводящий тока раствор, кристаллизующийся при $-1,45^\circ C$. Определить молекулярную массу растворенного вещества.

484. При растворении 13,0 г неэлектролита в 400 г диэтилового эфира $(C_2H_5)_2O$ температура кипения повысилась на 0,453 К. Определить молекулярную массу растворенного вещества.

485. При растворении 3,24 г серы в 40 г бензола температура кипения последнего повысилась на 0,81 К. Из скольких атомов состоит молекула серы в растворе?

486. В 60 г бензола растворено 2,09 г некоторого вещества, элементарный состав [в % (масс.)] которого: С — 50,69, H_2 — 4,23 и O_2 — 45,08. Раствор кристаллизуется при $4,25^\circ C$. Установить молекулярную формулу вещества. Чистый бензол кристаллизуется при $5,5^\circ C$.

487. Водно-спиртовой раствор, содержащий 15% спирта ($\rho = 0,97$ г/мл), кристаллизуется при $-10,26^\circ C$. Найти молекулярную массу спирта и осмотическое давление раствора при 293 К.

488. В 100 г H_2O содержится 4,57 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$. Найти: а) осмотическое давление при 293 К; б) температуру кристаллизации раствора; в) температуру кипения раствора; г) давление насыщенного пара над раствором при 293 К. Давление насыщенного пара над водой при 293 К равно 2,337 кПа (17,53 мм рт. ст.). Плотность раствора считать равной плотности воды.

489. Температура кипения водного раствора сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ равна $101,4^\circ\text{C}$. Вычислить моляльную концентрацию и массовую долю сахарозы в растворе. При какой температуре замерзает этот раствор?

Вопросы для самоконтроля

490. Чему равно при 0°C осмотическое давление раствора, содержащего 1 моль глицерина в 22,4 л H_2O : а) $1,01 \cdot 10^2$ кПа; б) $1,01 \cdot 10^5$ кПа; в) 760 мм рт. ст.?

491. Чему равно при 273 К осмотическое давление раствора, содержащего одновременно 0,25 моля спирта и 0,25 моля глюкозы в 2 л H_2O : а) 760 мм рт. ст.; б) 380 мм рт. ст.; в) 4256 мм рт. ст.?

492. Как соотносятся осмотические давления при 273 К, если в 250 мл воды растворено 5 г спирта C_2H_5OH (P_1), 5 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$ (P_2), 5 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ (P_3): а) $P_3 > P_2 > P_1$; б) $P_1 > P_2 > P_3$?

493. Чему равно отношение масс формалина $HCHO$ и глюкозы $C_6H_{12}O_6$, которые содержатся в равных объемах растворов, обладающих при данной температуре одинаковым осмотическим давлением: а) 1 : 1; б) $M_{HCHO} : M_{C_6H_{12}O_6}$?

494. Сколько молей неэлектролита должен содержать 1 л раствора, чтобы его осмотическое давление при 0°C было равно 2,27 кПа (17 мм рт. ст.): а) 0,001 моля; б) 0,01 моля; в) 0,1 моля?

495. Какова молярность раствора неэлектролита, если при 0°C его осмотическое давление равно 2,27 кПа: а) 0,1 моль/л; б) 0,01 моль/л; в) 0,001 моль/л?

496. При какой температуре кристаллизуется водный раствор, содержащий $3 \cdot 10^{23}$ молекул неэлектролита в 250 г H_2O : а) 273 К; б) 269,28 К; в) 271,14 К?

497. Как соотносятся температуры кристаллизации 0,1%-ных (по массе) растворов глюкозы (t_1 ; $M = 180$) и альбумина (t_2 ; $M = 68000$): а) $t_1 > t_2$; б) $t_1 = t_2$; в) $t_1 < t_2$?

498. Как соотносятся температуры кипения 10%-ных (по массе) растворов CH_3OH (t_1) и C_2H_5OH (t_2): а) $t_1 > t_2$; б) $t_1 < t_2$; в) $t_1 = t_2$?

499. В 200 г воды растворено: 1) 31 г карбамида $CO(NH_2)_2$; 2) 90 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$. Будет ли температура кипения этих растворов одинакова: а) да; б) нет?

— 500. В 250 г органического растворителя содержатся g г растворенного неэлектролита с молекулярной массой M . Криоскопическая постоянная растворителя равна K . Какое выражение для $\Delta t_{\text{крист}}$ правильно: а) Kg/M ; б) $4Kg/M$; в) $Kg/4M$?

501. Некоторый водный раствор неэлектролита кипит при 373,52 К. Какова моляльная концентрация этого раствора: а) $m = 1$; б) $m = 0,1$; в) $m = 0,01$ моль на 1000 г H_2O ?

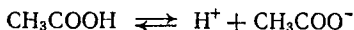
Глава VII

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1. СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ.

КОНСТАНТА И СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ

При растворении в воде или других растворителях, состоящих из полярных молекул, электролиты подвергаются *электролитической диссоциации*, т. е. в большей или меньшей степени распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы — катионы и анионы. Электролиты, диссоциирующие в растворах не полностью, называются *слабыми электролитами*. В их растворах устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации — ионами. Например, в водном растворе уксусной кислоты устанавливается равновесие



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

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

Степень диссоциации α электролита называется долей его молекул, подвергшихся диссоциации, т. е. отношение числа молекул, распавшихся в данном растворе на ионы, к общему числу молекул электролита в растворе.

В случае электролита AX , диссоциирующего на ионы A^+ и X^- , константа и степень диссоциации связаны соот-

отношением (закон разбавления Оствальда):

$$K = \alpha^2 C_m / (1 - \alpha)$$

Здесь C_m — молярная концентрация электролита, моль/л.

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

$$K = \alpha^2 C_m, \text{ откуда } \alpha = \sqrt{K/C_m}$$

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

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

$$[A^+] = [X^-] = \alpha C_m$$

Подставив сюда значение α из предыдущего соотношения, находим:

$$[A^+] = [X^-] = C_m \sqrt{K/C_m} = \sqrt{K C_m}$$

Для расчетов, связанных с диссоциацией кислот, часто удобно пользоваться не константой K , а так называемым *показателем константы диссоциации* pK , который определяется соотношением

$$pK = -\lg K$$

Очевидно, что с возрастанием K , т. е. с увеличением силы кислоты, значение pK уменьшается; следовательно, чем больше pK , тем слабее кислоты.

Пример 1. Степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 М растворе равна $1,32 \cdot 10^{-2}$. Найти константу диссоциации кислоты и значение pK .

Решение. Подставим данные задачи в уравнение закона разбавления

$$K = \alpha^2 C_m / (1 - \alpha) = (1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1 / (1 - 0,0132) = 1,77 \cdot 10^{-5}$$

откуда $pK = -\lg(1,77 \cdot 10^{-5}) = 5 - \lg 1,77 = 5 - 0,25 = 4,75$.

Расчет по приближенной формуле $K = \alpha^2 C_m$ приводит к близкому значению K

$$K = (1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1 = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

откуда $pK = 4,76$.

Пример 2. Константа диссоциации циановодорода (сильной кислоты) равна $7,9 \cdot 10^{-10}$. Найти степень диссоциации HCN в 0,001 М растворе.

Решение. Поскольку константа диссоциации HCN очень мала, то для расчета можно воспользоваться приближенной формулой:

$$\alpha = \sqrt{K/C_M} = \sqrt{7,9 \cdot 10^{-10}/10^{-3}} = 8,9 \cdot 10^{-4}$$

Пример 3. Вычислить концентрацию ионов водорода в 0,1 М растворе хлорноватистой кислоты HOCl ($K = 5 \cdot 10^{-8}$).

Решение. Найдем степень диссоциации HOCl:

$$\alpha = \sqrt{K/C_M} = \sqrt{5 \cdot 10^{-8}/0,1} = 7 \cdot 10^{-4}$$

Отсюда: $[H^+] = \alpha C_M = 7 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1 = 7 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Задачу можно решить и другим способом, воспользовавшись соотношением $[H^+] = \sqrt{KC_M}$. Тогда $[H^+] = \sqrt{5 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1} = 7 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

При введении в раствор слабого электролита одноименных ионов (т. е. ионов, одинаковых с одним из ионов, образующихся при диссоциации электролита) равновесие диссоциации нарушается и смещается в направлении образования недиссоциированных молекул, так что степень диссоциации электролита уменьшается. Так, прибавление к раствору уксусной кислоты ее соли (например, ацетата натрия) приведет к повышению концентрации ионов CH_3COO^- и, в соответствии с принципом Ле Шателье, равновесие диссоциации $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$ сместится влево.

Пример 4. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода в 0,2 М растворе муравьиной кислоты HCOOH ($K = 0,8 \times 10^{-4}$), если к 1 л этого раствора добавить 0,1 моль соли HCOONa? Считать, что соль полностью диссоциирована.

Решение. Исходную концентрацию ионов H^+ в растворе (до добавления соли) найдем по уравнению:

$$[H^+] = \sqrt{KC_M} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,2} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Концентрацию ионов водорода в растворе после добавления соли обозначим через x . Тогда концентрация недиссоциированных молекул кислоты будет равна $0,2 - x$. Концентрация же ионов $HCOO^-$ будет складаться из двух величин: из концентрации, создаваемой диссоциацией молекул кислоты, и концентрации, обусловленной присутствием в растворе соли. Первая из этих величин равна x , а вторая — 0,1 моль/л; общая концентрация ионов $HCOO^-$ равна, следовательно, $0,1 + x$. Подставив значения концентраций в выражение для константы диссоциации муравьиной кислоты, получим:

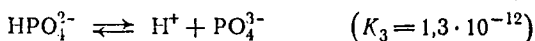
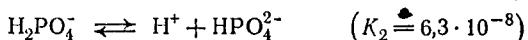
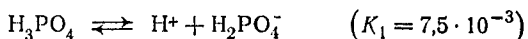
$$K = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = \frac{x(0,1 + x)}{0,2 - x} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

Поскольку в присутствии одноименных ионов HCOO^- диссоциация муравьиной кислоты подавляется, то степень ее диссоциации будет мала и значением x по сравнению с 0,1 и 0,2 можно пренебречь. Тогда последнее выражение упрощается

$$K = 0,1x/0,2 = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

откуда $x = 3,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Сравнивая исходную концентрацию ионов водорода с найденной, находим, что прибавление соли HCOONa вызвало уменьшение концентрации ионов водорода в $6 \cdot 10^{-3}/3,6 \cdot 10^{-4}$, т. е. в 16,6 раза.

В растворах многоосновных кислот, а также оснований, содержащих несколько гидроксильных групп, устанавливаются ступенчатые равновесия, отвечающие последовательным стадиям диссоциации. Так, диссоциация ортофосфорной кислоты протекает в три ступени



каждой из которых отвечает определенное значение ступенчатой константы диссоциации. Поскольку $K_1 \gg K_2 \gg K_3$, то в наибольшей степени протекает диссоциация по первой ступени, а при переходе к каждой последующей стадии степень диссоциации, как правило, резко уменьшается.

Пример 5. Ступенчатые константы диссоциации сероводорода K_1 и K_2 равны соответственно $6 \cdot 10^{-8}$ и $1 \cdot 10^{-14}$. Вычислить концентрации ионов H^+ , HS^- и S^{2-} в 0,1 М растворе H_2S .

Решение. Поскольку диссоциация H_2S протекает преимущественно по первой ступени, то концентрацией ионов H^+ , образующихся при диссоциации по второй ступени, можно пренебречь и считать, что $[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-]$. Тогда

$$[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-] \approx \sqrt{K_1 c_{\text{H}_2\text{S}}} = \sqrt{6 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1} = 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Значение $[\text{S}^{2-}]$ найдем из выражения для второй константы диссоциации:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$$

Поскольку $[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-]$, то $K_2 \approx [\text{S}^{2-}]$, т. е. $[\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-14}$ моль/л.

Диссоциация электролита приводит к тому, что общее число частиц растворенного вещества (молекул и ионов) в растворе возрастает по сравнению с раствором неэлектролита той же молярной концентрации

Поэтому свойства, зависящие от общего числа находящихся в растворе частиц растворенного вещества (коллативные свойства), такие, как осмотическое давление, понижение давления пара, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, проявляются в растворах электролитов в большей степени, чем в равных по концентрации растворах неэлектролитов. Если в результате диссоциации общее число частиц в растворе электролита возросло в i раз по сравнению с числом его молекул, то это должно быть учтено при расчете осмотического давления и других коллативных свойств. Формула для вычисления понижения давления Δp пара растворителя приобретает в этом случае следующий вид:

$$\Delta p = p_0 \frac{in_2}{n_1 + in_2}$$

Здесь p_0 — давление насыщенного пара над чистым растворителем; n_2 — количество растворенного вещества; n_1 — количество вещества растворителя; i — изотонический коэффициент или коэффициент Вант-Гоффа.

Аналогично понижение температуры кристаллизации $\Delta t_{\text{крист}}$ и повышение температуры кипения $\Delta t_{\text{кип}}$ раствора электролита находят по формулам:

$$\Delta t_{\text{крист}} = iKm; \quad \Delta t_{\text{кип}} = iEm$$

Здесь m — моляльная концентрация электролита; K и E — соответственно криоскопическая и эбуллиоскопическая постоянные растворителя.

Наконец, для вычисления осмотического давления (P , кПа) раствора электролита используют формулу:

$$P = iC_mRT$$

Здесь C_m — молярная концентрация электролита, моль/л; R — газовая постоянная ($8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$); T — абсолютная температура, К.

Нетрудно видеть, что изотонический коэффициент i может быть вычислен как отношение Δp , $\Delta t_{\text{крист}}$, $\Delta t_{\text{кип}}$, P , найденных на опыте, к тем же величинам, вычисленным без учета диссоциации электролита ($\Delta p_{\text{выч}}$, $\Delta t_{\text{крист. выч}}$, $\Delta t_{\text{кип. выч}}$, $P_{\text{выч}}$):

$$i = \frac{\Delta p}{\Delta p_{\text{выч}}} = \frac{\Delta t_{\text{крист}}}{\Delta t_{\text{крист. выч}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип}}}{\Delta t_{\text{кип. выч}}} = \frac{P}{P_{\text{выч}}}$$

Изотонический коэффициент i связан со степенью диссоциации электролита α соотношением:

$$i = 1 + \alpha(k - 1) \quad \text{или} \quad \alpha = (i - 1)/(k - 1)$$

Здесь k — число ионов, на которые распадается при диссоциации молекула электролита (для KCl $k = 2$, для $BaCl_2$ и Na_2SO_4 $k = 3$ и т. д.).

Таким образом, найдя по опытным величинам Δp , $\Delta t_{\text{крист}}$ и т. п. значение i , можно вычислить степень диссоциации электролита в данном растворе. При этом следует иметь в виду, что в случае сильных электролитов найденное таким способом значение α выражает лишь «кажущуюся» степень диссоциации, поскольку в растворах сильные электролиты диссоциированы полностью. Наблюдаемое отличие кажущейся степени диссоциации от единицы связано с межионными взаимодействиями в растворе (см. следующий параграф).

Пример 6. Раствор, содержащий 0,85 г хлорида цинка в 125 г воды кристаллизуется при $-0,23^\circ C$. Определить кажущуюся степень диссоциации $ZnCl_2$.

Решение. Найдем прежде всего моляльную концентрацию (m) соли в растворе. Поскольку молярная масса $ZnCl_2$ равна 136,3 г/моль, то

$$m = 0,85 \cdot 1000 / (136,3 \cdot 125) = 0,050 \text{ моль/кг}$$

Теперь определим понижение температуры кристаллизации без учета диссоциации электролита (криоскопическая постоянная воды равна 1,86):

$$\Delta t_{\text{крист. выч}} = 1,86 \cdot 0,050 = 0,093^\circ C$$

Сравнивая найденное значение с экспериментально определенным понижением температуры кристаллизации, вычисляем изотонический коэффициент i :

$$i = \Delta t_{\text{крист}} / \Delta t_{\text{крист. выч}} = 0,23 / 0,093 = 2,47$$

Теперь находим кажущуюся степень диссоциации соли:

$$\alpha = (i - 1)/(k - 1) = (2,47 - 1)/(3 - 1) = 0,735$$

Пример 7. Вычислить при $100^\circ C$ давление насыщенного пара воды над раствором, содержащим 5 г гидроксида натрия в 180 г воды. Кажущаяся степень диссоциации $NaOH$ равна 0,8.

Решение. Находим изотонический коэффициент i :

$$i = 1 + \alpha(k - 1) = 1 + 0,8(2 - 1) = 1,8$$

Понижение давления пара над раствором вычисляем по уравнению:

$$\Delta p = p_0 \frac{in_2}{n_1 + in_2}$$

Давление насыщенного пара над водой при 100°C равно 101,33 кПа (760 мм рт. ст.). Молярная масса гидроксида натрия составляет 40 г/моль, молярная масса воды 18 г/моль. Следовательно, $n_1 = 180/18 = 10$ молей, $n_2 = 5/40 = 0,125$ моля. Отсюда:

$$\Delta p = 101,33 \frac{1,8 \cdot 0,125}{10 + 1,8 \cdot 0,125} =$$

$$= 101,33 \frac{0,225}{10,2} = 2,23 \text{ кПа (или 16,7 мм рт. ст.)}$$

Находим искомое давление насыщенного пара над раствором: $p = p_0 - \Delta p = 101,33 - 2,23 = 99,1$ кПа (или 743,3 мм рт. ст.)

Пример 8. Найти изотонический коэффициент для 0,2 М раствора электролита, если известно, что в 1 л этого раствора содержится $2,18 \cdot 10^{23}$ частиц (молекул и ионов) растворенного вещества.

Решение. Число молекул электролита, взятых для приготовления 1 л раствора, равно $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,2 = 1,20 \cdot 10^{23}$; при этом в растворе образовалось $2,18 \cdot 10^{23}$ частиц растворенного вещества. Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз последнее число больше числа взятых молекул, т. е.:

$$i = 2,18 \cdot 10^{23} / (1,20 \cdot 10^{23}) = 1,82$$

* Задачи *

502. Нужно приготовить раствор, содержащий в 1 л 0,5 моля NaCl, 0,16 моля KCl и 0,24 моля K_2SO_4 . Как это сделать, имея в своем распоряжении только NaCl, KCl и Na_2SO_4 ?

503. Константа диссоциации масляной кислоты C_3H_7COOH $1,5 \cdot 10^{-5}$. Вычислить степень ее диссоциации в 0,005 М растворе.

504. Найти степень диссоциации хлорноватистой кислоты $HOCl$ в 0,2 н. растворе.

505. Степень диссоциации муравьиной кислоты $HCOOH$ в 0,2 н. растворе равна 0,03. Определить константу диссоциации кислоты и значение pK .

506. Степень диссоциации угольной кислоты H_2CO_3 по первой ступени в 0,1 н. растворе равна $2,11 \cdot 10^{-3}$. Вычислить K_1 .

507. При какой концентрации раствора степень диссоциации азотистой кислоты HNO_2 будет равна 0,2?

508. В 0,1 н. растворе степень диссоциации уксусной кислоты равна $1,32 \cdot 10^{-2}$. При какой концентрации

* При решении задач этого раздела следует в необходимых случаях пользоваться таблицей констант диссоциации электролитов (табл. 6 приложения).

азотистой кислоты HNO_2 ее степень диссоциации будет такой же?

509. Сколько воды нужно прибавить к 300 мл 0,2 М раствора уксусной кислоты, чтобы степень диссоциации кислоты удвоилась?

510. Чему равна концентрация ионов водорода H^+ в водном растворе муравьиной кислоты, если $\alpha = 0,03$?

511. Вычислить $[\text{H}^+]$ в 0,02 М растворе сернистой кислоты. Диссоциацией кислоты во второй ступени пренебречь.

512. Вычислить $[\text{H}^+]$, $[\text{HSe}^-]$ и $[\text{Se}^{2-}]$ в 0,05 М растворе H_2Se .

513. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода, если к 1 л 0,005 М раствора уксусной кислоты добавить 0,05 моля ацетата натрия?

514. Рассчитать концентрацию ионов CH_3COO^- в растворе, 1 л которого содержит 1 моль CH_3COOH и 0,1 моля HCl , считая диссоциацию последнего полной.

515. Исходя из значений последовательных констант диссоциации ортофосфорной кислоты, определить знак изменения энергии Гиббса для каждой из трех ступеней диссоциации. Для какой из них ΔG° имеет наибольшее абсолютное значение?

516. Раствор, содержащий 2,1 г KOH в 250 г воды, замерзает при $-0,519^\circ\text{C}$. Найти для этого раствора изотонический коэффициент.

517. При 0°C осмотическое давление 0,1 н. раствора карбоната калия равно 272,6 кПа. Определить кажущуюся степень диссоциации K_2CO_3 в растворе.

518. Раствор, содержащий 0,53 г карбоната натрия в 200 г воды, кристаллизуется при $-0,13^\circ\text{C}$. Вычислить кажущуюся степень диссоциации соли.

519. В равных количествах воды растворено в одном случае 0,5 моля сахара, а в другом — 0,2 моля CaCl_2 . Температуры кристаллизации обоих растворов одинаковы. Определить кажущуюся степень диссоциации CaCl_2 .

520. При 100°C давление пара раствора, содержащего 0,05 моля сульфата натрия в 450 г воды, равно 100,8 кПа (756,2 мм рт. ст.). Определить кажущуюся степень диссоциации Na_2SO_4 .

521. В 1 л 0,01 М раствора уксусной кислоты содержится $6,26 \cdot 10^{21}$ ее молекул и ионов. Определить степень диссоциации уксусной кислоты.

522. Кажущаяся степень диссоциации хлорида калия в 0,1 н. растворе равна 0,80. Чему равно осмотическое давление этого раствора при 17 °С?

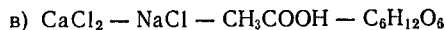
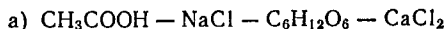
Вопросы для самоконтроля

523. Как соотносятся значения осмотического давления в 0,1 М растворах $\text{KNO}_3 (P_1)$ и $\text{CH}_3\text{COOH} (P_2)$: а) $P_1 > P_2$; б) $P_1 = P_2$; в) $P_1 < P_2$?

524. Температуры кристаллизации одномоляльных растворов циановодорода HCN и глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ близки. Какой вывод можно сделать относительно степени диссоциации HCN : а) степень диссоциации HCN близка к единице; б) степень диссоциации близка к нулю?

525. Указать правильное соотношение между температурой кипения сильно разбавленных растворов $\text{AlCl}_3 (t_1)$ и $\text{CaCl}_2 (t_2)$ одинаковой моляльной концентрации: а) $t_1 = t_2$; б) $t_1 < t_2$; в) $t_1 > t_2$.

526. Какое расположение 0,01 М растворов указанных ниже веществ соответствует убыванию осмотического давления?



527. Указать правильное соотношение между температурами замерзания растворов цианида аммония $\text{NH}_4\text{CN} (t_1)$ и уксусного альдегида $\text{CH}_3\text{CHO} (t_2)$, каждый из которых содержит 5 г растворенного вещества в 100 г воды: а) $t_1 = t_2$; б) $t_1 > t_2$; в) $t_1 < t_2$.

528. Указать правильное соотношение между значениями стандартного изменения энергии Гиббса для процессов диссоциации воды (ΔG_1°) и уксусной кислоты (ΔG_2°): а) $\Delta G_1^\circ > \Delta G_2^\circ$; б) $\Delta G_1^\circ = \Delta G_2^\circ$; в) $\Delta G_1^\circ < \Delta G_2^\circ$.

2. Сильные электролиты. Активность ионов

Электролиты, практически полностью диссоциирующие в водных растворах, называются *сильными электролитами*. К сильным электролитам относятся: большинство солей, которые уже в кристаллическом состоянии

построены из ионов, гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, некоторые кислоты (HCl , HBr , HI , HClO_4 , HNO_3).

В растворах сильных электролитов концентрация ионов довольно велика, так что силы межионного взаимодействия заметно проявляются даже при малой концентрации электролита. В результате ионы оказываются не вполне свободными в своем движении, и все свойства электролита, зависящие от числа ионов, проявляются слабее, чем следовало бы ожидать при полной диссоциации электролита на не взаимодействующие между собой ионы. Поэтому для описания состояния ионов в растворе пользуются, наряду с концентрацией ионов, их *активностью*, т. е. условной (эффективной) концентрацией ионов, в соответствии с которой они действуют в химических процессах. Активность иона a (моль/л) связана с его молекулярной концентрацией в растворе C_m соотношением:

$$a = f C_m$$

Здесь f — коэффициент активности иона (безразмерная величина).

Коэффициенты активности ионов зависят от состава и концентрации раствора, от заряда и природы иона и от других условий. Однако в разбавленных растворах ($C_m \leq 0,5$ моль/л) природа иона слабо сказывается на значении его коэффициента активности. Приблизительно можно считать, что в разбавленных растворах коэффициент активности иона в данном растворителе зависит только от заряда иона и *ионной силы* раствора I , которая равна полусумме произведений концентрации C_m каждого иона на квадрат его заряда z :

$$I = 0,5 (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2) = 0,5 \sum_{i=1}^n C_i z_i^2$$

В табл. 7 приложения приведены значения коэффициентов активности ионов в разбавленных растворах в зависимости от их заряда и ионной силы раствора. Приблизительно коэффициент активности иона в разбавленном растворе можно также вычислить по формуле: $\lg f = -0,5 z^2 \sqrt{I}$.

Пример 1. Вычислить ионную силу и активность ионов в растворе, содержащем 0,01 моль/л MgSO_4 и 0,01 моль/л MgCl_2 .

Решение. Ионная сила раствора равна:

$$I = 0,5 (C_{\text{Mg}^{2+}} \cdot 2^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot 2^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot 1^2) = \\ = 0,5 (0,02 \cdot 4 + 0,01 \cdot 4 + 0,02) = 0,07$$

Коэффициент активности иона Mg^{2+} (и равный ему коэффициент активности иона SO_4^{2-}) найдем по формуле:

$$\lg f = -0,5z^2 \sqrt{I} = -0,5 \cdot 4 \sqrt{0,07} = -0,53 = \bar{1},47; \quad f = 0,30$$

Аналогично находим коэффициент активности иона Cl^- :

$$\lg f = -0,5 \cdot 1 \sqrt{0,07} = -0,13 = \bar{1},87; \quad f = 0,74$$

Теперь, пользуясь соотношением $a = fC_m$, находим активность каждого иона:

$$a_{\text{Mg}^{2+}} = 0,02 \cdot 0,30 = 0,006 \text{ моль/л};$$

$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,01 \cdot 0,30 = 0,003 \text{ моль/л};$$

$$a_{\text{Cl}^-} = 0,02 \cdot 0,74 = 0,0148 \text{ моль/л}$$

Задачи *

529. Вычислить приближенное значение активности ионов K^+ и SO_4^{2-} 0,01 М растворе K_2SO_4 .

530. Вычислить приближенное значение активности ионов Ba^{2+} и Cl^- в 0,002 н. растворе BaCl_2 .

531. Найти приближенное значение коэффициента активности иона водорода в 0,0005 М растворе H_2SO_4 , содержащем, кроме того, 0,0005 моль/л HCl . Считать, что серная кислота полностью диссоциирует по обеим ступеням.

532. Вычислить ионную силу и активность ионов в растворе, содержащем 0,01 моль/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 0,01 моль/л CaCl_2 .

533. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,1 %-ном (по массе) растворе BaCl_2 . Плотность раствора принять равной единице.

534. Рассчитать активность иона водорода в 0,005 н. растворе HCl , содержащем, кроме того, 0,15 моль/л NaCl .

535. Найти приближенные значения коэффициентов активности ионов Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в растворе с ионной силой 0,0001.

* При решении задач этого раздела следует при необходимости пользоваться значениями коэффициентов активности ионов из табл. 7 приложения.

3. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

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



Этому процессу соответствует константа диссоциации.

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Поскольку степень диссоциации воды очень мала, то равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды $[\text{H}_2\text{O}]$ с достаточной точностью равна общей концентрации воды, т. е. $1000/18 = 55,55$ моль/л. В разбавленных водных растворах концентрация воды мало изменяется, так что ее можно считать постоянной величиной. Тогда выражение для константы диссоциации воды можно преобразовать следующим образом:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

Константа $K_{\text{H}_2\text{O}}$, равная произведению концентраций ионов H^+ и OH^- , представляет собой постоянную при данной температуре величину и называется *ионным произведением воды* **.

В чистой воде концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы и при 25°C составляют 10^{-7} моль/л. Отсюда следует, что при этой температуре $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$. Поскольку диссоциация воды — эндотермический процесс, то с ростом температуры она усиливается, и значение $K_{\text{H}_2\text{O}}$ возрастает. Ниже приведены значения $K_{\text{H}_2\text{O}}$ при разных температурах, а также часто употреб-

* В растворе ионы водорода не существуют в свободном состоянии, а образуют ионы гидроксония H_3O^+ . Поэтому более строгий является следующая запись процесса диссоциации воды: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$.

** Строго говоря, постоянной величиной является произведение не концентраций, а активностей ионов H^+ и OH^- : $K_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+}a_{\text{OH}^-}$. Однако в разбавленных растворах, в которых коэффициенты активности близки к единице, этим различием при не очень точных расчетах можно пренебречь.

ляемые в расчетах значения pK_{H_2O} — отрицательные логарифмы ионного произведения воды:

$t, ^\circ C$	10	18	25	37	50	60	80	100
$K_{H_2O} \cdot 10^{14}$	0,29	0,57	1,00	2,47	5,47	9,61	25,1	55,0
pK_{H_2O}	14,54	14,24	14,00	13,61	13,26	13,02	12,60	12,26

Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы, называются *нейтральными* растворами. Так, при $25^\circ C$ в нейтральном растворе $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л. В кислых растворах $[H^+] > [OH^-]$, в щелочных растворах $[H^+] < [OH^-]$.

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

$$pH = -\lg [H^+]; \quad pOH = -\lg [OH^-]$$

Логарифмируя соотношение $[H^+][OH^-] = K_{H_2O}$ и меняя знаки на обратные, получим:

$$pH + pOH = pK_{H_2O}$$

В частности, при $25^\circ C$ $pH + pOH = 14$. При этой температуре в нейтральных растворах $pH = 7$, в кислых — $pH < 7$, в щелочных — $pH > 7$.

Пример 1. Концентрация ионов водорода в растворе равна $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Определить pH раствора.

Решение. Округляя значение логарифма до 0,01, получим:

$$pH = -\lg (4 \cdot 10^{-3}) = -\bar{3},60 = -(-3 + 0,60) = 2,40$$

Пример 2. Определить концентрацию ионов водорода в растворе, pH которого равен 4,60.

Решение. Согласно условию задачи, $-\lg [H^+] = 4,60$. Следовательно, $\lg [H^+] = -4,60 = \bar{5},40$. Отсюда по таблице логарифмов находим: $[H^+] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Пример 3. Чему равна концентрация гидроксид-ионов в растворе, pH которого равен 10,80?

Решение. Из соотношения $pH + pOH = 14$ находим:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 10,80 = 3,20$$

Отсюда $-\lg [OH^-] = 3,20$ или $\lg [OH^-] = -3,20 = \bar{4},80$.

Этому значению логарифма соответствует значение $[OH^-] = 6,31 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Пример 4. Определить концентрации HCO_3^- и CO_3^{2-} в 0,01 М растворе угольной кислоты, если pH этого раствора равен 4,18.

Решение. Найдем концентрацию ионов водорода в растворе:
 $-\lg [H^+] = 4,18; \lg [H^+] = -4,18 = \bar{5},82; [H^+] = 6,61 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$

Теперь, воспользовавшись данными табл. 6 приложения, запишем выражение для константы диссоциации угольной кислоты по первой ступени:

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,45 \cdot 10^{-7}$$

Подставляя значения $[H^+]$ и $[H_2CO_3]$, находим:

$$[HCO_3^-] = 4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-2} / (6,61 \cdot 10^{-5}) = 6,73 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Аналогично записываем выражение для константы диссоциации H_2CO_3 по второй ступени и находим значение $[CO_3^{2-}]$:

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,69 \cdot 10^{-11}$$

$$[CO_3^{2-}] = 4,69 \cdot 10^{-11} \cdot 6,73 \cdot 10^{-5} / (6,61 \cdot 10^{-5}) = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$$

При необходимости более точных расчетов для характеристики состояния ионов H^+ в растворе следует вычислять не pH , а pa_{H^+} — величину, равную отрицательному логарифму активности ионов водорода в растворе:

$$pa_{H^+} = -\lg a_{H^+} = -\lg (f_{H^+} C_{H^+})$$

Пример 5. Определить активность ионов водорода и значение pa_{H^+} в $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ растворе HCl , содержащем, кроме того, $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л KCl}$.

Решение. Для электролитов, состоящих из однозарядных ионов, значение ионной силы численно равно общей концентрации раствора; в данном случае $I = 2,5 \cdot 10^{-3} + 2,5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3}$. При этой ионной силе коэффициент активности однозарядного иона равен 0,95 (см. табл. 7 приложения). Следовательно

$$a_{H^+} = 0,95 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} = 2,38 \cdot 10^{-3}$$

Теперь находим значение pa_{H^+} :

$$pa_{H^+} = -\lg a_{H^+} = -\lg (2,38 \cdot 10^{-3}) = -\bar{3},38 = 2,62$$

Задачи *

536. Найти молярную концентрацию ионов H^+ в водных растворах, в которых концентрация гидроксид-ионов

* При решении задач этого раздела следует при необходимости пользоваться табл. 6 и 7 приложения. При отсутствии специальных указаний предполагается, что растворы находятся при 20—25 °C, так что можно считать, что $K_{H_2O} = 10^{-14}$.

(в моль/л) составляет: а) 10^{-4} ; б) $3,2 \cdot 10^{-6}$; в) $7,4 \times 10^{-11}$.

537. Найти молярную концентрацию ионов OH^- в водных растворах, в которых концентрация ионов водорода (в моль/л) равна: а) 10^{-3} ; б) $6,5 \cdot 10^{-8}$; в) $1,4 \times 10^{-12}$.

538. Вычислить рН растворов, в которых концентрация ионов H^+ (в моль/л) равна: а) $2 \cdot 10^{-7}$; б) $8,1 \times 10^{-3}$; в) $2,7 \cdot 10^{-10}$.

539. Вычислить рН растворов, в которых концентрация ионов OH^- (в моль/л) равна: а) $4,6 \cdot 10^{-4}$; б) 5×10^{-6} ; в) $9,3 \cdot 10^{-9}$.

540. Вычислить рН 0,01 н. раствора уксусной кислоты, в котором степень диссоциации кислоты равна 0,042.

541. Определить рН раствора, в 1 л которого содержится 0,1 г NaOH . Диссоциацию щелочи считать полной.

542. Во сколько раз концентрация ионов водорода в крови (рН = 7,36) больше, чем в спинномозговой жидкости (рН = 7,53)?

543. Определить $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ в растворе, рН которого равен 6,2.

544. Вычислить рН следующих растворов слабых электролитов: а) 0,02 М NH_4OH ; б) 0,1 М HCN ; в) 0,05 н. HCOOH ; г) 0,01 М CH_3COOH .

545. Чему равна концентрация раствора уксусной кислоты, рН которого равен 5,2?

546. Вычислить значения α_{OH^-} и ρ_{OH^-} в 0,2 н. растворе NaOH , считая $f_{\text{OH}^-} = 0,8$.

547. Используя данные табл. 7 приложения, найти ρ_{H^+} 0,005 н. раствора HCl , содержащего, кроме того, 0,015 моль/л NaCl .

548. Степень диссоциации слабой одноосновной кислоты в 0,2 н. растворе равна 0,03. Вычислить значения $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ и рОН для этого раствора.

549. Рассчитать рН раствора, полученного смешением 25 мл 0,5 М раствора HCl , 10 мл 0,5 М раствора NaOH и 15 мл воды. Коэффициенты активности ионов принять равными единице.

550. Вычислить рН 0,1 н. раствора уксусной кислоты, содержащего, кроме того, 0,1 моль/л CH_3COONa . Коэффициенты активности ионов считать равными единице.

551. Как изменится рН, если вдвое разбавить водой:
 а) 0,2 М раствор HCl; б) 0,2 М раствор CH₃COOH;
 в) раствор, содержащий 0,1 моль/л CH₃COOH и 0,1 моль/л CH₃COONa?

Вопросы для самоконтроля

552. Указать, какие из рядов перечисленных ниже кислот соответствуют возрастанию рН в растворах одинаковой молярной концентрации: а) HCN, HF, HOCl, HCOOH, CH₂ClCOOH; б) HNO₃, HNO₂, CH₃COOH, HCN; в) HCl, CH₂ClCOOH, HF, H₃BO₃.

553. В 0,01 н. растворе одноосновной кислоты рН = 4. Какое утверждение о силе этой кислоты правильно:
 а) кислота слабая; б) кислота сильная?

554. Как изменится кислотность 0,2 н. раствора HCN при введении в него 0,5 моль/л KCN: а) возрастет; б) уменьшится; в) не изменится?

555. Как надо изменить концентрацию ионов водорода в растворе, чтобы рН раствора увеличился на единицу: а) увеличить в 10 раз; б) увеличить на 1 моль/л; в) уменьшить в 10 раз; г) уменьшить на 1 моль/л?

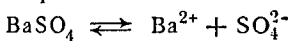
556. Сколько ионов водорода содержится в 1 мл раствора, рН которого равен 13: а) 10¹³; б) 60,2 · 10¹³; в) 6,02 · 10⁷; г) 6,02 · 10¹⁰?

557. Как изменится рН воды, если к 10 л ее добавить 10⁻² моль NaOH: а) возрастет на 2; б) возрастет на 3; в) возрастет на 4; г) уменьшится на 4?

558. Чему равен рН нейтрального раствора при 50 °С: а) 5,5; б) 6,6; в) 7,0?

4. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

В насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита устанавливается равновесие между осадком (твердой фазой) электролита и ионами электролита в растворе, например:



в осадке

в растворе

Поскольку в растворах электролитов состояние ионов определяется их активностями, то константа равновесия последнего процесса выразится следующим уравнением:

$$K = \frac{a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{BaSO}_4}}$$

Знаменатель этой дроби, т. е. активность твердого сульфата бария, есть величина постоянная, так что произведение Ka_{BaSO_4} тоже является при данной температуре константой. Отсюда следует, что произведение активностей ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} также представляет собой постоянную величину, называемую *произведением растворимости* и обозначаемую ПР:

$$a_{Ba^{2+}} a_{SO_4^{2-}} = \text{ПР}_{BaSO_4}$$

Произведение активностей ионов малорастворимого электролита, содержащихся в его насыщенном растворе (произведение растворимости), есть величина постоянная при данной температуре.

Если электролит очень мало растворим, то ионная сила его насыщенного раствора близка к нулю, а коэффициенты активности ионов мало отличаются от единицы. В подобных случаях произведение активностей ионов в выражении для ПР можно заменить произведением их концентраций. Так, ионная сила насыщенного раствора $BaSO_4$ имеет порядок 10^{-5} и произведение растворимости $BaSO_4$ может быть записано в следующей форме:

$$\text{ПР}_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}]$$

В приводимых ниже примерах и задачах, кроме специально оговоренных случаев, возможное отличие коэффициентов активности ионов от единицы не будет учитываться, а произведение растворимости будет выражаться через концентрации соответствующих ионов.

Если молекула электролита при диссоциации образует два или несколько одинаковых ионов, то в выражении для ПР концентрации (активности) этих ионов должны быть возведены в соответствующие степени, например:

$$\text{ПР}_{CaF_2} = [Ca^{2+}] [F^-]^2; \quad \text{ПР}_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2$$

При увеличении концентрации одного из ионов электролита в его насыщенном растворе (например, путем введения другого электролита, содержащего тот же ион) произведение концентраций ионов электролита становится больше ПР. При этом равновесие между твердой фазой и раствором смещается в сторону образования осадка. Таким образом, *условием образования осадка является превышение произведения концентраций ио-*

нов малорастворимого электролита над его произведением растворимости. В результате образования осадка концентрация другого иона, входящего в состав электролита, тоже изменяется. Устанавливается новое равновесие, при котором произведение концентраций ионов электролита вновь становится равным ПР.

Напротив, если в насыщенном растворе электролита уменьшить концентрацию одного из ионов (например, связав его каким-либо другим ионом), произведение концентраций ионов будет меньше значения ПР, раствор станет ненасыщенным, а равновесие между жидкой фазой и осадком сместится в сторону растворения осадка. Следовательно, *растворение осадка малорастворимого электролита происходит при условии, что произведение концентраций его ионов меньше значения ПР.*

Исходя из значений ПР, можно вычислять растворимость малорастворимых электролитов в воде и растворах, содержащих другие электролиты. Значения ПР для ряда электролитов приведены в табл. 8 приложения.

Пример 1. Растворимость гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при 18°C равна $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Найти произведение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при этой температуре.

Решение. При растворении каждого моля $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в раствор переходит 1 моль ионов Mg^{2+} и вдвое больше ионов OH^- . Следовательно, в насыщенном растворе $\text{Mg}(\text{OH})_2$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \quad [\text{OH}^-] = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Отсюда:

$$\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,7 \cdot 10^{-4} (3,4 \cdot 10^{-4})^2 = 1,96 \cdot 10^{-11}$$

Пример 2. Произведение растворимости иодида свинца при 20°C равно $8 \cdot 10^{-9}$. Вычислить растворимость соли (в моль/л и в г/л) при указанной температуре.

Решение. Обозначим искомую растворимость через s (моль/л). Тогда в насыщенном растворе PbI_2 содержится s моль/л ионов Pb^{2+} и $2s$ моль/л ионов I^- . Отсюда:

$$\text{ПР}_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3$$

и

$$s = \sqrt[3]{\text{ПР}_{\text{PbI}_2}/4} = \sqrt[3]{8 \cdot 10^{-9}/4} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Поскольку молярная масса PbI_2 равна 461 г/моль, то растворимость PbI_2 , выраженная в г/л, составит $1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 461 = 0,6$ г/л.

Пример 3. Во сколько раз растворимость оксалата кальция CaC_2O_4 в 0,1 М растворе оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ меньше, чем в воде? Диссоциацию оксалата аммония на ионы считать полной.

Решение. Вычислим сначала растворимость оксалата кальция в воде. Обозначив концентрацию соли в насыщенном растворе через

s (моль/л), можем записать:

$$\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = s^2$$

Отсюда, используя значение $\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$ из табл. 8 приложения

$$s = \sqrt{\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-9}} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Теперь найдем растворимость той же соли в 0,1 М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; обозначим ее через s' . Концентрация ионов Ca^{2+} в насыщенном растворе тоже будет равна s' , а концентрация ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ составит $(0,1 + s')$. Поскольку $s' \ll 0,1$ величиной s' по сравнению с 0,1 можно пренебречь и считать, что $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,1$ моль/л. Тогда можно записать:

$$\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2 \cdot 10^{-9} = s' \cdot 0,1 \quad \text{и} \quad s' = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{0,1} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

Следовательно, в присутствии оксалата аммония растворимость CaC_2O_4 уменьшилась в $4,5 \cdot 10^{-5} / (2 \cdot 10^{-8})$ раз, т.е. приблизительно в 2200 раз.

Пример 4. Смешаны равные объемы 0,02 н. растворов хлорида кальция и сульфата натрия. Образуется ли осадок сульфата кальция?

Решение. Найдем произведение концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} и сравним его с произведением растворимости сульфата кальция. Исходные молярные концентрации растворов CaCl_2 и Na_2SO_4 одинаковы и равны 0,01 моль/л. Поскольку при смешении исходных растворов общий объем раствора вдвое возрастет, то концентрации ионов $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$ вдвое уменьшатся по сравнению с исходными. Таким образом

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,005 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Находим произведение концентраций ионов:

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = (5 \cdot 10^{-3})^2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

По данным табл. 8 приложения $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = 1,3 \cdot 10^{-4}$. Найденное значение произведения концентрации ионов меньше этой величины; следовательно, раствор будет ненасыщенным относительно сульфата кальция, и осадок не образуется.

Если в насыщенном растворе малорастворимого электролита содержатся также другие электролиты, то ионная сила раствора может быть довольно значительной. В подобных случаях в расчетах с использованием произведения растворимости следует учитывать коэффициенты активности.

Пример 5. Произведение растворимости оксалата кальция CaC_2O_4 равно $2 \cdot 10^{-9}$. Найти растворимость этой соли в 0,1 М растворе оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Решение. Выразим произведение растворимости CaC_2O_4 через активность его ионов:

$$\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] f_{\text{Ca}^{2+}} f_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$$

Обозначив искомую растворимость соли через s , находим, что $[\text{Ca}^{2+}] = s$ моль/л, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,1$ моль/л. Таким образом

$$2 \cdot 10^{-9} = 0,1 s f_{\text{Ca}^{2+}} f_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}; \quad s = 2 \cdot 10^{-8} / (f_{\text{Ca}^{2+}} f_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}})$$

Для нахождения значений коэффициентов активности нужно вычислить ионную силу $0,1 \text{ M}$ раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$:

$$I = 0,5 (0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,3$$

Согласно данным табл. 7 приложения, при этой ионной силе коэффициенты активности двухзарядных ионов равны $0,42$. Тогда

$$s = 2 \cdot 10^{-8} / (0,42 \cdot 0,42) = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Сравнивая найденное значение с результатами приближенного расчета без учета коэффициентов активности (см. пример 3), видим, что пренебрежение коэффициентами активности привело к существенной ошибке.

Задачи *

559. Растворимость CaCO_3 при 35°C равна $6,9 \times 10^{-5}$ моль/л. Вычислить произведение растворимости этой соли.

560. Вычислить произведение растворимости PbBr_2 при 25°C , если растворимость соли при этой температуре равна $1,32 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

561. В 500 мл воды при 18°C растворяется $0,0166 \text{ г}$ Ag_2CrO_4 . Чему равно произведение растворимости этой соли?

562. Для растворения $1,16 \text{ г}$ PbI_2 потребовалось 2 л воды. Найти произведение растворимости соли.

563. Исходя из произведения растворимости карбоната кальция, найти массу CaCO_3 , содержащуюся в 100 мл его насыщенного раствора.

564. Найти массу серебра, находящегося в виде ионов в 1 л насыщенного раствора AgBr .

565. Вычислить объем воды, необходимый для растворения при 25°C 1 г BaSO_4 .

566. В каком объеме насыщенного раствора Ag_2S содержится 1 мг растворенной соли?

* При решении задач этого раздела следует в необходимых случаях пользоваться табл. 7 и 8 приложения.

567. Во сколько раз растворимость (в моль/л) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в воде больше растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при 25°C ?

568. Образуется ли осадок сульфата серебра, если к 0,02 М раствору AgNO_3 добавить равный объем 1 н. раствора H_2SO_4 ?

569. К 50 мл 0,001 н. раствора HCl добавили 450 мл 0,0001 н. раствора AgNO_3 . Выпадет ли осадок хлорида серебра?

570. Образуется ли осадок хлорида свинца, если к 0,1 н. раствору $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ добавить равный объем 0,4 н. раствора NaCl ?

571. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов серебра в насыщенном растворе AgCl , если прибавить к нему столько соляной кислоты, чтобы концентрация ионов Cl^- в растворе стала равной 0,03 моль/л?

572. Вычислить растворимость (в моль/л) CaF_2 в воде и в 0,05 М растворе CaCl_2 . Во сколько раз растворимость во втором случае меньше, чем в первом?

573. Во сколько раз растворимость AgCl в 0,001 н. растворе NaCl меньше, чем в воде? Расчет произвести с учетом коэффициентов активности, пользуясь данными табл. 7 приложения.

Вопросы для самоконтроля

574. В каком из указанных случаев раствор электролита MX ненасыщен: а) $[\text{M}^{z+}] [\text{X}^{z-}] < \text{ПР}$; б) $[\text{M}^{z+}] [\text{X}^{z-}] = \text{ПР}$; в) $[\text{M}^{z+}] [\text{X}^{z-}] > \text{ПР}$?

575. Обозначим растворимость AgCl в воде, в 0,01 М CaCl_2 , в 0,01 М NaCl и в 0,05 М AgNO_3 соответственно через s_0 , s_1 , s_2 и s_3 . Какое соотношение между этими величинами правильно: а) $s_0 > s_1 > s_2 > s_3$; б) $s_0 > s_2 > s_1 > s_3$; в) $s_0 > s_1 = s_2 > s_3$; г) $s_0 > s_2 > s_3 > s_1$?

576. К 0,01 н. раствору H_2SO_4 медленно добавляют раствор, содержащий 0,01 моль/л CaCl_2 и 0,01 моль/л SrCl_2 . Какой осадок начнет выпадать раньше: а) SrSO_4 ; б) CaSO_4 ?

577. Произведения растворимости NiC_2O_4 и Na_3AlF_6 одинаковы ($4 \cdot 10^{-10}$). Какое соотношение между растворимостями (моль/л) этих солей правильно: а) $s_{\text{NiC}_2\text{O}_4} >$

$> s_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}$; б) $s_{\text{NiC}_2\text{O}_4} = s_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}$; в) $s_{\text{NiC}_2\text{O}_4} < s_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}$?

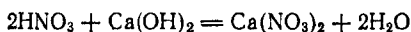
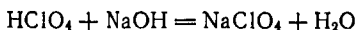
578. Произведения растворимости AgBrO_3 и Ag_2SO_4 равны соответственно $5,5 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-5}$. Укажите правильное соотношение между растворимостями (s , моль/л) этих солей: а) $s_{\text{AgBrO}_3} < s_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$; б) $s_{\text{AgBrO}_3} \approx s_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$; в) $s_{\text{AgBrO}_3} > s_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$.

579. Как изменится растворимость CaF_2 в 0,1 М растворе KNO_3 по сравнению с его растворимостью в воде: а) возрастет; б) уменьшится; в) останется неизменной?

5. ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

В обменных реакциях, протекающих в растворах электролитов, наряду с недиссоциированными молекулами слабых электролитов, твердыми веществами и газами участвуют также находящиеся в растворе ионы. Поэтому сущность протекающих процессов наиболее полно выражается при записи их в форме ионно-молекулярных уравнений. В таких уравнениях слабые электролиты, малорастворимые соединения и газы записываются в молекулярной форме, а находящиеся в растворе сильные электролиты — в виде составляющих их ионов. Например, уравнения реакций нейтрализации сильных кислот сильными основаниями

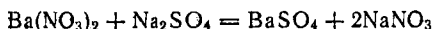
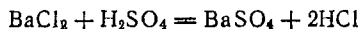


выражаются одним и тем же ионно-молекулярным уравнением

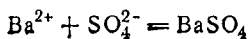


из которого следует, что сущность этих процессов сводится к образованию из ионов водорода и гидроксид-ионов малодиссоциированного электролита — воды.

Аналогично уравнения реакций



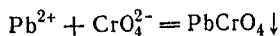
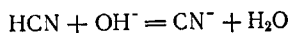
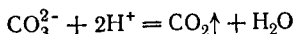
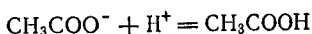
выражают один и тот же процесс образования из ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} осадка малорастворимого электролита — сульфата бария:



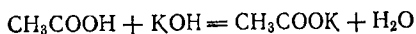
Рассмотренные примеры показывают, что *обменные реакции в растворах электролитов протекают в направлении связывания ионов, приводящего к образованию малорастворимых веществ (осадка или газов) или молекул слабых электролитов.*

Пример 1. Записать в ионно-молекулярной форме уравнения реакций между следующими веществами: CH_3COONa и H_2SO_4 ; Na_2CO_3 и HNO_3 ; HCN и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и K_2CrO_4 .

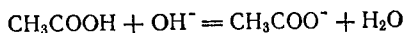
Решение. Поскольку CH_3COOH , HCN и H_2O — слабые электролиты, а CO_2 и PbCrO_4 — малорастворимые в воде вещества, искомые уравнения будут иметь следующий вид:



В тех случаях, когда малорастворимые вещества (или слабые электролиты) имеются как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции, равновесие смещается в сторону образования наименее растворимых или наименее диссоциированных веществ. Например, при нейтрализации слабой кислоты сильным основанием



или

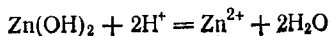


в реакции участвуют два слабых электролита — слабая кислота (CH_3COOH) и вода. При этом равновесие оказывается сильно смещенным в сторону образования более слабого электролита — воды, константа диссоциации которой ($1,8 \cdot 10^{-16}$) значительно меньше константы диссоциации уксусной кислоты ($1,8 \cdot 10^{-5}$). Однако до конца такая реакция протекать не будет: в растворе останется небольшое количество недиссоциированных молекул CH_3COOH и ионов OH^- , так что реакция раствора будет не нейтральной (как при нейтрализации сильной кислоты сильным основанием), а слабощелочной.

Аналогично при нейтрализации слабого основания сильной кислотой



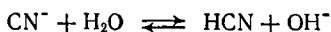
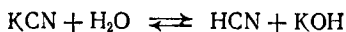
или



равновесие будет сильно смещено вправо — в сторону образования более слабого электролита (воды), но при достижении равновесия в растворе останется небольшое количество недиссоциированных молекул основания и ионов H^+ ; реакция раствора будет слабокислой.

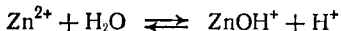
Таким образом, реакции нейтрализации, в которых участвуют слабые кислоты или основания, — обратимы, т. е. могут протекать не только в прямом, но и в обратном направлении. Это означает, что при растворении в воде соли, в состав которой входит анион слабой кислоты или катион слабого основания, протекает процесс гидролиза — обменного взаимодействия соли с водой, в результате которого образуется слабая кислота или слабое основание.

Если соль образована слабой кислотой и сильным основанием, то в результате гидролиза в растворе образуются гидроксид-ионы и он приобретает щелочную реакцию, например:

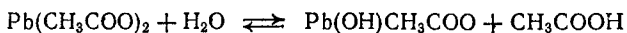


Как видно, в подобных случаях гидролизу подвергается анион соли.

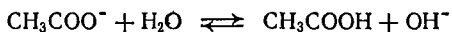
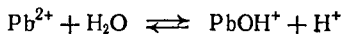
При гидролизе соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, гидролизу подвергается катион соли; при этом в растворе возрастает концентрация ионов водорода, и он приобретает кислую реакцию, например:



При взаимодействии с водой соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, гидролизу подвергаются как катион, так и анион соли; например, при гидролизе ацетата свинца



параллельно протекают два процесса:



В этом случае реакция раствора зависит от относительной силы кислоты и основания, образующих соль. Если $K_{\text{кисл}} \approx K_{\text{осн}}$, то катион и анион гидролизуются

в равной степени и реакция раствора будет нейтральной; если $K_{\text{кисл}} > K_{\text{осн}}$, то катион соли гидролизуются в большей степени, чем анион, так что концентрация ионов H^+ в растворе будет больше концентрации гидроксид-ионов и реакция раствора будет слабокислой; наконец, если $K_{\text{кисл}} < K_{\text{осн}}$, то гидролизу подвергается преимущественно анион соли и реакция раствора будет слабощелочной.

Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, не гидролизуются, так как в этом случае обратная гидролизу реакция нейтрализации практически необратима, т. е. протекает до конца.

Гидролиз соли, образованной слабой кислотой HA и сильным основанием, характеризуется константой гидролиза $K_{\text{Г}}$

$$K_{\text{Г}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл}}}$$

Здесь $K_{\text{H}_2\text{O}}$ — ионное произведение воды.

Последнее соотношение показывает, что чем слабее кислота, т. е. чем меньше константа ее диссоциации, тем больше константа гидролиза образованной ею соли.

Аналогично для соли слабого основания MOH и сильной кислоты:

$$K_{\text{Г}} = \frac{[\text{H}^+][\text{MOH}]}{[\text{M}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}}$$

Отсюда следует, что $K_{\text{Г}}$ тем больше, чем меньше $K_{\text{осн}}$, т. е. чем слабее основание MOH .

Степень гидролиза h называется доля электролита, подвергшаяся гидролизу. Она связана с константой гидролиза $K_{\text{Г}}$ уравнением, аналогичным закону разбавления Оствальда для диссоциации слабого электролита:

$$K_{\text{Г}} = h^2 C_{\text{М}} / (1 - h)$$

Чаше всего гидролизованная часть соли очень мала, а концентрация продуктов гидролиза незначительна. В подобных случаях $h \ll 1$, и в знаменателе последней формулы этой величиной можно пренебречь. Тогда связь между $K_{\text{Г}}$ и h выразится более простыми соотношениями:

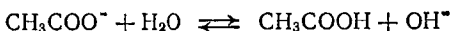
$$K_{\text{Г}} = h^2 C_{\text{М}} \quad \text{или} \quad h = \sqrt{K_{\text{Г}} / C_{\text{М}}}$$

Из последнего уравнения следует, что степень гидролиза данной соли тем больше, чем меньше ее концен-

трация; иначе говоря, при разбавлении раствора гидролизующейся соли степень ее гидролиза возрастает.

Пример 2. Вычислить степень гидролиза ацетата калия в 0,1 М растворе и рН раствора.

Решение. Уравнение реакции гидролиза:



Для вычисления степени гидролиза найдем прежде всего константу гидролиза. Для этого воспользуемся значением константы диссоциации уксусной кислоты ($1,8 \cdot 10^{-5}$), приведенным в табл. 6 приложения:

$$K_{\text{г}} = K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{кисл}} = 10^{-14} / (1,8 \cdot 10^{-5}) = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

Теперь найдем степень гидролиза:

$$h = \sqrt{K_{\text{г}} / C_{\text{м}}} = \sqrt{5,56 \cdot 10^{-10} / 0,1} = 7,5 \cdot 10^{-5}$$

Для вычисления рН следует принять во внимание, что в результате гидролиза каждого аниона CH_3COO^- образуется один гидроксид-ион. Если исходная концентрация гидролизующихся анионов $C_{\text{м}}$ моль/л, а гидролизу подверглась доля h этих анионов, то при этом образовалось $hC_{\text{м}}$ моль/л ионов OH^- . Таким образом

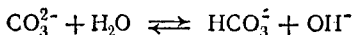
$$[\text{OH}^-] = hC_{\text{м}} = 7,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Следовательно

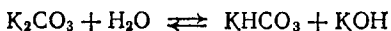
$$\text{рОН} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg (7,5 \cdot 10^{-6}) = -(\bar{6},88) = -(-5,12) = 5,12$$

$$\text{Отсюда: рН} = 14 - \text{рОН} = 14 - 5,12 = 8,88.$$

Гидролиз солей, образованных слабыми многоосновными кислотами, протекает ступенчато, причем продуктами первых стадий гидролиза являются кислые соли. Так, при гидролизе карбоната калия ион CO_3^{2-} присоединяет один ион водорода, образуя гидрокарбонат-ион HCO_3^-



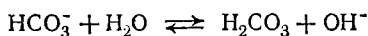
или в молекулярной форме:



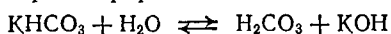
Это — первая ступень гидролиза. Соответствующая константа гидролиза определяется значением константы диссоциации образующейся при гидролизе кислоты (HCO_3^-), т. е. второй константой диссоциации угольной кислоты H_2CO_3 ($4,7 \cdot 10^{-11}$). Таким образом

$$K_{\text{г1}} = K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{кисл 2}} = 10^{-14} / (4,7 \cdot 10^{-11}) = 2,1 \cdot 10^{-4}$$

Накопление в растворе ионов OH^- препятствует дальнейшему протеканию гидролиза. Однако, если связывать образующиеся гидроксид-ионы (например, добавляя к раствору кислоту), то анион HCO_3^- в свою очередь подвергается гидролизу (вторая ступень гидролиза)



или в молекулярной форме:

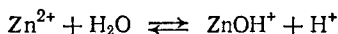
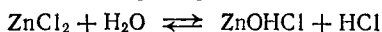


Константа гидролиза по второй ступени определяется значением первой константы диссоциации угольной кислоты ($4,5 \cdot 10^{-7}$):

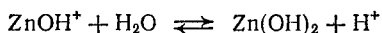
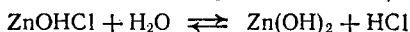
$$K_{r2} = K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{кисл}1} = 10^{-14} / (4,5 \cdot 10^{-7}) = 2,2 \cdot 10^{-8}$$

Как видно, $K_{r2} \ll K_{r1}$. Это связано с тем, что константа диссоциации кислоты по первой ступени, как правило, значительно больше константы диссоциации по второй ступени. Поэтому при приближенных расчетах, связанных с гидролизом солей слабых многоосновных кислот, можно принимать во внимание только гидролиз по первой ступени.

Также ступенчато протекает гидролиз солей, образованных слабыми основаниями многовалентных металлов. В результате гидролиза по первой ступени образуется основная соль, например:



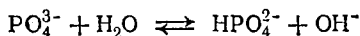
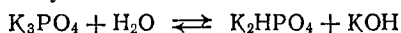
Вторая ступень гидролиза представляет собой взаимодействие с водой образовавшейся основной соли (или, точнее, образовавшегося гидроксокатиона):



В подобных случаях K_{r1} значительно превышает K_{r2} , и если не связывать образующиеся ионы H^+ , то гидролиз по второй ступени практически не протекает.

Пример 3. Определить pH 0,1 М раствора ортофосфата калия.

Решение. Будем считать, что гидролиз практически протекает только по первой ступени:



Константа гидролиза по этой ступени определяется константой диссоциации образовавшейся слабой кислоты HPO_4^{2-} , т. е. третьей константой диссоциации ортофосфорной кислоты ($1,3 \cdot 10^{-12}$):

$$K_{\text{Г1}} = K_{\text{H}_2\text{O}}/K_3 = 10^{-14}/(1,3 \cdot 10^{-12}) = 7,7 \cdot 10^{-3}$$

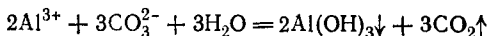
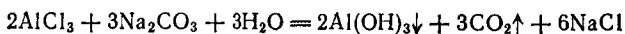
Находим степень гидролиза:

$$h = \sqrt{K_{\text{Г1}}/C_m} = \sqrt{7,7 \cdot 10^{-3}/0,1} = 2,8 \cdot 10^{-2}$$

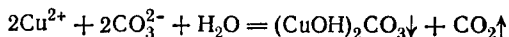
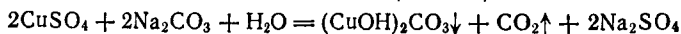
Концентрация образовавшихся гидроксид-ионов равна hC_m , т. е. $[\text{OH}^-] = 2,8 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 2,8 \cdot 10^{-3}$, откуда $\text{pOH} = -\lg(2,8 \cdot 10^{-3}) = 2,55$.

Окончательно получаем: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,45$.

Если в раствор гидролизующейся соли ввести реактив, связывающий образующиеся при гидролизе ионы H^+ или OH^- , то в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие смещается в сторону усиления гидролиза; в результате гидролиз может протекать полностью — до образования конечных продуктов. При этом ионы H^+ (или OH^-) можно связать в молекулы воды, вводя в раствор не только щелочь (или кислоту), но и другую соль, гидролиз которой приводит к накоплению в растворе ионов OH^- (или H^+); ионы H^+ и OH^- будут нейтрализовать друг друга, что вызовет взаимное усиление гидролиза обеих солей и в результате — образование конечных продуктов гидролиза. Например, при смешении растворов Na_2CO_3 и AlCl_3 , в которых соответственно имеется избыток ионов OH^- и H^+ , взаимное усиление гидролиза приводит к выделению CO_2 и образованию осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$:



В осадок в подобных случаях выпадает наименее растворимый из возможных продуктов гидролиза. Так, растворимость карбоната гидроксомеди $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ меньше, чем гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Поэтому при сливании растворов CuSO_4 и Na_2CO_3 конечным продуктом гидролиза является именно $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$:



Равновесие гидролиза может быть смещено также изменением температуры. Поскольку обратный гидролизу

процесс — реакция нейтрализации — протекает с выделением теплоты, то реакция гидролиза представляет собой эндотермический процесс. Поэтому повышение температуры ведет к усилению гидролиза, а понижение температуры — к его ослаблению.

Задачи*

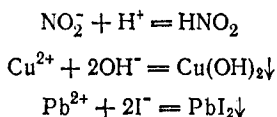
580. Написать в ионно-молекулярной форме уравнения реакций, приводящих к образованию малорастворимых осадков или газов: а) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI}$; б) $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$; в) $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$; г) $\text{CuSO}_4 + \text{NaOH}$; д) $\text{CaCO}_3 + \text{HCl}$; е) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$; ж) $\text{AlBr}_3 + \text{AgNO}_3$.

581. Написать в ионно-молекулярной форме уравнения реакций, приводящих к образованию малодиссоциированных соединений: а) $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$; б) $\text{FeS} + \text{HCl}$; в) $\text{HCOOK} + \text{HNO}_3$; г) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2$; д) $\text{NaOCl} + \text{HNO}_3$.

582. Написать в ионно-молекулярной форме уравнения реакций нейтрализации: а) $\text{HCl} + \text{Ba}(\text{OH})_2$; б) $\text{HF} + \text{KOH}$; в) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HNO}_3$; г) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$; д) $\text{HNO}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$; е) $\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_4\text{OH}$.

Указать, какие из этих реакций протекают обратимо, а какие — необратимо.

583. Составить в молекулярной форме уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями:



584. Написать в ионно-молекулярной форме уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ: а) NaHCO_3 и HCl ; б) FeCl_3 и KOH ; в) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и Na_2S ; г) KHS и H_2SO_4 ; д) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{KOH}$ (избыток); е) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$; ж) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ (избыток).

Для каждого случая указать причину смещения равновесия в сторону прямой реакции.

* При решении задач этого раздела для вычисления констант гидролиза следует в необходимых случаях пользоваться данными табл. 6 приложения.

585. Какие из перечисленных ниже солей подвергаются гидролизу: NaCN , KNO_3 , KOCi , NaNO_2 , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, CaCl_2 , NaClO_4 , KHCOO , KBr ? Для каждой из гидролизующихся солей написать уравнение гидролиза в ионно-молекулярной форме и указать реакцию ее водного раствора.

586. Указать, какие из перечисленных ниже солей подвергаются гидролизу: ZnBr_2 , K_2S , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, MgSO_4 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, K_2CO_3 , Na_3PO_4 , CuCl_2 . Для каждой из гидролизующихся солей написать в молекулярной и в ионно-молекулярной форме уравнения гидролиза по каждой ступени, указать реакцию водного раствора соли.

587. В какой цвет будет окрашен лакмус в водных растворах KCN , NH_4Cl , K_2SO_3 , NaNO_3 , FeCl_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 ? Ответ обосновать.

588. Вычислить константу гидролиза фторида калия, определить степень гидролиза этой соли в 0,01 М растворе и pH раствора.

589. Вычислить константу гидролиза хлорида аммония, определить степень гидролиза этой соли в 0,01 М растворе и pH раствора.

590. Определить pH 0,02 н. раствора соды Na_2CO_3 , учитывая только первую ступень гидролиза.

591. Сравнить степень гидролиза соли и pH среды в 0,1 М и 0,001 М растворах цианида калия.

592. При 60°C ионное произведение воды $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-13}$. Считая, что константа диссоциации хлорноватистой кислоты не изменяется с температурой, определить pH 0,001 н. раствора KOCi при 25 и при 60°C.

593. pH 0,1 М раствора натриевой соли некоторой одноосновной органической кислоты равен 10. Вычислить константу диссоциации этой кислоты.

594. Исходя из значений констант диссоциации соответствующих кислот и оснований, указать реакцию водных растворов следующих солей: NH_4CN , NH_4F , $[(\text{NH}_4)_2\text{S}]$.

595. При $\text{pH} < 3,1$ индикатор метиловый красный окрашен в красный цвет, при $\text{pH} > 6,3$ — в желтый, при промежуточных значениях pH — в оранжевый цвет. Какова будет окраска индикатора в 0,1 М растворе NH_4Br ?

596. Раствор NaH_2PO_4 имеет слабокислую, а раствор Na_3PO_4 — сильнощелочную реакцию. Объяснить эти факты и мотивировать их соответствующими ионно-молекулярными уравнениями.

597. Почему раствор NaHCO_3 имеет слабощелочную, а раствор NaHSO_3 — слабокислую реакцию?

598. При сливании водных растворов $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и Na_2S образуется осадок гидроксида хрома(III) и выделяется газ. Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнения происходящей реакции.

Вопросы для самоконтроля

599. В каком направлении будет смещено равновесие реакции $\text{AgI (к.)} + \text{NaCl (водн.)} \rightleftharpoons \text{AgCl (к.)} + \text{NaI (водн.)}$: а) в направлении прямой реакции; б) в направлении обратной реакции?

600. В каком направлении будет смещено в водном растворе равновесие реакции: $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_2\text{ClCOOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_2\text{ClCOONa}$: а) в направлении прямой реакции; б) в направлении обратной реакции?

601. Указать, какой порядок расположения растворов равной молекулярной концентрации соответствует возрастанию pH: а) $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NaNO}_3 - \text{CH}_2\text{ClCOONa} - \text{NaF} - \text{CH}_3\text{COONa} - \text{NaCN}$; б) $\text{NaCN} - \text{CH}_3\text{COONa} - \text{NaF} - \text{CH}_2\text{ClCOONa} - \text{NaNO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$.

602. Раствор кислоты и раствор основания смешивают в эквивалентных соотношениях. Для каких из перечисленных пар (кислота + основание) раствор будет иметь нейтральную реакцию: а) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$; б) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH}$; в) $\text{NaOH} + \text{HCl}$; г) $\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$?

603. Какие из перечисленных ниже солей, подвергаясь частичному гидролизу, образуют основные соли: а) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; б) Na_2CO_3 ; в) AgNO_3 ; г) AlCl_3 ?

604. Лакмус изменяет окраску в интервале pH от 5 до 8,3. Какова будет окраска содержащего лакмус 0,001 M раствора ацетата натрия CH_3COONa ($K_r = 5,6 \times 10^{-9}$): а) красная; б) фиолетовая; в) синяя?

605. Индикатор метиловый оранжевый изменяет окраску от красной до желтой в интервале pH от 3,2 до 4,4. Какова будет окраска 0,1 M водного раствора ацетата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, содержащего метиловый оранжевый: а) красная; б) оранжевая; в) желтая?

606. Константы диссоциации азидоводорода HN_3 и гидроксида аммония NH_4OH примерно одинаковы. Каким будет соотношение значений pH в растворах

$\text{NaN}_3(\text{pH}_1)$ и $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{pH}_2)$ одинаковой молярной концентрации: а) $\text{pH}_1 > \text{pH}_2$; б) $\text{pH}_1 \approx \text{pH}_2$; в) $\text{pH}_1 < \text{pH}_2$?

Потому что: 1) обе соли гидролизуются в равной степени; 2) у одной соли гидролизует катион, у другой — анион.

607. Добавление каких из перечисленных ниже реагентов к раствору FeCl_3 усилит гидролиз соли: а) HCl ; б) NaOH ; в) ZnCl_2 ; г) Na_2CO_3 ; д) NH_4Cl ; е) Zn ; ж) H_2O ?

Глава VIII

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

1. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕННОСТИ.

ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ

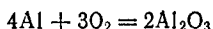
Степень окисленности элемента в соединении определяется как число электронов, смещенных от атома данного элемента к другим атомам (при положительной окисленности) или от других атомов к атому данного элемента (при отрицательной окисленности).

Для вычисления степени окисленности элемента в соединении следует исходить из следующих положений: 1) степени окисленности элементов в простых веществах принимаются равными нулю; 2) алгебраическая сумма степеней окисленности всех атомов, входящих в состав молекулы, равна нулю; 3) постоянную степень окисленности в соединениях проявляют щелочные металлы (+1), металлы главной подгруппы II группы, цинк и кадмий (+2); 4) водород проявляет степень окисленности +1 во всех соединениях, кроме гидридов металлов (NaH , CaH_2 и т. п.), где его степень окисленности равна -1; 5) степень окисленности кислорода в соединениях равна -2, за исключением пероксидов (-1) и фторида кислорода OF_2 (+2).

Исходя из сказанного, легко, например, установить, что в соединениях NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH , N_2O , NO , HNO_2 , NO_2 и HNO_3 степень окисленности азота соответственно равна -3, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5.

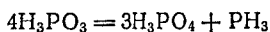
Окислительно-восстановительными называются такие реакции, в результате которых изменяется степень окисленности одного или нескольких элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Отдача атомом электронов, сопровождающаяся повышением его степени окисленности, называется *окислением*; присоединение атомом электронов, приводящее к понижению его степени окисленности, называется *восстановлением*.

Вещество, в состав которого входит окисляющийся элемент, называется *восстановителем*; вещество, содержащее восстанавливающийся элемент, называется *окислителем*. Так, в реакции



алюминий повышает степень окисленности от 0 до +3 и служит восстановителем; в результате реакции восстановленная форма алюминия (свободный алюминий) окисляется и превращается в сопряженную с ней окисленную форму (алюминий в степени окисленности +3). Кислород в этой реакции понижает степень окисленности от 0 до —2 и служит окислителем; в результате реакции окисленная форма кислорода (свободный кислород) восстанавливается и превращается в сопряженную с ней восстановленную форму (кислород в степени окисленности —2). Оба процесса — окисление и восстановление — протекают одновременно. При этом общее число электронов, отданных восстановителем, равно общему числу электронов, принятых окислителем.

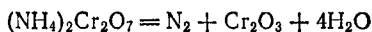
В рассмотренной реакции взаимодействуют два вещества, одно из которых служит окислителем (кислород), а другое — восстановителем (алюминий). Такие реакции относятся к реакциям *межмолекулярного окисления-восстановления*. Реакция



служит примером реакций *самоокисления-самовосстановления* (*диспропорционирования*), в которых одновременно образуются соединения, содержащие данный элемент в более окисленном и в более восстановленном состоянии по сравнению с исходным; при этом исходное вещество проявляет функции как окислителя, так и восстановителя. В последней реакции фосфористая кислота H_3PO_3 (степень окисленности фосфора +3) выступает одновременно в роли окислителя, причем

фосфор восстанавливается до степени окисленности -3 (PH_3), и в роли восстановителя, причем фосфор окисляется до степени окисленности $+5$ (H_3PO_4). Подобные реакции возможны, если соответствующий элемент находится в исходном соединении в промежуточной степени окисленности; так, в рассмотренном примере степень окисленности фосфора в исходном соединении ($+3$) имеет промежуточное значение между возможными максимальной ($+5$) и минимальной (-3) степенями окисленности этого элемента.

В реакции



восстанавливается хром, понижающий степень окисленности от $+6$ до $+3$, а окисляется азот, повышающий степень окисленности от -3 до 0 . Оба эти элемента входят в состав одного и того же исходного вещества. Реакции такого типа называются реакциями *внутримолекулярного окисления-восстановления*. К ним относятся, в частности, многие реакции термического разложения сложных веществ.

Задачи

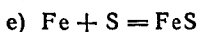
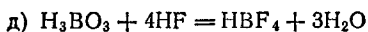
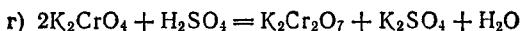
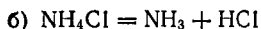
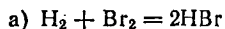
608. Определить степень окисленности серы в следующих соединениях: SO_2 , H_2S , Na_2SO_3 , CS_2 , H_2SO_4 , As_2S_3 .

609. Определить степень окисленности хрома в следующих соединениях: K_2CrO_4 , Cr_2O_3 , $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$.

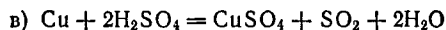
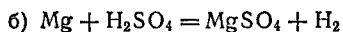
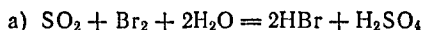
610. Указать, какие из приведенных процессов представляют собой окисление и какие — восстановление: $\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$; $\text{S} \rightarrow \text{S}^{2-}$; $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$; $\text{K} \rightarrow \text{K}^+$; $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^-$; $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$; $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^-$; $\text{V}^{2+} \rightarrow \text{VO}_3^-$; $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}_3^-$; $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}_2$; $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$.

611. Указать, в каких из приведенных процессов происходит окисление азота и в каких — восстановление, как изменяется в каждом случае степень окисленности азота: $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2$; $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$; $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$; $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^-$.

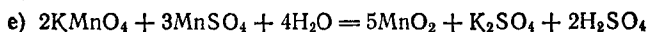
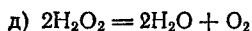
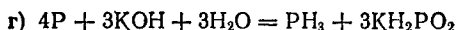
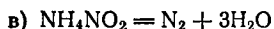
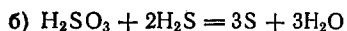
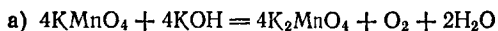
612. Какие из следующих реакций относятся к окислительно-восстановительным?



613. Для следующих реакций указать, какие вещества и за счет каких именно элементов играют роль окислителей и какие — восстановителей:

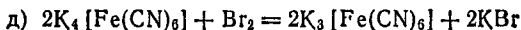
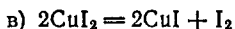
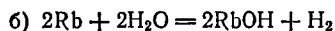
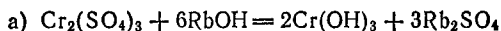


614. Какие из приведенных реакций относятся к реакциям межмолекулярного окисления-восстановления, к реакциям внутримолекулярного окисления-восстановления и к реакциям диспропорционирования?

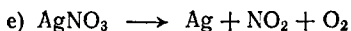
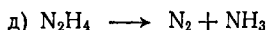
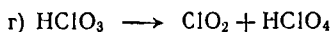
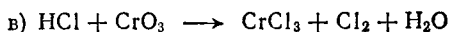
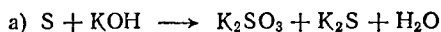


Вопросы для самоконтроля

615. Указать, какие из перечисленных реакций относятся к окислительно-восстановительным:

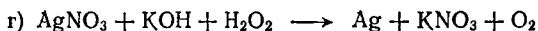
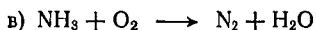
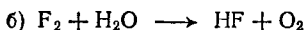
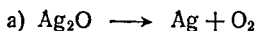


616. Среди приведенных превращений указать реакции диспропорционирования:



617. До каких продуктов может быть окислена вода:
а) до O_2 и H^+ ; б) до OH^- и H_2 ; в) до $2OH^-$?

618. В каких из указанных превращений кислород выполняет функции восстановителя:



2. ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

Элементы, находящиеся в высшей степени окисленности, могут только восстанавливаться, так как их атомы способны лишь принимать электроны: сера в степени окисленности $+6$ (H_2SO_4), азот $+5$ (HNO_3 и нитраты), марганец $+7$ (перманганаты), хром $+6$ (хроматы и дихроматы), свинец $+4$ (PbO_2) и др.

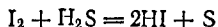
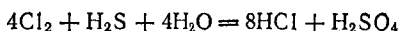
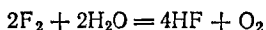
Напротив, элементы, находящиеся в низшей степени окисленности, могут только окисляться, поскольку их атомы способны лишь отдавать электроны: сера в степени окисленности -2 (H_2S и сульфиды), азот -3 (NH_3 и его производные), иод -1 (HI и иодиды) и др.

Вещества, содержащие элементы в промежуточных степенях окисленности, обладают *окислительно-восстановительной двойственностью*. Такие вещества способны и принимать и отдавать электроны, в зависимости от партнера, с которым они взаимодействуют, и от условий проведения реакции.

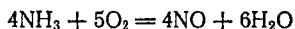
Ниже характеризуются некоторые наиболее важные окислители и восстановители.

Окислители

1. Окислительные свойства характерны для типичных неметаллов (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2) в элементарном (свободном) состоянии. Галогены, выступая в качестве окислителей, приобретают степень окисленности -1 , причем от фтора к йоду окислительные свойства ослабевают:

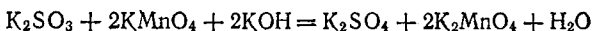
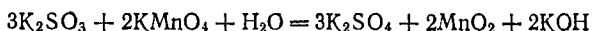
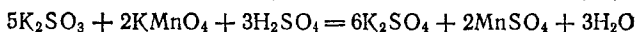


Кислород, восстанавливаясь, переходит в состояние окисленности -2 (H_2O или OH^-);

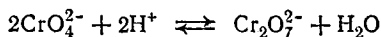


2. Среди кислородсодержащих кислот и их солей к наиболее важным окислителям относятся $KMnO_4$, K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$, концентрированная серная кислота, азотная кислота и нитраты, кислородсодержащие кислоты галогенов и их соли.

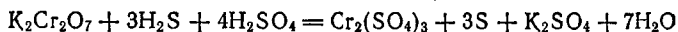
Перманганат калия, проявляя окислительные свойства за счет $Mn(VII)$, восстанавливается до разных продуктов в зависимости от кислотности среды: в кислой среде — до Mn^{2+} (степень окисленности марганца $+2$), в нейтральной и слабощелочной — до MnO_2 (степень окисленности $+4$), в сильнощелочной — до манганат-иона MnO_4^{2-} (степень окисленности $+6$):



Хромат и дихромат калия (K_2CrO_4 и $K_2Cr_2O_7$) выступают в роли окислителей в кислой среде, восстанавливаясь до иона Cr^{3+} . Поскольку в кислой среде равновесие

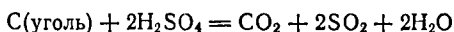
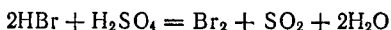
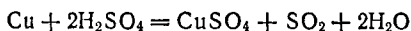


смещено вправо, то окислителем служит ион $Cr_2O_7^{2-}$:

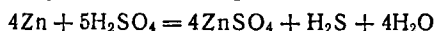
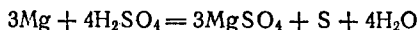


Концентрированная серная кислота проявляет окислительные свойства за счет серы в сте-

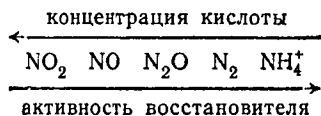
пени окисленности +6, которая может восстанавливаться до степени окисленности +4 (SO_2), 0 (свободная сера) или -2 (H_2S). Состав продуктов восстановления определяется главным образом активностью восстановителя, а также соотношением количеств восстановителя и серной кислоты, концентрацией кислоты и температурой системы. Чем активнее восстановитель и выше концентрация кислоты, тем более глубоко протекает восстановление. Так, малоактивные металлы (Cu , Sb и др.), а также бромоводород и некоторые неметаллы восстанавливают концентрированную серную кислоту до SO_2 :



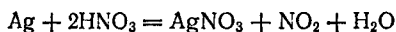
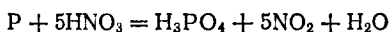
Активные металлы (Mg , Zn и т. п.) восстанавливают концентрированную H_2SO_4 до свободной серы или сероводорода *:



Азотная кислота проявляет окислительные свойства за счет азота в степени окисленности +5, причем окислительная способность HNO_3 усиливается с ростом ее концентрации. В концентрированном состоянии азотная кислота окисляет большинство элементов до их высшей степени окисленности. Состав продуктов восстановления HNO_3 зависит от активности восстановителя и концентрации кислоты; чем активнее восстановитель и более разбавлена кислота, тем глубже протекает восстановление азота:

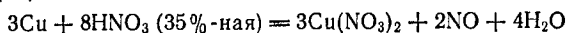


Поэтому при взаимодействии концентрированной HNO_3 с неметаллами или с малоактивными металлами образуется диоксид азота:

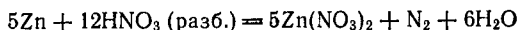
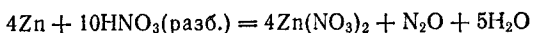


* Иногда при восстановлении серной кислоты одновременно образуются в различных соотношениях H_2S , S и SO_2 .

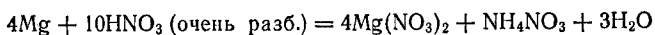
При действии более разбавленной азотной кислоты на малоактивные металлы может выделяться оксид азота (II)



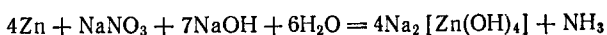
а в случае активных металлов — оксид азота (I) или свободный азот *:



Сильно разбавленная азотная кислота при действии ее на активные металлы может восстанавливаться до иона аммония, образующего с кислотой нитрат аммония:



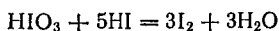
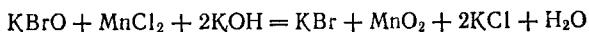
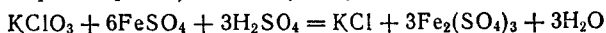
В отличие от иона SO_4^{2-} , ион NO_3^- проявляет окислительные свойства не только в кислой, но и в щелочной среде. При этом в растворах ион NO_3^- восстанавливается активными металлами до NH_3



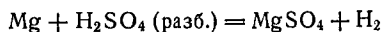
а в расплавах — до соответствующих нитритов:



Кислородсодержащие кислоты галогенов (например, HOCl , HClO_3 , HBrO_3) и их соли, действуя в качестве окислителей, обычно восстанавливаются до степени окисленности галогена —1 (в случае хлора и брома) или 0 (в случае иода):



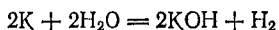
3. Водород в степени окисленности +1 выступает как окислитель преимущественно в растворах кислот (как правило, при взаимодействии с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода):



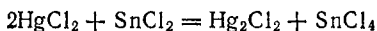
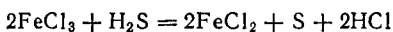
Однако при взаимодействии с сильными восстановителями в качестве окислителя может проявлять себя и

* Как правило, в подобных случаях образуется смесь продуктов восстановления HNO_3 .

водород, входящий в состав воды:



4. Ионы металлов, находящиеся в высшей степени окисленности (например, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+}), выполняя функцию окислителей, превращаются в ионы с более низкой степенью окисленности:

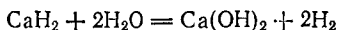


Восстановители

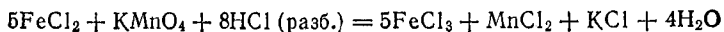
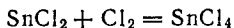
1. Среди элементарных веществ к типичным восстановителям принадлежат активные металлы (щелочные и щелочноземельные, цинк, алюминий, железо и др.), а также некоторые неметаллы, такие, как водород, углерод (в виде угля или кокса), фосфор, кремний. При этом в кислой среде металлы окисляются до положительно заряженных ионов, а в щелочной среде те металлы, которые образуют амфотерные гидроксиды (например, цинк, алюминий, олово), входят в состав отрицательно заряженных анионов или гидроксокомплексов. Углерод чаще всего окисляется до CO или CO_2 , а фосфор, при действии сильных окислителей, — до H_3PO_4 .

2. В бескислородных кислотах (HCl , HBr , HI , H_2S) и их солях носителями восстановительной функции являются анионы, которые, окисляясь, обычно образуют элементарные вещества. В ряду галогенид-ионов восстановительные свойства усиливаются от Cl^- до I^- .

3. Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов, содержащие ион H^- , проявляют восстановительные свойства, легко окисляясь до свободного водорода:



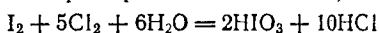
4. Металлы в низшей степени окисленности (ионы Sn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^+ , Hg_2^{2+} и др.), взаимодействуя с окислителями, способны повышать свою степень окисленности:



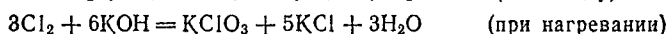
Окислительно-восстановительная двойственность

Ниже приведены типичные примеры соединений, способных проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

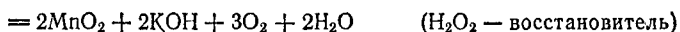
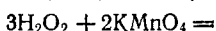
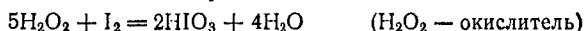
1. Иод в свободном состоянии, несмотря на более выраженную окислительную функцию, способен при взаимодействии с сильными окислителями играть роль восстановителя, например:



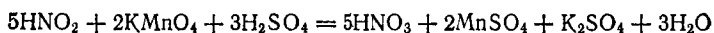
Кроме того, в щелочной среде для всех галогенов, исключая фтор, характерны реакции диспропорционирования:



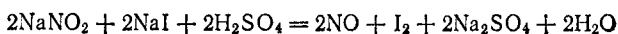
2. Пероксид водорода H_2O_2 содержит кислород в степени окисленности -1 , который в присутствии восстановителей может понижать степень окисленности до -2 , а при взаимодействии с окислителями способен повышать степень окисленности и превращаться в свободный кислород:



3. Азотистая кислота и нитриты, выступая в качестве восстановителей за счет иона NO_2^- , окисляются до азотной кислоты или ее солей:



Действуя в качестве окислителя, ион NO_2^- восстанавливается обычно до NO , а в реакциях с сильными восстановителями — до более низких степеней окисленности азота:



Задачи

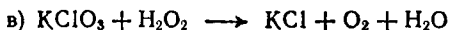
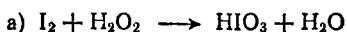
619. На основе электронного строения атомов указать, могут ли быть окислителями: атомы натрия, катионы натрия, кислород в степени окисленности -2 , иод в степени окисленности 0 , фторид-ионы, катионы водорода, нитрит-ионы, гидрид-ионы.

620. Какие из перечисленных ионов могут служить восстановителями, а какие не могут и почему: Cu^{2+} , Sn^{2+} , Cl^- , VO_3^- , S^{2-} , Fe^{2+} , WO_4^{2-} , IO_4^- , Al^{3+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} ?

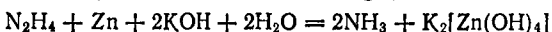
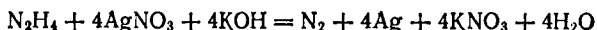
621. Какие из перечисленных веществ и за счет каких элементов проявляют обычно окислительные свойства и какие — восстановительные? Указать те из них, которые обладают окислительно-восстановительной

двойственностью: H_2S , SO_2 , CO , Zn , F_2 , NaNO_2 , KMnO_4 , HOC1 , H_3SbO_3 .

622. Указать, в каких из следующих реакций пероксид водорода служит окислителем, а в каких — восстановителем:



623. Указать, в какой из приведенных реакций гидразин N_2H_4 служит окислителем, и в какой — восстановителем:



Как изменяется в каждом случае степень окисленности азота?

3. СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций рекомендуется придерживаться следующего порядка:

1. Составить схему реакции с указанием исходных и образующихся веществ, отметить элементы, изменяющие в результате реакции степень окисленности, найти окислитель и восстановитель.

2. Составить схемы полуреакций окисления и восстановления с указанием исходных и образующихся реально существующих в условиях реакции ионов или молекул.

3. Уравнять число атомов каждого элемента в левой и правой частях полуреакций; при этом следует помнить, что в водных растворах в реакциях могут участвовать молекулы H_2O , ионы H^+ или OH^- .

4. Уравнять суммарное число зарядов в обеих частях каждой полуреакции; для этого прибавить к левой и правой частям полуреакции необходимое число электронов.

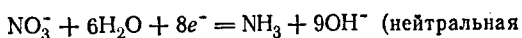
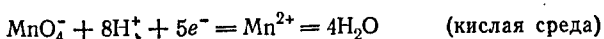
5. Подобрать множители (основные коэффициенты), для полуреакций так, чтобы число электронов, отда-

ваемых при окислении, было равно числу электронов, принимаемых при восстановлении.

6. Сложить уравнения полуреакций с учетом найденных основных коэффициентов.

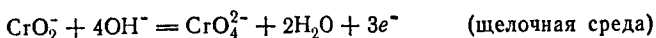
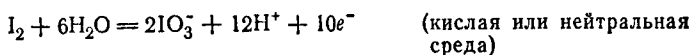
7. Расставить коэффициенты в уравнении реакции.

Следует иметь в виду, что в водных растворах связывание избыточного кислорода и присоединение кислорода восстановителем происходят по-разному в кислой, нейтральной и щелочной средах. В кислых растворах избыток кислорода связывается ионами водорода с образованием молекул воды, а в нейтральных и щелочных — молекулами воды с образованием гидроксид-ионов, например:

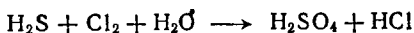


или щелочная среда)

Присоединение кислорода восстановителем осуществляется в кислой и нейтральной средах за счет молекул воды с образованием ионов водорода, а в щелочной среде — за счет гидроксид-ионов с образованием молекул воды, например:

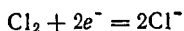


Пример 1. Закончить уравнение реакции окисления сероводорода хлорной водой. Реакция протекает по схеме:

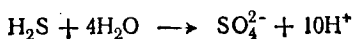


Решение. В ходе реакции степень окисленности хлора понижается от 0 до -1 (хлор восстанавливается), а серы — повышается от -2 до $+6$ (серы окисляется).

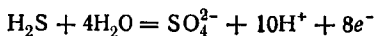
Уравнение полуреакции восстановления хлора:



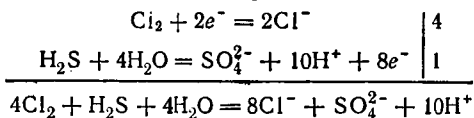
При составлении уравнения полуреакции окисления серы исходим из схемы: $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$. В ходе этого процесса атом серы связывается с четырьмя атомами кислорода, источником которых служат четыре молекулы воды. При этом образуются восемь ионов H^+ ; кроме того, два иона H^+ высвобождаются из молекулы H_2S . Всего, следовательно, образуются десять ионов водорода:



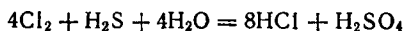
Левая часть схемы содержит только незаряженные частицы, а суммарный заряд ионов в правой части схемы равен +8. Следовательно, в результате окисления высвобождаются восемь электронов:



Поскольку отношение чисел электронов, принятых при восстановлении хлора и отданных при окислении серы, равно 1:4, то, складывая уравнения полуреакций восстановления и окисления, надо первое из них умножить на 4, а второе — на 1:

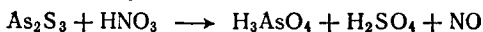


В молекулярной форме полученное уравнение имеет следующий вид:



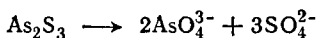
Иногда в состав восстановителя входят два окисляющихся элемента. Подобный случай рассмотрим на следующем примере.

Пример 2. Окисление сульфида мышьяка(III) концентрированной азотной кислотой происходит по схеме:

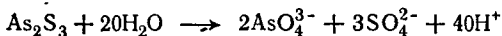


Закончить уравнение реакции.

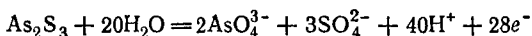
Решение. В ходе реакции окисляются и мышьяк, и сера: степень окисленности мышьяка повышается от +3 до +5, а серы — от —2 до +6. При этом одна молекула As_2S_3 превращается в два иона AsO_4^{3-} и три иона SO_4^{2-} :



Источником кислорода, необходимого для протекания этого процесса, служат в кислой среде молекулы воды. Для образования двух ионов AsO_4^{3-} требуется восемь молекул воды, а для образования трех ионов SO_4^{2-} — еще двенадцать. Всего, следовательно, в полуреакции окисления примут участие двадцать молекул воды, причем высвобождаются сорок ионов водорода:

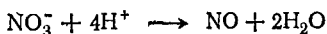


В левой части схемы заряженных частиц нет, а суммарный заряд частиц правой части равен +28; таким образом, при окислении одной молекулы As_2S_3 отдается 28 электронов. Окончательно получаем уравнение полуреакции окисления в следующем виде:

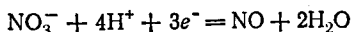


При составлении уравнения полуреакции восстановления азота исходим из схемы: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$. В ходе этого процесса высвобож-

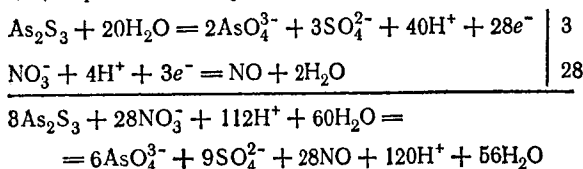
даются два атома кислорода, которые в кислой среде связываются в две молекулы воды четырьмя ионами водорода:



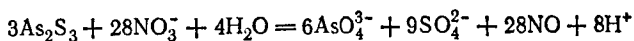
Суммарный заряд ионов в левой части схемы равен +3, а правая часть заряженных частиц не содержит. Следовательно, в процессе восстановления принимают участие три электрона:



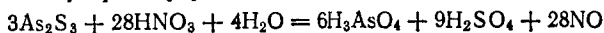
Отношение чисел электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления, равно 28:3. Поэтому, суммируя уравнения полуреакций, первое из них умножаем на 3, а второе — на 28:



После приведения подобных членов в обеих частях уравнения получаем



или в молекулярной форме:

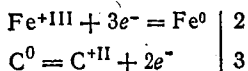


В тех случаях, когда окислительно-восстановительная реакция происходит не в водной среде, рекомендуется не составлять уравнения полуреакций, а ограничиться подсчетом числа электронов, принимающих участие в окислении и восстановлении.

Пример 3. Составить уравнение реакции восстановления оксида железа(III) углем. Реакция протекает по схеме:



Решение. Железо восстанавливается, понижая степень окисленности от +3 до 0; углерод окисляется, его степень окисленности повышается от 0 до +2. Составим схемы этих процессов, указывая степень окисленности элементов римскими цифрами (в отличие от зарядов ионов);

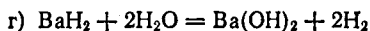
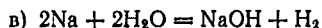
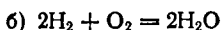
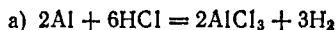


Отношение чисел электронов, участвующих в восстановлении и окислении, равно 3:2. Следовательно, в реакции каждые два атома железа восстанавливаются тремя атомами углерода. Окончательно получаем:



Задачи

624. Составить уравнения полуреакций окисления и восстановления для следующих реакций и определить, в каких случаях водород служит окислителем и в каких — восстановителем:

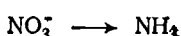
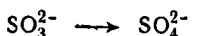
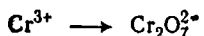
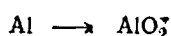
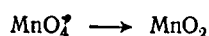
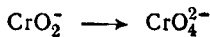
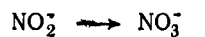
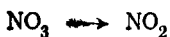


625. Составить уравнения полуреакций окисления или восстановления с учетом кислотности среды:

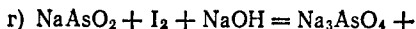
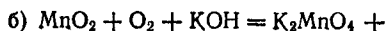
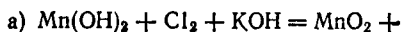
а) кислая среда

б) нейтральная среда

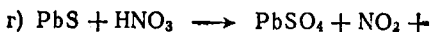
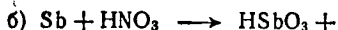
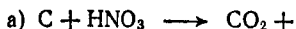
в) щелочная среда



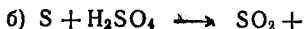
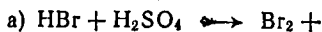
626. Закончить уравнения реакций:



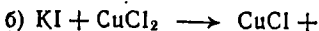
627. Закончить уравнения реакций, в которых окислителем служит концентрированная азотная кислота:



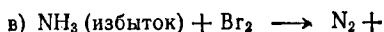
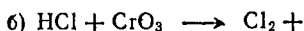
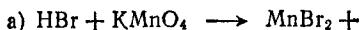
628. Закончить уравнения реакций, в которых окислителем служит концентрированная серная кислота:



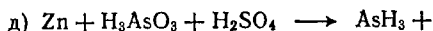
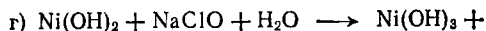
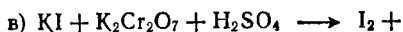
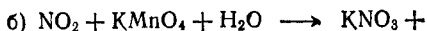
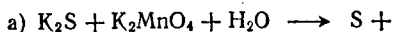
629. Закончить уравнения реакций:



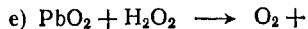
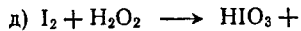
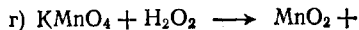
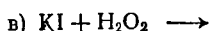
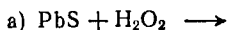
630. Закончить уравнения реакций, в которых окислитель (или восстановитель) дополнительно расходуется на связывание продуктов реакции:



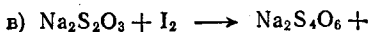
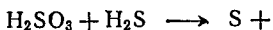
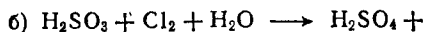
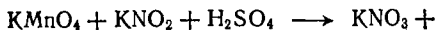
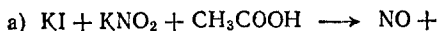
631. Закончить уравнения реакций, написать уравнения в ионно-молекулярной форме:



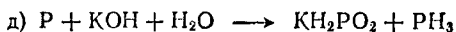
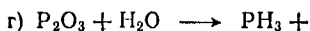
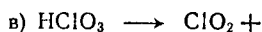
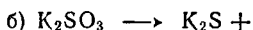
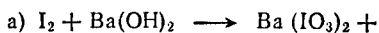
632. Закончить уравнения реакций, указать, какую роль играет в каждом случае пероксид водорода:



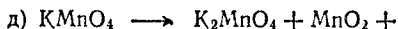
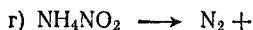
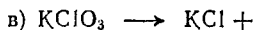
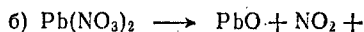
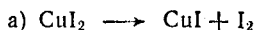
633. Закончить уравнения реакций. Обратить внимание на окислительно-восстановительную двойственность элементов, находящихся в промежуточной степени окисленности:



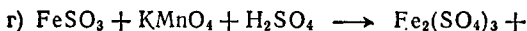
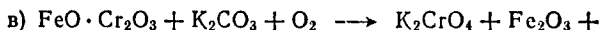
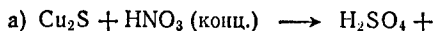
634. Закончить уравнения реакций самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования):



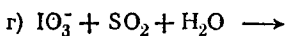
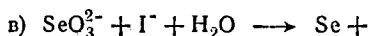
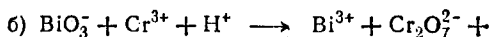
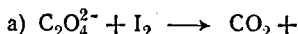
635. Закончить уравнения реакций внутримолекулярного окисления-восстановления. Какой атом или ион выполняет в каждом случае роль окислителя, какой — восстановителя?



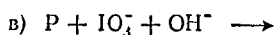
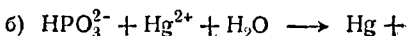
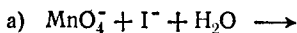
636. Закончить уравнения реакций, учитывая, что восстановитель содержит два окисляющихся элемента:

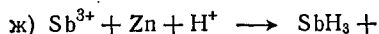
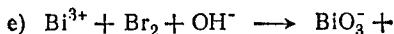
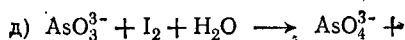
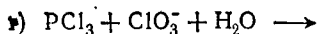


637. Закончить уравнения реакций, записать их в молекулярной форме:

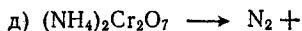
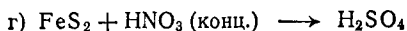
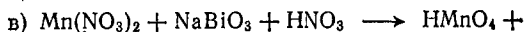
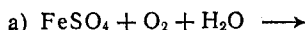


638. Закончить уравнения реакций, записать их в молекулярной форме:

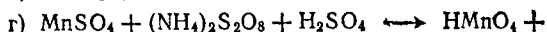
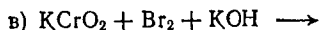
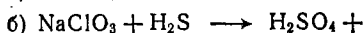
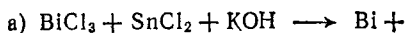




639. Закончить уравнения реакций, записать их в ионно-молекулярной форме:



640. Закончить уравнения реакций, записать их в ионно-молекулярной форме:



4. ЭКВИВАЛЕНТЫ ОКИСЛИТЕЛЕЙ И ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

Как уже указывалось (см. гл. I), эквивалентом вещества называется такое его количество, которое взаимодействует с одним молем атомов водорода. Если водород выступает в качестве восстановителя (или окислителя), то 1 моль его атомов высвобождает (или присоединяет) 1 моль электронов:

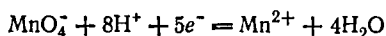


Поэтому эквивалентом окислителя (восстановителя) называется такое его количество, которое, восстанавливаясь (окисляясь), присоединяет (высвобождает) 1 моль электронов.

В соответствии с этим, эквивалентная масса окислителя (восстановителя) $\mathcal{E}$ равна его мольной массе M , деленной на число электронов n , которые присоединяет (высвобождает) одна молекула окислителя (восстановителя) в данной реакции:

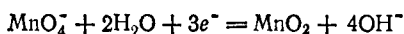
$$\mathcal{E} = M/n \quad [\text{г/моль}]$$

Поскольку одно и то же вещество в разных реакциях может отдавать или присоединять разное число электронов, то и его эквивалентная масса может иметь различные значения. Так, перманганат калия KMnO_4 ($M = 158,0$ г/моль) в зависимости от кислотности среды восстанавливается по-разному. В кислой среде восстановление протекает по уравнению:



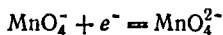
Здесь $n = 5$, эквивалент KMnO_4 равен $\frac{1}{5}$ моля, а его эквивалентная масса $\mathcal{E} = 158,0/5 = 31,6$ г/моль.

В нейтральной и слабощелочной средах уравнение полуреакции восстановления имеет вид



откуда следует, что $n = 3$, эквивалент KMnO_4 равен $\frac{1}{3}$ моля, а $\mathcal{E} = 158,0/3 = 52,7$ г/моль.

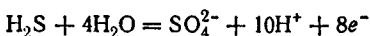
Наконец, при восстановлении KMnO_4 в сильнощелочной среде



$n = 1$, эквивалент KMnO_4 равен 1 молю, $\mathcal{E} = 158,0/1 = 158,0$ г/моль.

Пример 1. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу сероводорода, если он окисляется до серной кислоты.

Решение. Уравнение процесса окисления сероводорода:

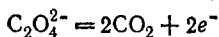


Поскольку одна молекула H_2S , окисляясь, отдает 8 электронов, то эквивалент сероводорода равен $\frac{1}{8}$ моля и $\mathcal{E} = 34,08/8 = 4,26$ г/моль.

Пример 2. Какую массу оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ можно окислить действием 50 мл 0,2 н. раствора перманганата калия в кислой среде?

Решение. В 1 л раствора перманганата калия содержится 0,2 эквивалента KMnO_4 , а в 50 мл раствора $0,2 \cdot 0,05 = 0,01$ эквивалента. Согласно закону эквивалентов, при восстановлении этого количества KMnO_4 будет окислено такое же количество восстановителя.

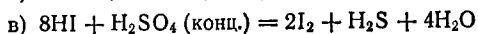
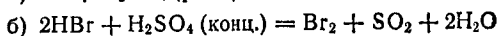
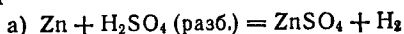
Найдем эквивалентную массу $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Из уравнения полуреакции окисления



следует, что $\mathcal{E} = M/n = 124,1/2 = 62,05$ г/моль. Следовательно, имеющимся количеством KMnO_4 можно окислить $62,05 \cdot 0,01 = 0,62$ г оксалата аммония.

Задачи

641. Вычислить эквивалентную массу H_2SO_4 в следующих реакциях:



642. Вычислить эквивалентные массы следующих восстановителей: хлорида олова(II); фосфора, если он окисляется до H_3PO_4 ; пероксида водорода, окисляющегося до молекулярного кислорода.

643. Чему равны эквивалент и эквивалентная масса перхлората калия KClO_4 , если он восстанавливается:
а) до диоксида хлора; б) до свободного хлора; в) до хлорид-иона?

644. Сколько эквивалентов KI необходимо для восстановления в кислой среде 1 моля: а) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; б) KMnO_4 ?

645. Какую массу сероводорода можно окислить до свободной серы одним граммом иода?

646. Какую массу сульфата железа(II) можно окислить в кислой среде с помощью 20 мл 0,1 н. раствора перманганата калия?

647. Вычислить массу иода и измеренный при нормальных условиях объем монооксида азота, выделившихся при добавлении 30 мл 0,2 н. раствора KNO_2 к избытку подкисленного раствора KI .

648. Чему равна нормальность 10%-ного (по массе) раствора KIO_3 ($\rho = 1,052$ г/мл), если он восстанавливается до свободного иода?

649. Железная пластинка погружена в раствор CuSO_4 . После окончания реакции масса пластинки увеличилась на 2 грамма. Найти массу выделившейся из раствора меди.

5. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ.

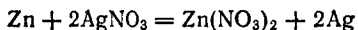
ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Если окислительно-восстановительную реакцию осуществить так, чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно разделены, и создать возможность перехода электронов от восстановителя к

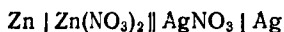
окислителю по проводнику (внешней цепи), то во внешней цепи возникнет направленное перемещение электронов — электрический ток. При этом энергия химической окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую энергию. Устройства, в которых происходит такое превращение, называются химическими источниками электрической энергии, или *гальваническими элементами*.

Всякий гальванический элемент состоит из двух электродов — металлов, погруженных в растворы электролитов; последние сообщаются друг с другом — обычно через пористую перегородку. Электрод, на котором в ходе реакции происходит процесс окисления, называется *анодом*; электрод, на котором осуществляется восстановление, — *катодом*.

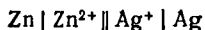
При схематическом изображении гальванического элемента граница раздела между металлом и раствором обозначается вертикальной чертой, граница между растворами электролитов — двойной вертикальной чертой. Например, схема гальванического элемента, в основе работы которого лежит реакция



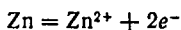
изображается следующим образом:



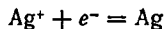
Эта же схема может быть изображена в ионной форме:



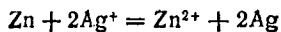
В данном случае металлические электроды непосредственно участвуют в происходящей реакции. На аноде цинк окисляется



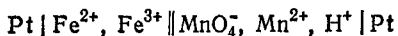
и в форме ионов переходит в раствор, а на катоде серебро восстанавливается



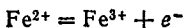
и в виде металла осаждается на электроде. Складывая уравнения электродных процессов (с учетом числа принимаемых и отдаваемых электронов), получаем суммарное уравнение реакции:



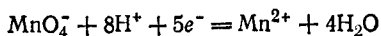
В других случаях металл электрода не претерпевает изменений в ходе электродного процесса, а участвует лишь в передаче электронов от восстановленной формы вещества к его окисленной форме. Так, в гальваническом элементе



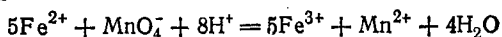
роль инертных электродов играет платина. На платиновом аноде окисляется железо(II)



а на платиновом катоде восстанавливается марганец(VII):



Умножив первое из этих уравнений на пять и сложив со вторым, получаем суммарное уравнение протекающей реакции:



Максимальное напряжение гальванического элемента, отвечающее обратимому протеканию происходящей в нем реакции, называется *электродвижущей силой* E (э. д. с.) элемента. Если реакция осуществляется в стандартных условиях, т. е., если все вещества, участвующие в реакции, находятся в своих стандартных состояниях, то наблюдаемая при этом э. д. с. называется *стандартной электродвижущей силой* E° данного элемента.

Э. д. с. гальванического элемента может быть представлена как разность двух *электродных потенциалов* φ , каждый из которых отвечает полуреакции, протекающей на одном из электродов. Так, для рассмотренного выше серебряно-цинкового элемента э. д. с. выражается разностью:

$$E = \varphi_{\text{Ag}} - \varphi_{\text{Zn}}$$

Здесь φ_{Ag} и φ_{Zn} — потенциалы, отвечающие электродным процессам, происходящим соответственно на серебряном и цинковом электродах.

При вычислении электродвижущей силы меньший (в алгебраическом смысле) электродный потенциал вычитается из большего.

Зависимость электродного потенциала от концентраций веществ, участвующих в электродных процессах,

и от температуры выражается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Здесь φ° — стандартный электродный потенциал; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; F — постоянная Фарадея (96500 Кл/моль); z — число электронов, участвующих в электродном процессе; $[\text{Ox}]$ и $[\text{Red}]$ — произведения концентраций (активностей) веществ, принимающих участие в соответствующей полуреакции в окисленной (Ox) и восстановленной (Red) формах.

Например, для электродного процесса $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ имеем: $z = 1$, $[\text{Ox}] = [\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{Red}] = [\text{Fe}^{2+}]$.

Для полуреакции $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $z = 5$, $[\text{Ox}] = [\text{MnO}_4^-]$, $[\text{H}^+]^8$, $[\text{Red}] = [\text{Mn}^{2+}]$.

При осуществлении процесса в стандартных условиях концентрация (активность) каждого вещества, участвующего в реакции, равна единице, так что логарифмический член уравнения Нернста обращается в нуль и, следовательно, $\varphi = \varphi^{\circ}$.

Таким образом, стандартным электродным потенциалом называется потенциал данного электрода при концентрациях (активностях) всех веществ, участвующих в электродном процессе, равных единице.

Применительно к рассмотренным выше примерам электродных процессов уравнение Нернста после подстановки в него значений R , F и T приобретает для 25°C (298 K) следующий вид:

Электрод	Электродный процесс *	Уравнение Нернста
Zn/Zn ²⁺	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}]$
Ag/Ag ⁺	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	$\varphi = \varphi^{\circ} + 0,059 \lg [\text{Ag}^+]$
Pt/Fe ²⁺ , Fe ³⁺	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	$\varphi = \varphi^{\circ} + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$
Pt/MnO ₄ ⁻ , Mn ²⁺ , H ⁺	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$

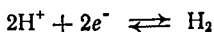
* Уравнения электродных процессов принято записывать в сторону восстановления (за исключением тех случаев, когда специально рассматривается процесс окисления).

В последнем из приведенных примеров, как и в других случаях, когда в электродном процессе участвует

* В разбавленных растворах концентрацию воды $[\text{H}_2\text{O}]$ можно считать постоянной величиной и включить ее в φ° .

вода, электродный потенциал зависит от концентрации ионов H^+ (или OH^-), т. е. от pH раствора.

В качестве электрода сравнения, стандартный потенциал которого считается равным нулю, принят *стандартный водородный электрод*, на котором осуществляется процесс



при активности (концентрации) ионов водорода, равной единице ($pH=0$), и парциальном давлении газообразного водорода, равном нормальному атмосферному давлению, условно принимаемому за единицу.

Если, сохраняя парциальное давление H_2 постоянным, изменить концентрацию (активность) ионов H^+ в растворе, то потенциал водородного электрода изменится и не будет равен нулю; при $25^\circ C$ его величина, как это вытекает из уравнения Нернста, определяется выражением

$$\varphi = -0,059 p a_{H^+}$$

или без учета коэффициента активности

$$\varphi = -0,059 pH$$

В частности, в нейтральных растворах ($pH=7$) $\varphi = -0,059 \cdot 7 \approx -0,41$ В.

В табл. 9 приложения для ряда электрохимических систем* приведены значения стандартных электродных потенциалов φ° , измеренных по отношению к стандартному водородному электроду. Чем меньше (в алгебраическом смысле) значение φ° , тем сильнее выражены восстановительные свойства соответствующей электрохимической системы; напротив, чем больше значение φ° , тем более сильными окислительными свойствами характеризуется система.

Пусть гальванический элемент состоит из двух электродов (1 и 2), потенциалы которых равны φ_1 и φ_2 , причем $\varphi_1 > \varphi_2$. Это означает, что электрод 1 будет положительным, а электрод 2 — отрицательным полюсом элемента, э. д. с. которого равна разности $\varphi_1 - \varphi_2$. На электроде 1 будет протекать полуреакция восстановления (катод), на электроде 2 — полуреакция окисления (анод).

* Под электрохимической системой понимается совокупность веществ, участвующих в соответствующем электродном процессе.

Пример 1. Гальванический элемент состоит из металлического цинка, погруженного в 0,1 М раствор нитрата цинка, и металлического свинца, погруженного в 0,02 М раствор нитрата свинца. Вычислить э. д. с. элемента, написать уравнения электродных процессов, составить схему элемента.

Решение. Чтобы определить э. д. с. элемента, необходимо вычислить электродные потенциалы. Для этого в табл. 9 приложения находим значения стандартных электродных потенциалов систем Zn^{2+}/Zn (−0,76 В) и Pb^{2+}/Pb (−0,13 В), а затем рассчитываем значения φ по уравнению Нернста:

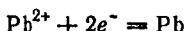
$$\varphi_{Zn} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,76 + 0,030 (-1) = -0,79 \text{ В}$$

$$\varphi_{Pb} = -0,13 + \frac{0,059}{2} \lg 0,02 = -0,13 + 0,030 (-1,7) = -0,18 \text{ В}$$

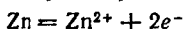
Находим э. д. с. элемента:

$$E = \varphi_{Pb} - \varphi_{Zn} = -0,18 - (-0,79) = 0,61 \text{ В}$$

Поскольку $\varphi_{Pb} > \varphi_{Zn}$, то на свинцовом электроде будет происходить восстановление, т. е. он будет служить катодом:



На цинковом электроде будет протекать процесс окисления



т. е. этот электрод будет анодом.

Схема рассматриваемого гальванического элемента имеет следующий вид:



Пример 2. Вычислить потенциал серебряного электрода в насыщенном растворе $AgBr$ ($IP = 6 \cdot 10^{-13}$), содержащем, кроме того, 0,1 моль/л бромид калия.

Решение. Запишем уравнение Нернста для системы Ag^+/Ag :

$$\varphi = \varphi^\circ + 0,059 \lg [Ag^+]$$

Значение φ° для этой системы составляет (табл. 9 приложения) 0,80 В. Поскольку бромид калия можно считать полностью диссоциированным, то $[Br^-] = 0,1$ моль/л. Отсюда находим концентрацию ионов серебра:

$$[Ag^+] = \frac{IP_{AgBr}}{[Br^-]} = \frac{6 \cdot 10^{-13}}{0,1} = 6 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

Теперь подставляем значения φ° и $[Ag^+]$ в уравнение электродного потенциала:

$$\begin{aligned} \varphi &= 0,80 + 0,059 \lg (6 \cdot 10^{-12}) = 0,80 + 0,059 (-12 + 0,78) = \\ &= 0,80 + 0,059 (-11,22) = 0,80 - 0,66 = 0,14 \text{ В} \end{aligned}$$

Пример 3. Вычислить активность ионов H^+ в растворе, в котором потенциал водородного электрода равен −82 мВ.

Решение. Из уравнения $\varphi = -0,059 \text{ р}a_{\text{H}^+}$ находим:

$$\text{р}a_{\text{H}^+} = -\frac{\varphi}{0,059} = \frac{0,082}{0,059} = 1,39$$

Следовательно

$$-\lg a_{\text{H}^+} = 1,39; \quad \lg a_{\text{H}^+} = -1,39 = \bar{2},61; \quad a_{\text{H}^+} = 0,041 \text{ моль/л}$$

Гальванический элемент может быть составлен не только из различных, но и из одинаковых электродов, погруженных в растворы одного и того же электролита, различающиеся только концентрацией (*концентрационные* гальванические элементы). Как и в рассмотренных выше случаях, э. д. с. такого элемента равна разности потенциалов составляющих его электродов.

Пример 4. Определить э. д. с. гальванического элемента $\text{Ag}|\text{AgNO}_3(0,001 \text{ M})||\text{AgNO}_3(0,1 \text{ M})|\text{Ag}$.

В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи при работе этого элемента?

Решение. Стандартный электродный потенциал системы Ag^+/Ag равен 0,80 В. Обозначив потенциал левого электрода через φ_1 , а правого — через φ_2 , находим:

$$\varphi_1 = 0,80 + 0,059 \lg 0,001 = 0,80 + 0,059 (-3) = 0,62 \text{ В}$$

$$\varphi_2 = 0,80 + 0,059 \lg 0,1 = 0,80 - 0,59 = 0,74 \text{ В}$$

Вычисляем э. д. с. элемента:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = 0,74 - 0,62 = 0,12 \text{ В}$$

Поскольку $\varphi_1 < \varphi_2$, то левый электрод будет служить отрицательным полюсом элемента и электроны будут перемещаться во внешней цепи от левого электрода к правому.

Задачи*

650. Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь служила бы катодом, а в другом — анодом. Написать уравнения реакций, происходящих при работе этих элементов, и вычислить значения стандартных э. д. с.

651. В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи следующих гальванических элементов: а) $\text{Mg}|\text{Mg}^{2+}||\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$; б) $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$; в) $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}||\text{Ag}^+|\text{Ag}$, если все растворы электролитов одномолярные? Какой металл будет растворяться в каждом из этих случаев?

* При решении задач этого раздела следует в необходимых случаях пользоваться таблицей стандартных электродных потенциалов (табл. 9 приложения),

652. Гальванический элемент состоит из серебряного электрода, погруженного в 1 М раствор AgNO_3 , и стандартного водородного электрода. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции, происходящей при работе элемента. Чему равна его э. д. с.?

653. Э. д. с. гальванического элемента, состоящего из стандартного водородного электрода и свинцового электрода, погруженного в 1 М раствор соли свинца, равна 126 мВ. При замыкании элемента электроны во внешней цепи перемещаются от свинцового к водородному электроду. Чему равен потенциал свинцового электрода? Составить схему элемента. Какие процессы протекают на его электродах?

654. Рассчитать электродные потенциалы магния в растворе его соли при концентрациях иона Mg^{2+} 0,1, 0,01 и 0,001 моль/л.

655. Вычислить потенциал водородного электрода, погруженного: в чистую воду; в раствор с $\text{pH} = 3,5$; в раствор с $\text{pH} = 10,7$.

656. Потенциал водородного электрода в некотором водном растворе равен -118 мВ. Вычислить активность ионов H^+ в этом растворе.

657. Вычислить потенциал свинцового электрода в насыщенном растворе PbBr_2 , если $[\text{Br}^-] = 1$ моль/л, а $\text{PР}_{\text{PbBr}_2} = 9,1 \cdot 10^{-6}$.

658. Э. д. с. элемента, состоящего из медного и свинцового электродов, погруженных в 1 М растворы солей этих металлов, равна 0,47 В. Изменится ли э. д. с., если взять 0,001 М растворы? Ответ обосновать.

659. Можно ли составить такой гальванический элемент, во внешней цепи которого электроны перемещались бы от электрода с более положительным стандартным потенциалом к электроду с более отрицательным стандартным потенциалом? Дать объяснение.

660. Гальванический элемент составлен из стандартного цинкового электрода и хромового электрода, погруженного в раствор, содержащий ионы Cr^{3+} . При какой концентрации ионов Cr^{3+} э. д. с. этого элемента будет равна нулю?

661. Какие процессы происходят на электродах гальванического элемента $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (C_1) || \text{Zn}^{2+} (C_2) | \text{Zn}$ ($C_1 < C_2$)? В каком направлении перемещаются электроны во внешней цепи?

662. Гальванический элемент состоит из стандартного водородного электрода и водородного электрода, погруженного в раствор с $pH = 12$. На каком электроде водород будет окисляться при работе элемента, а на каком — восстанавливаться? Рассчитать э. д. с. элемента.

663. Э. д. с. гальванического элемента, составленного из двух водородных электродов, равна 272 мВ. Чему равен pH раствора, в который погружен анод, если катод погружен в раствор с $pH = 3$?

664. Имеется окислительно-восстановительная система $[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$. При каком соотношении концентраций окисленной и восстановленной форм потенциал этой системы будет равен 0,28 В?

665. В каких случаях электродный потенциал зависит от pH раствора? Как изменятся при возрастании pH электродные потенциалы следующих электрохимических систем: а) $CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons CrO_2^- + 4OH^-$; б) $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$; в) $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$? Ответ обосновать.

Вопросы для самоконтроля

666. Чему равен потенциал водородного электрода при $pH = 10$: а) $-0,59$ В; б) $-0,30$ В; в) $0,30$ В; г) $0,59$ В?

667. На сколько изменится потенциал цинкового электрода, если раствор соли цинка, в который он погружен, разбавить в 10 раз: а) возрастет на 59 мВ; б) уменьшится на 59 мВ; в) возрастет на 30 мВ; г) уменьшится на 30 мВ?

668. Водородный электрод погружен в раствор с $pH = 0$. На сколько изменится потенциал электрода, если раствор нейтрализовать до $pH = 7$: а) увеличится на 59 мВ; б) увеличится на 0,41 В; в) уменьшится на 0,41 В; г) уменьшится на 59 мВ?

669. Имеется гальванический элемент $Pb|Pb^{2+}||Ag^+|Ag$. Как изменится его э. д. с., если в раствор, содержащий ионы свинца, добавить сероводород: а) увеличится; б) уменьшится; в) останется неизменной?

670. Каким из предлагаемых способов можно увеличить э. д. с. гальванического элемента $Pt, H_2|HCl(C_1)||HCl(C_2)|H_2, Pt$: а) уменьшить концентрацию HCl у катода; б) уменьшить концентрацию HCl у анода; в) увеличить концентрацию HCl у катода; г) увеличить концентрацию HCl у анода?

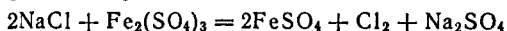
671. Гальванический элемент составлен из двух водородных электродов, из которых один — стандартный. В какой из перечисленных растворов следует погрузить другой электрод для получения наибольшей э. д. с.: а) 0,1 М НСl; б) 0,1 М CH_3COOH ; в) 0,1 М H_3PO_4 ?

6. НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

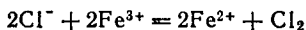
При работе гальванического элемента электрохимическая система с более высоким значением электродного потенциала выступает в качестве окислителя, а с более низким — в качестве восстановителя.

Как и при любых других самопроизвольно идущих процессах, реакция, протекающая в гальваническом элементе, сопровождается уменьшением энергии Гиббса. Но это означает, что при непосредственном взаимодействии реагирующих веществ реакция будет протекать в том же направлении. Таким образом, сопоставляя электродные потенциалы соответствующих систем, можно заранее определять направление, в котором будет протекать окислительно-восстановительная реакция.

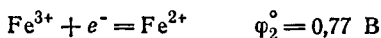
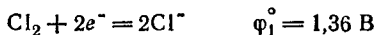
Пример 1. Установить, в каком направлении возможно самопроизвольное протекание реакции



Решение. Уравнение реакции в ионно-молекулярной форме:



Запишем стандартные электродные потенциалы электрохимических систем, участвующих в реакции (табл. 9 приложения):

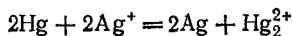


Поскольку $\varphi_1^\circ > \varphi_2^\circ$, то окислителем будет служить хлор, а восстановителем — ион Fe^{2+} ; рассматриваемая реакция будет протекать справа налево.

В последнем примере стандартные электродные потенциалы взаимодействующих электрохимических систем существенно различались, так что направление протекания процесса однозначно определялось значениями φ° при любых практически достижимых концентрациях

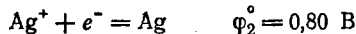
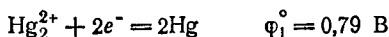
реагирующих веществ. Однако в тех случаях, когда сравниваемые значения φ° близки, направление протекания процесса может изменяться в зависимости от концентраций участников реакции.

Пример 2. Определить направление возможного самопроизвольного протекания реакции



при следующих концентрациях (в моль/л) участвующих в реакции ионов: а) $[\text{Ag}^+] = 10^{-4}$, $[\text{Hg}_2^{2+}] = 10^{-1}$; б) $[\text{Ag}^+] = 10^{-1}$, $[\text{Hg}_2^{2+}] = 10^{-4}$

Решение. Выпишем значения стандартных электродных потенциалов взаимодействующих электрохимических систем:



Теперь вычислим значения электродных потенциалов при указанных в условиях задачи концентрациях.

$$\begin{aligned} \text{а) } \varphi_1 &= \varphi_1^\circ + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Hg}_2^{2+}] = 0,79 + 0,030 \lg 10^{-1} = \\ &= 0,79 - 0,03 = 0,76 \text{ В} \end{aligned}$$

$$\varphi_2 = \varphi_2^\circ + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] = 0,80 + 0,059 \lg 10^{-4} = 0,80 - 0,24 = 0,56 \text{ В}$$

В данном случае $\varphi_1 > \varphi_2$, реакция будет протекать справа на лево.

$$\text{б) } \varphi_1 = 0,79 + 0,030 \lg 10^{-4} = 0,79 - 0,12 = 0,67 \text{ В}$$

$$\varphi_2 = 0,80 + 0,059 \lg 10^{-1} = 0,80 - 0,06 = 0,74 \text{ В}$$

Теперь $\varphi_1 < \varphi_2$, и реакция протекает слева направо.

Стандартная э.д.с. E° гальванического элемента связана со стандартной энергией Гиббса ΔG° , протекающей в элементе реакции соотношением:

$$zFE^\circ = -\Delta G^\circ$$

Здесь z — число электронов, принимающих участие в реакции; F — постоянная Фарадея.

С другой стороны, ΔG° связана с константой равновесия K реакции уравнением (см. стр. 95):

$$\Delta G^\circ = -2,3RT \lg K$$

Из двух последних уравнений следует:

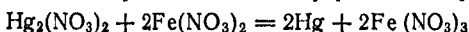
$$zFE^\circ = 2,3RT \lg K$$

Пользуясь этим соотношением, можно по экспериментально определенному значению стандартной э. д. с. вычислить константу равновесия соответствующей окислительно-восстановительной реакции.

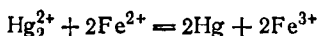
Для 25°C (298 К) последнее уравнение после подстановки в него значений $R [8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]$ и $F (96500 \text{ Кл/моль})$ преобразуется к виду:

$$\lg K = zE^{\circ}/0,059$$

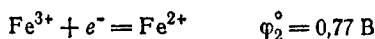
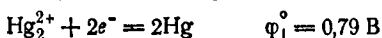
Пример 3. Найти при 25°C константу равновесия реакции



Решение. Уравнение реакции в ионно-молекулярной форме:



В реакции участвуют две электрохимические системы:



Находим значение стандартной э. д. с. рассматриваемого элемента:

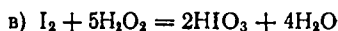
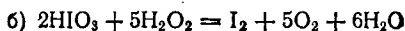
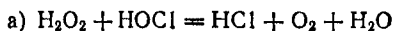
$$E^{\circ} = \varphi_1^{\circ} - \varphi_2^{\circ} = 0,79 - 0,77 = 0,02 \text{ В}$$

Теперь вычислим константу равновесия реакции:

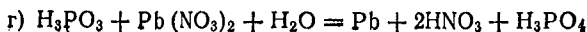
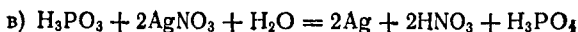
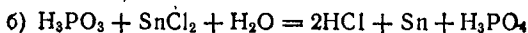
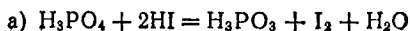
$$\lg K = \frac{zE^{\circ}}{0,059} = \frac{2 \cdot 0,02}{0,059} = 0,678; \quad K = 4,76$$

Задачи*

672. Указать, в каком направлении могут самопроизвольно протекать следующие реакции:



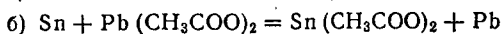
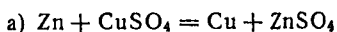
673. Какие из приведенных ниже реакций могут протекать самопроизвольно?



* При решении задач этого раздела следует пользоваться значениями стандартных электродных потенциалов (табл. 9 приложения).

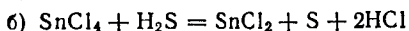
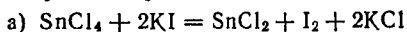
674. Можно ли в водном растворе восстановить соль железа(III) до соли железа(II): а) бромидом калия; б) иодидом калия?

675. Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов, вычислить константы равновесия следующих реакций:



676. Вычислить константы равновесия реакций, протекающих: а) в кадмиево-цинковом гальваническом элементе; б) в медно-свинцовом гальваническом элементе.

677. Можно ли восстановить олово(IV) в олово(II) с помощью следующих реакций:



Ответ обосновать расчетом констант равновесия реакций.

Вопросы для самоконтроля

678. Никелевые пластинки опущены в водные растворы перечисленных ниже солей. С какими солями никель будет реагировать: а) MgSO_4 ; б) NaCl ; в) CuSO_4 ; г) AlCl_3 ; д) ZnCl_2 ; е) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$?

679. Между какими из перечисленных ниже взятых попарно веществ (металл + водный раствор электролита) будет протекать реакция замещения: а) $\text{Fe} + \text{HCl}$; б) $\text{Ag} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; в) $\text{Cu} + \text{HCl}$; г) $\text{Zn} + \text{MgSO}_4$; д) $\text{Mg} + \text{NiCl}_2$?

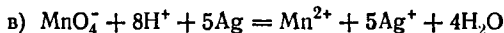
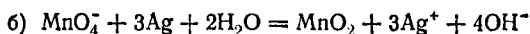
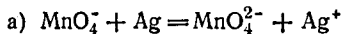
680. Водный раствор H_2S обладает восстановительными свойствами. Какие из перечисленных ионов можно восстановить этим раствором: а) Fe^{3+} до Fe^{2+} ; б) Cu^{2+} до Cu^+ ; в) Sn^{4+} до Sn^{2+} ?

681. Бромная вода (раствор брома в воде) — часто используемый в лабораторной практике окислитель. Какие из перечисленных ионов можно окислить бромной водой: а) Fe^{2+} до Fe^{3+} ; б) Cu^+ до Cu^{2+} ; в) Mn^{2+} до MnO_4^- ; г) Sn^{2+} до Sn^{4+} ?

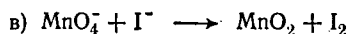
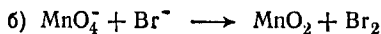
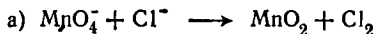
682. На раствор сульфата меди(II) действуют хлоридом калия или иодидом калия. В каких случаях медь(II) будет восстанавливаться до меди(I): а) в обоих

случаях; б) при взаимодействии с KCl; в) при взаимодействии с KI; г) ни в одном из случаев?

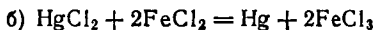
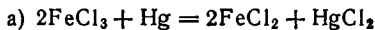
683. Какие из приведенных реакций могут самопроизвольно протекать при действии водного раствора перманганата калия на серебро?



684. Какие из приведенных реакций могут самопроизвольно протекать в нейтральном водном растворе?



685. В водном растворе $[\text{Hg}^{2+}] = 0,01$ моль/л, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01$ моль/л, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,001$ моль/л. Какая из указанных реакций будет протекать?



7. ЭЛЕКТРОЛИЗ

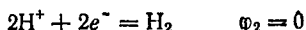
Электролизом называется совокупность процессов, протекающих при прохождении постоянного электрического тока через систему, состоящую из двух электродов и расплава или раствора электролита.

Как и в гальваническом элементе, электрод, на котором при электролизе происходит восстановление, называется *катодом*, а электрод, на котором осуществляется процесс окисления, — *анодом*.

Если система, в которой проводят электролиз, содержит различные окислители, то на катоде будет восстанавливаться наиболее активный из них, т. е. окисленная форма той электрохимической системы, которой отвечает наибольшее значение электродного потенциала. Так, при электролизе кислого водного раствора соли никеля при стандартных концентрациях (или, точнее, активностях) ионов H^+ и Ni^{2+} ($[\text{H}^+] = [\text{Ni}^{2+}] = 1$ моль/л) возможно восстановление как иона никеля



так и иона водорода:

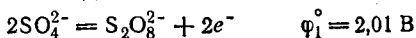


Но поскольку $\varphi_1 < \varphi_2$, то в этих условиях на катоде будет выделяться именно водород.

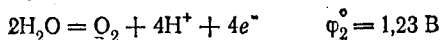
Иным будет катодный процесс при электролизе нейтрального водного раствора ($[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л) соли никеля. Здесь потенциал водородного электрода $\varphi_3 = -0,41$ В (см. стр. 174). В этом случае при прежней концентрации иона никеля (1 моль/л) $\varphi_1 > \varphi_3$, и на катоде будет выделяться никель.

Как показывает рассмотренный пример, при электролизе водных растворов солей, реакция которых близка к нейтральной, на катоде восстанавливаются те металлы, электродные потенциалы которых значительно положительнее, чем $-0,41$ В. Если потенциал металла значительно отрицательнее, чем $-0,41$ В, то на катоде будет выделяться водород*. При значениях электродного потенциала металла, близких к $-0,41$ В, возможно, в зависимости от концентрации соли металла и условий электролиза, как восстановление металла, так и выделение водорода (или совместное протекание обоих процессов).

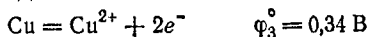
Аналогично при наличии в системе, подвергающейся электролизу, нескольких восстановителей на аноде будет окисляться наиболее активный из них, т. е. восстановленная форма той электрохимической системы, которая характеризуется наименьшим значением электродного потенциала. Так, при электролизе водного раствора сульфата меди с инертными электродами (например, угольными) на аноде может окисляться как сульфат-ион



так и вода**:



Поскольку $\varphi_2^\circ \ll \varphi_1^\circ$, то в данном случае будет осуществляться второй из возможных процессов, и на аноде будет выделяться кислород. Однако при замене инертного электрода медным становится возможным протекание еще одного окислительного процесса — анодного растворения меди:

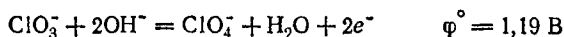
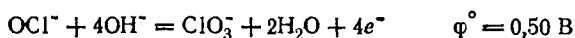


* Следует иметь в виду, что при электролизе нейтральных или щелочных растворов выделение на катоде водорода происходит в результате электрохимического восстановления воды: $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

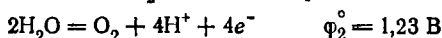
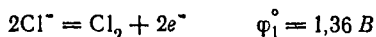
** В щелочных растворах выделение кислорода на аноде является результатом процесса $4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$.

Этот процесс характеризуется более низким значением электродного потенциала, чем остальные возможные анодные процессы ($\varphi_3^0 \ll \varphi_1^0$ и $\varphi_3^0 \ll \varphi_2^0$). Поэтому при указанных условиях на аноде будет происходить именно окисление меди.

При электролизе водных растворов нитратов, перхлоратов и фосфатов, как и в случае сульфатов, на инертном аноде обычно происходит окисление воды с образованием свободного кислорода. Однако некоторые другие кислородсодержащие анионы при электролизе водных растворов их солей могут подвергаться анодному окислению. Примером могут служить процессы, происходящие на инертном аноде при электролизе солей некоторых кислот хлора в щелочной среде:



При электролизе водных растворов хлоридов на инертном аноде возможно протекание двух процессов:



Хотя в этом случае $\varphi_1^0 > \varphi_2^0$, однако осуществляется именно первый процесс (окисление хлорид-иона). Это связано со значительным перенапряжением второго процесса: материал анода оказывает тормозящее действие на его протекание.

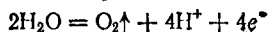
Пример 1. Написать уравнения процессов, происходящих при электролизе водного раствора сульфата натрия с инертным анодом.

Решение. Стандартный электродный потенциал системы $\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$ ($-2,71 \text{ В}$) значительно отрицательнее потенциала водородного электрода в нейтральной водной среде ($-0,41 \text{ В}$). Поэтому на катоде будет происходить электрохимическое восстановление воды, сопровождающееся выделением водорода



а ионы Na^+ , приходящие к катоду, будут накапливаться в прилегающей к нему части раствора (катодное пространство),

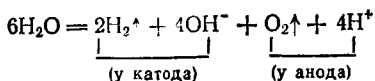
На аноде будет происходить электрохимическое окисление воды, приводящее к выделению кислорода



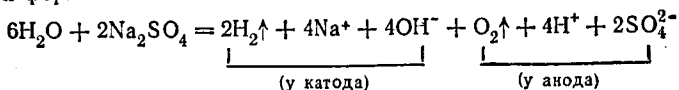
поскольку отвечающий этой системе стандартный электродный потенциал ($1,23 \text{ В}$) значительно ниже, чем стандартный электродный потенциал ($2,01 \text{ В}$), характеризующий систему $2\text{SO}_4^{2-} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^-$

Ионы SO_4^{2-} , движущиеся при электролизе к аноду, будут накапливаться в анодном пространстве.

Умножая уравнение катодного процесса на два и складывая его с уравнением анодного процесса, получаем суммарное уравнение процесса электролиза:



Приняв во внимание, что одновременно происходит накопление ионов Na^+ в катодном пространстве и ионов SO_4^{2-} в анодном пространстве, суммарное уравнение процесса можно записать в следующей форме:



Таким образом, одновременно с выделением водорода и кислорода образуется гидроксид натрия (в катодном пространстве) и серная кислота (в анодном пространстве).

Количественная характеристика процессов электролиза определяется законами, установленными Фарадеем. Им можно дать следующую общую формулировку (закон Фарадея): *масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также массы образующихся на электродах веществ прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита, и эквивалентным массам соответствующих веществ.*

Закон Фарадея выражается следующим уравнением:

$$m = \mathcal{E}It/F$$

Здесь m — масса образовавшегося или подвергшегося превращению вещества; $\mathcal{E}$ — его эквивалентная масса; I — сила тока; t — время; F — постоянная Фарадея (96500 Кл/моль), т. е. количество электричества, необходимое для осуществления электрохимического превращения одного эквивалента вещества.

Пример 2. Ток силой 2,5 А, проходя через раствор электролита, за 30 мин выделяет из раствора 2,77 г металла. Найти эквивалентную массу металла.

Решение. Решим уравнение закона Фарадея относительно эквивалентной массы металла и подставим в него данные задачи ($m = 2,77$ г, $I = 2,5$ А, $t = 30$ мин = 1800 с):

$$\mathcal{E} = mF/(It) = 2,77 \cdot 96500 / (2,5 \cdot 1800) = 59,4 \text{ г/моль}$$

Пример 3. Ток силой 6 А пропускали через водный раствор серной кислоты в течение 1,5 ч. Вычислить массу разложившейся воды и объем выделившихся кислорода и водорода (условия нормальные).

Решение. Массу разложившейся воды находим из уравнения закона Фарадея, имея в виду, что $1,5 \text{ ч} = 5400 \text{ с}$ и $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}} = 9 \text{ г/моль}$:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \mathcal{E}It/F = 9 \cdot 6 \cdot 5400/96500 = 3,02 \text{ г}$$

При вычислении объемов выделившихся газов представим уравнение закона Фарадея в следующей форме:

$$V = V_{\text{э}} It/F$$

Здесь V — объем выделившегося газа, л; $V_{\text{э}}$ — его эквивалентный объем, л/моль.

Поскольку при нормальных условиях эквивалентный объем водорода равен 11,2 л/моль, а кислорода — 5,6 л/моль, то получаем:

$$V_{\text{H}_2} = \frac{11,2 \cdot 6 \cdot 5400}{96500} = 3,76 \text{ л}; \quad V_{\text{O}_2} = \frac{5,6 \cdot 6 \cdot 5400}{96500} = 1,88 \text{ л}$$

Задачи *

686. Составить уравнения процессов, протекающих при электролизе расплавов NaOH и NiCl_2 с инертными электродами.

687. Составить схемы электролиза водных растворов H_2SO_4 , CuCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с платиновыми электродами.

688. Написать уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водных растворов BaCl_2 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с угольными электродами.

689. Написать уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водных растворов FeCl_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с инертным анодом.

690. Составить схемы электролиза водного раствора хлорида цинка, если: а) анод цинковый; б) анод угольный.

691. Составить схемы электролиза водного раствора сульфата меди, если: а) анод медный; б) анод угольный.

692. В какой последовательности будут выделяться металлы при электролизе раствора, содержащего в одинаковой концентрации сульфаты никеля, серебра, меди?

693. Раствор содержит ионы Fe^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} и Pb^{2+} в одинаковой концентрации. В какой последовательности эти ионы будут выделяться при электролизе, если напряжение достаточно для выделения любого металла?

694. Составить схему процессов, происходящих на медных электродах при электролизе водного раствора KNO_3 .

* При решении задач этого раздела следует в необходимых случаях пользоваться значениями стандартных электродных потенциалов (табл. 9 приложения).

695. Имеется раствор, содержащий KCl и $Cu(NO_3)_2$. Предложить наиболее простой способ получения практически чистого KNO_3 .

696. Никель в ряду напряжений стоит до водорода. Объяснить, почему возможно электролитическое выделение никеля из водных растворов его солей.

697. Неочищенная медь содержит примеси серебра и цинка. Что произойдет с этими примесями при электролитическом рафинировании меди?

698. При электролизе растворов $CuCl_2$ на аноде выделилось 560 мл газа (условия нормальные). Найти массу меди, выделившейся на катоде.

699. Вычислить массу серебра, выделившегося на катоде при пропускании тока силой 6 А через раствор нитрата серебра в течение 30 мин.

700. Сколько времени потребуется для полного разложения 2 молей воды током силой 2 А?

701. Как электролитически получить $LiOH$ из соли лития? Какое количество электричества необходимо для получения 1 т $LiOH$? Составить схемы электродных процессов.

702. Найти объем кислорода (условия нормальные), который выделится при пропускании тока силой 6 А в течение 30 мин через водный раствор KOH .

703. Найти объем водорода (условия нормальные), который выделится при пропускании тока силой в 3 А в течение 1 ч через водный раствор H_2SO_4 .

704. Какое количество электричества потребуется для выделения из раствора: а) 2 г водорода; б) 2 г кислорода?

705. При электролизе водного раствора $Cr_2(SO_4)_3$ током силой 2 А масса катода увеличилась на 8 г. В течение какого времени проводили электролиз?

706. При электролизе водного раствора $SnCl_2$ на аноде выделилось 4,48 л хлора (условия нормальные). Найти массу выделившегося на катоде олова.

707. За 10 мин из раствора платиновой соли ток силой 5 А выделил 1,517 г Pt . Определить эквивалентную массу платины.

708. Чему равна эквивалентная масса кадмия, если для выделения 1 г калия из раствора его соли надо пропустить через раствор 1717 Кл электричества?

709. При прохождении через раствор соли трехвалентного металла тока силой 1,5 А в течение 30 мин на катоде выделилось 1,071 г металла. Вычислить атомную массу металла.

Вопросы для самоконтроля

710. Какой процесс протекает при электролизе водного раствора хлорида олова(II) на оловянном аноде: а) $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e^-$; б) $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$; в) $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$?

711. При электролизе водного раствора сульфата никеля(II) на аноде протекает процесс: $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$. Из какого материала сделан анод: а) из никеля; б) из меди; в) из золота?

712. При электролизе водного раствора сульфата калия значение pH раствора в приэлектродном пространстве возросло. К какому полюсу источника тока присоединен электрод: а) к положительному; б) к отрицательному?

713. При электролизе водного раствора соли значение pH в приэлектродном пространстве одного из электродов возросло. Раствор какой соли подвергся электролизу: а) KCl; б) CuCl_2 ; в) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$?

714. При электролизе водного раствора NaOH на аноде выделилось 2,8 л кислорода (условия нормальные). Сколько водорода выделилось на катоде: а) 2,8 л; б) 5,6 л; в) 11,2 л; г) 22,4 л?

715. При электролизе раствора хлорида меди(II) масса катода увеличилась на 3,2 г. Что произошло при этом на медном аноде: а) выделилось 0,112 л Cl_2 ; б) выделилось 0,56 л O_2 ; в) перешло в раствор 0,1 моля Cu^{2+} ; г) перешло в раствор 0,05 моля Cu^{2+} ?

Глава IX

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСНОГО ИОНА

Комплексными соединениями называются определенные химические соединения, образованные сочетанием отдельных компонентов и представляющие собой сложные

ионы или молекулы, способные к существованию как в кристаллическом, так и в растворенном состоянии.

В молекуле комплексного соединения один из атомов, обычно положительно заряженный, занимает центральное место и называется *комплексобразователем*, или *центральный атомом*. В непосредственной близости к нему расположены (*координированы*) противоположно заряженные ионы или нейтральные молекулы, называемые *лигандами*. Комплексобразователь и лиганды составляют *внутреннюю сферу* комплексного соединения. • Общее число σ -связей, образуемых комплексобразователем с лигандами, называется *координационным числом* центрального иона. По числу σ -связей, образуемых лигандом с комплексобразователем, лиганды делятся на *моно-, ди- и более дентатные* лиганды.

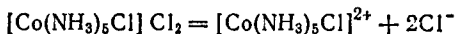
За пределами внутренней сферы комплексного соединения находится его *внешняя сфера*, содержащая положительно заряженные ионы (если внутренняя сфера комплексного соединения заряжена отрицательно) или отрицательно заряженные ионы (если комплексный ион заряжен положительно); в случае незаряженной внутренней сферы внешняя сфера отсутствует.

Ионы, находящиеся во внешней сфере, связаны с комплексным ионом в основном силами электростатического взаимодействия и в растворах легко отщепляются подобно ионам сильных электролитов. Лиганды, находящиеся во внутренней сфере комплекса, связанные с комплексобразователем ковалентными связями, и их диссоциация в растворе осуществляется, как правило, в незначительной степени. Поэтому с помощью качественных химических реакций обычно обнаруживаются только ионы внешней сферы. В формулах комплексных соединений внутреннюю сферу отделяют от внешней квадратными скобками.

Пример 1. Из раствора комплексной соли $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ нитрат серебра осаждает только $\frac{2}{3}$ содержащегося в ней хлора. В растворе соли не обнаружено ионов кобальта и свободного аммиака. Измерение электрической проводимости раствора показывает, что соль распадается на три иона. Каково координационное строение этого соединения? Написать уравнение диссоциации комплексной соли.

Решение. Отсутствие в растворе указанной соли ионов Co^{3+} и свободного аммиака означает, что эти компоненты входят во внутреннюю сферу комплексного соединения. Кроме того, во внутреннюю сферу входит один хлорид-ион, не осаждаемый AgNO_3 . Следовательно, состав внутренней сферы соответствует формуле $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Во внешней сфере находятся два хлорид-иона, ком-

пенсирующие заряд внутренней сферы комплекса: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Диссоциация комплексной соли в растворе протекает по схеме



что согласуется с данными по электрической проводимости.

При вычислении заряда комплексного иона следует исходить из того, что этот заряд равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов; при этом заряд комплексообразователя принимается равным его степени окисленности.

Пример 2. Вычислить заряды следующих комплексных ионов, образованных хромом(III): а) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$; б) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$; в) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$.

Решение. Заряд иона хрома(III) принимаем равным +3, заряд молекулы воды равен нулю, заряды хлорид- и оксалат-ионов соответственно равны —1 и —2. Составляем алгебраические суммы зарядов для каждого из указанных соединений: а) $+3 + (-1) = +2$; б) $+3 + 2(-1) = +1$; в) $+3 + 2(-2) = -1$.

Задачи

716. Из раствора комплексной соли $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ нитрат серебра осаждает весь хлор в виде хлорида серебра, а из раствора соли $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ — только $1/4$ часть входящего в ее состав хлора. Написать координационные формулы этих солей, определить координационное число платины в каждой из них.

717. Известны две комплексные соли кобальта, отвечающие одной и той же эмпирической формуле $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$. Различие между ними проявляется в том, что раствор одной соли дает с BaCl_2 осадок, но не образует осадка с AgNO_3 , раствор же другой соли, наоборот, дает осадок с AgNO_3 , но не дает осадка с BaCl_2 . Написать координационные формулы обеих солей и уравнения их диссоциации на ионы.

718. К раствору, содержащему 0,2335 г комплексной соли $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, добавили в достаточном количестве раствор AgNO_3 . Масса осажженного AgCl составила 0,1435 г. Определить координационную формулу соли.

719. Эмпирическая формула соли $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Исходя из того, что координационное число хрома равно 6, вычислить, какой объем 0,1 н. раствора AgNO_3 понадобится для осаждения внешнесферно связанного хлора, содержащегося в 200 мл 0,01 М раствора комплексной соли; считать, что вся вода, входящая в состав соли, связана внутрисферно.

720. Написать в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения обменных реакций, происходящих между: а) $K_4[Fe(CN)_6]$ и $CuSO_4$; б) $Na_3[Co(CN)_6]$ и $FeSO_4$; в) $K_3[Fe(CN)_6]$ и $AgNO_3$, имея в виду, что образующиеся комплексные соли нерастворимы в воде.

721. Найти заряды комплексных частиц и указать среди них катионы, анионы и неэлектролиты; $[Co(NH_3)_5Cl]$, $[Cr(NH_3)_4PO_4]$, $[Ag(NH_3)_2]$, $[Cr(OH)_6]$, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, $[Cu(H_2O)_4]$.

722. Определить степень окисленности комплексообразователя в следующих комплексных ионах: $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Ni(NH_3)_5Cl]^+$, $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$, $[Cr(H_2O)_4Br_2]^+$, $[AuCl_4]^-$, $[Hg(CN)_4]^{2-}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$.

2. НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Названия комплексных солей образуют по общему правилу: сначала называют анион, а затем — катион в родительном падеже. Название комплексного катиона составляют следующим образом: сначала указывают числа (используя греческие числительные: *ди*, *три*, *тетра*, *пента*, *гекса* и т. д.) и названия отрицательно заряженных лигандов с окончанием «о» (Cl^- — *хлоро*, SO_4^{2-} — *сульфато*, OH^- — *гидроксо* и т. п.); затем указывают числа и названия нейтральных лигандов, причем вода называется *аква*, а аммиак — *аммин*; последним называют комплексообразователя, указывая степень его окисленности (в скобках римскими цифрами после названия комплексообразователя).

Пример 1. Назвать комплексные соли: $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$, $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$.

Решение. $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ — хлорид хлоротриамминплатины(II), $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ — сульфат бромопентаамминкобальта(III).

Название комплексного аниона составляют аналогично названию катиона и заканчивают суффиксом «ат».

Пример 2. Назвать соли $Ba[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$ и $(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4]$.

Решение. $Ba[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$ — тетрароданодиаминокро-мат(III) бария, $(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4]$ — тетрахлордигидроксоплатинат(IV) аммония.

Названия нейтральных комплексных частиц образуют так же, как и катионов, но комплексообразователя называют в именительном падеже, а степень его окислен-

ности не указывают, так как она определяется электро-
нейтральностью комплекса. Например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ —
дихлородиаминоплатина.

Задачи

723. Назвать комплексные соли: $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{CNBr}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{NO}_3$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$, $\text{Na}_2[\text{PdI}_4]$, $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]$, $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$.

724. Написать координационные формулы следующих комплексных соединений: а) дицианоаргентат калия; б) гексанитрокобальтат(III) калия; в) хлорид гексаамминникеля(II); г) гексацианохромат(III) натрия; д) бромид гексаамминкобальта(III); е) сульфат тетраамминкарбонатхрома(III); ж) нитрат диакватетраамминникеля(II); з) трифторогидроксобериллат магния.

725. Назвать следующие электронейтральные комплексные соединения: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{PO}_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.

726. Написать формулы перечисленных комплексных неэлектролитов: а) тетраамминфосфатохром; б) диаминдихлороплатина; в) триамминтрихлорокобальт; г) диаминтетрахлороплатина. В каждом из комплексов указать степень окисленности комплексообразователя.

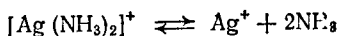
727. Химические названия желтой и красной кровяной соли: гексацианоферрат(II) калия и гексацианоферрат(III) калия. Написать формулы этих солей.

728. Кирпично-красные кристаллы розеосоли имеют состав, выражаемый формулой $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$, пурпуреосоль — малиново-красные кристаллы состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Привести химические названия этих солей.

3. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Внешнесферная диссоциация комплексных солей происходит в водных растворах практически полностью, например: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$. Эта диссоциация называется *первичной*. Обратимый распад внутренней сферы комплексного соединения называют *вторичной* диссоциацией. Например, ион диаминсеребра

диссоциирует по схеме:



В результате вторичной диссоциации устанавливается равновесие между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами. Диссоциация $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, согласно приведенному выше уравнению, характеризуется константой равновесия, называемой *константой нестойкости* комплексного иона:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

Значения констант нестойкости различных комплексных ионов колеблются в широких пределах и могут служить мерой устойчивости комплекса. *Чем устойчивее комплексный ион, тем меньше его константа нестойкости.* Так, среди однотипных соединений, обладающих различными значениями констант нестойкости

$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
$1,3 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-21}$

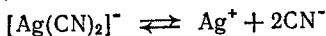
наиболее устойчив комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, а наименее устойчив — $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$.

Значения констант нестойкости некоторых комплексов приведены в табл. 10 приложения.

Константы нестойкости, в выражения которых входят концентрации ионов и молекул, называются концентрационными. Более строгими и не зависящими от состава и ионной силы раствора являются константы нестойкости, содержащие вместо концентраций активности ионов и молекул. Ниже, при решении задач мы будем считать растворы достаточно разбавленными, чтобы полагать, коэффициенты активности компонентов системы равными единице и пользоваться для расчетов концентрационными константами.

Пример 1. Константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ составляет $1 \cdot 10^{-21}$. Вычислить концентрацию ионов серебра в 0,05 М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем, кроме того, 0,01 моль/л KCN.

Решение. Вторичная диссоциация комплексного иона протекает по уравнению:



В присутствии избытка ионов CN^- , создаваемого в результате диссоциации KCN (которую можно считать полной), это равновесие смещено влево настолько, что количеством ионов CN^- , образующихся при вторичной диссоциации, можно пренебречь. Тогда $[\text{CN}^-] =$

$\Rightarrow C_{\text{KCN}} = 0,01$ моль/л. По той же причине равновесная концентрация ионов $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ может быть приравнена общей концентрации комплексной соли (0,05 моль/л).

По условию задачи:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = 1 \cdot 10^{-21}$$

Отсюда выражаем концентрацию ионов Ag^+ :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-21} [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2} = \frac{10^{-21} \cdot 0,05}{(0,01)^2} = 5 \cdot 10^{-19} \text{ моль/л}$$

Смещение равновесия диссоциации в системах, содержащих комплексные ионы, определяется теми же правилами, что и в растворах простых (некомплексных) электролитов, а именно: равновесие смещается в направлении возможно более полного связывания комплексообразователя или лиганда, так что концентрации этих частиц, остающихся в растворе несвязанными, принимают минимально возможные в данных условиях значения.

Для решения вопроса о направлении смещения равновесия необходимо оценить значения равновесных концентраций ионов в рассматриваемой системе.

Пример 2. Растворы простых солей кадмия образуют со щелочами осадок гидроксида кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$, а с сероводородом — осадок сульфида кадмия CdS . Чем объяснить, что при добавлении щелочи к 0,05 М раствору $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, содержащему 0,1 моль/л KCN , осадок не образуется, тогда как при пропускании через этот раствор сероводорода выпадает осадок CdS ? Константу нестойкости иона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ принять равной $7,8 \cdot 10^{-18}$.

Решение. Условия образования осадков $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и CdS могут быть записаны следующим образом:

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 > \text{ПР}_{\text{Cd}(\text{OH})_2} = 4,5 \cdot 10^{-15}$$

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] > \text{ПР}_{\text{CdS}} = 8 \cdot 10^{-27}$$

В растворе комплексной соли при заданных условиях концентрация ионов Cd^{2+} вычисляется по уравнению (см. пример 1):

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_{\text{нест}} [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{CN}^-]^4} = \frac{7,8 \cdot 10^{-18} \cdot 0,05}{(0,1)^4} = 3,9 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л}$$

Тогда концентрация ионов OH^- , достаточная для осаждения гидроксида кадмия, найдется из неравенства

$$[\text{OH}^-] > \sqrt{\frac{\text{ПР}_{\text{Cd}(\text{OH})_2}}{[\text{Cd}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{4,5 \cdot 10^{-15}}{3,9 \cdot 10^{-15}}} \approx 1 \text{ моль/л}$$

Таким образом, в рассматриваемой системе при концентрациях ионов OH^- меньших, чем 1 моль/л, равновесие $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow + 4\text{CN}^-$ смещено в сторону образования комплексного иона.

Условие образования осадка сульфида кадмия из заданного раствора тетрацианокадмата калия выразится неравенством:

$$[\text{S}^{2-}] > \frac{\text{ПР}_{\text{CdS}}}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{8,0 \cdot 10^{-27}}{3,9 \cdot 10^{-15}} \approx 2 \cdot 10^{-12}$$

Следовательно, даже при малых концентрациях сульфид-иона равновесие $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{CdS} + 4\text{CN}^-$ практически полностью смещено в сторону образования сульфида кадмия.

Задачи*

729. Установить, в каких случаях произойдет взаимодействие между растворами указанных электролитов. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме:

- | | |
|---|--|
| а) $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KBr}$ | д) $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{NH}_3$ |
| б) $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KCN}$ | е) $\text{K}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2] + \text{NH}_3$ |
| в) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | ж) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{NiCl}_2$ |
| г) $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | з) $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4] + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ |

730. Вычислить концентрацию ионов Ag^+ в 0,1 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащем в избытке 1 моль/л NH_3 .

731. Вычислить концентрацию ионов кадмия в 0,1 М растворе $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, содержащем, кроме того, 6,5 г/л KCN .

732. Найти массу серебра, находящегося в виде ионов в 0,5 л 0,1 М раствора ди(тиосульфата)аргентата натрия $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, содержащем, кроме того, 0,1 моль/л тиосульфата натрия.

733. Выпадет ли осадок галогенида серебра при прибавлении к 1 л 0,1 М раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащему 1 моль/л аммиака: а) $1 \cdot 10^{-5}$ моль KBr ; б) $1 \cdot 10^{-5}$ моль KI ? $\text{ПР}_{\text{AgBr}} = 6 \cdot 10^{-13}$, $\text{ПР}_{\text{AgI}} = 1,1 \cdot 10^{-16}$.

734. Сколько молей аммиака должно содержаться в 1 л 0,1 М раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, чтобы прибавление 1,5 г KCl к 1 л раствора не вызвало выпадения AgCl ? $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

* * При решении задач этого раздела следует в необходимых случаях пользоваться значениями констант нестойкости комплексных ионов (табл. 10 приложения).

735. Какова концентрация ионов серебра в 0,08 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащем 1 моль/л аммиака? Сколько граммов NaCl можно прибавить к 1 л этого раствора до начала выпадения осадка AgCl ? $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Вопросы для самоконтроля

736. Константы нестойкости ионов $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ соответственно равны $1,3 \cdot 10^{-3}$ и $8 \cdot 10^{-21}$. Каково соотношение равновесных концентраций ионов Ag^+ в растворах $\text{K}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$ (C_1) и $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (C_2) одинаковой молярной концентрации: а) $C_1 > C_2$; б) $C_1 = C_2$; в) $C_1 < C_2$?

737. Иодид калия осаждает серебро в виде AgI из раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, но не осаждает его из раствора $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ той же молярной концентрации. Каково соотношение между значениями констант нестойкости ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (K_1) и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (K_2): а) $K_1 > K_2$; б) $K_1 = K_2$; в) $K_1 < K_2$?

738. Константы нестойкости ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ близки по значению (соответственно $9,3 \cdot 10^{-8}$ и $7,6 \cdot 10^{-8}$). Указать правильные соотношения концентраций свободного иона металла (C_{Ag^+} и $C_{\text{Cd}^{2+}}$) в растворах $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ и $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ одинаковой молярной концентрации, содержащих, кроме того, 0,1 моль/л NH_3 : а) $C_{\text{Ag}^+} > C_{\text{Cd}^{2+}}$; б) $C_{\text{Ag}^+} \approx C_{\text{Cd}^{2+}}$; в) $C_{\text{Ag}^+} < C_{\text{Cd}^{2+}}$.

4. МАГНИТНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

По характеру взаимодействия с внешним магнитным полем различают парамагнитные и диамагнитные вещества. *Парамагнитные* вещества втягиваются в магнитное поле, а *диамагнитные* — слабо выталкиваются из него.

Различия в магнитных свойствах веществ связаны с электронным строением их составных частей — атомов, ионов или молекул. Если в частице все электроны спарены, то их магнитные моменты взаимно компенсируются и суммарный магнитный момент частицы равен нулю;

такая частица диамагнитна. Парамагнетизм проявляется частицей при наличии в ней одного или нескольких неспаренных электронов. Суммарный магнитный момент такой частицы не равен нулю; с увеличением числа неспаренных электронов он возрастает.

Магнитные свойства комплексных соединений хорошо описываются с позиций теории кристаллического поля. Эта теория основана на предположении, что между комплексообразователем и лигандами осуществляется

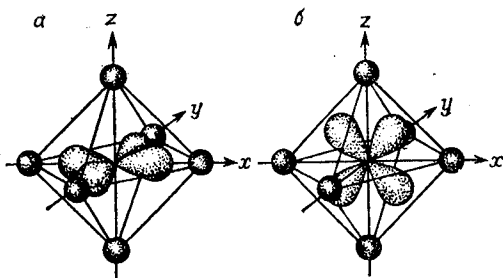


Рис. 5. Электронные облака орбиталей $d_{x^2-y^2}$ (а) и d_{xz} (б) в октаэдрическом поле лигандов.

чисто электростатическое взаимодействие. Однако, в отличие от классических электростатических представлений, в теории кристаллического поля учитывается пространственное распределение электронной плотности d -орбиталей комплексообразователя.

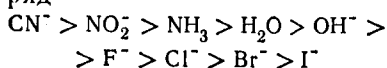
В свободном атоме или ионе электроны, находящиеся на любой из орбиталей d -подуровня, обладают одинаковой энергией. Если этот ион (атом) поместить в центре сферы с равномерно распределенным на ее поверхности отрицательным зарядом (гипотетический случай), то на все пять d -электронных облаков будет действовать одинаковая сила отталкивания. В результате энергия всех d -электронов возрастет на одну и ту же величину.

Если же ион (атом) попадает в создаваемое лигандами менее симметричное, чем сферическое, поле, то энергия d -электронов будет возрастать тем значительнее, чем ближе к лиганду расположено соответствующее электронное облако. Например, при расположении лигандов в вершинах октаэдра (октаэдрическая координация) электронные облака d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ орбиталей на

правлены к лигандам (рис. 5, а) и испытывают более сильное отталкивание, чем электронные облака d_{xy} -, d_{xz} - и d_{yz} -орбиталей, направленные между лигандами (рис. 5, б). Поэтому энергия d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -электронов возрастет в большей степени, чем энергия остальных d -электронов.

Таким образом, в октаэдрическом поле d -орбитали разделяются на две группы с разными энергиями (рис. 6): три орбитали (d_{xy} , d_{xz} и d_{yz}) с более низкой энергией (d_e -орбитали) и две орбитали (d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$) с более высокой энергией (d_{γ} -орбитали). Разность между энергиями d_e - и d_{γ} -подуровней называется *энергией расщепления* и обозначается греческой буквой Δ .

Для данного комплексообразователя значение энергии расщепления определяется природой лигандов. В порядке убывания вызываемой ими энергии расщепления лиганды располагаются в следующий ряд



который называется *спектрохимическим рядом*.

Лиганды, расположенные в конце спектрохимического ряда (*лиганды слабого поля*), вызывают малое расщепление энергии d -подуровня. В этом случае энергия взаимного отталкивания двух спаренных электронов оказывается более высокой, чем энергия расщепления. Поэтому d -орбитали заполняются электронами в соответствии с правилом Хунда: первые три электрона распределяются по одному на d_e -орбиталях, а следующие два — на d_{γ} -орбиталях. Только после этого начинается попарное заполнение электронами сначала d_e -, а затем d_{γ} -орбиталей.

Лиганды, расположенные в начале спектрохимического ряда (*лиганды сильного поля*), вызывают значительное расщепление d -подуровня. При этом энергия расщепления превышает энергию межэлектронного отталкивания спаренных электронов. Поэтому сначала заполняются d_e -орбитали — сперва одиночными, а затем

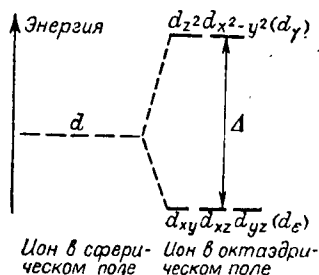
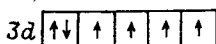


Рис. 6. Расщепление энергетического уровня d -орбиталей комплексообразователя в октаэдрическом поле лигандов.

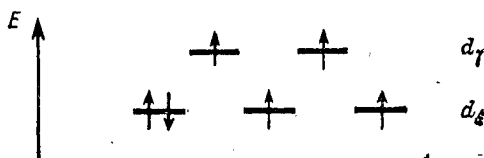
спаренными электронами, после чего происходит заполнение d_{γ} -орбиталей.

Пример 1. Объяснить, почему ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$ парамагнитен, а ион $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ диамагнитен.

Решение. На $3d$ -подуровне иона Co^{3+} находятся шесть электронов, из них четыре неспаренных:

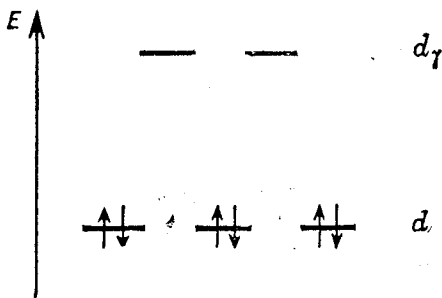


В октаэдрическом поле лигандов происходит расщепление d -подуровня. В случае $[\text{CoF}_6]^{3-}$ лиганд слабого поля (ион F^-) вызывает незначительное расщепление d -подуровня и значение Δ мало. Поэтому d -орбитали заполняются в соответствии с правилом Хунда, и распределение электронов иона Co^{3+} по d_e и d_{γ} -орбиталям выразится схемой:



Таким образом, ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$ содержит четыре неспаренных электрона, сообщаящих ему парамагнитные свойства.

При образовании же иона $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ вследствие влияния лиганда сильного поля (ион CN^-) энергия расщепления d -подуровня будет столь значительна, что превысит энергию межэлектронного отталкивания спаренных электронов. В этом случае энергетически наиболее выгодно размещение всех шести d -электронов на d_e -подуровне в соответствии со схемой:



В результате в ионе $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ все электроны оказываются спаренными, а сам ион — диамагнитен.

Если на подуровне a_{γ} есть незаполненная орбиталь, то при поглощении комплексным ионом света возможен переход электрона с нижнего энергетического подуров-

на d_e на d_v -подуровень. Этот переход определяет цвет комплексного соединения, так как энергия поглощаемого кванта света (E) равна энергии расщепления (Δ). В расчете на 1 моль поглощающего вещества справедливо соотношение:

$$\Delta = E \cdot N_A = h\nu N_A = h \cdot c N_A / \lambda$$

Здесь N_A — постоянная Авогадро; h — постоянная Планка; c — скорость света; ν и λ — соответственно частота и длина волны поглощаемого света.

Различно окрашенным участкам видимого спектра соответствуют следующие длины волн:

Фиолетовый	400—424 нм	Желтый	575—585 нм
Голубой	424—490 нм	Оранжевый	585—647 нм
Зеленый	490—575 нм	Красный	647—710 нм

При поглощении веществом определенной части спектра само вещество оказывается окрашенным в дополнительный цвет:

Поглощаемая часть спектра	Окраска вещества
Фиолетовая	Зелено-желтая
Синяя	Желтая
Голубая	Оранжевая
Сине-зеленая	Красная
Зеленая	Пурпурная
Красная	Зеленая

Пример 2. Объяснить, почему соединения золота (I) не окрашены, а соединения золота (III) — окрашены.

Решение. Ион золота (I) Au^+ имеет электронную конфигурацию $5d^{10}$. Все $5d$ -орбитали заполнены, и переход электронов с d_e на d_v -подуровень невозможен.

Электронная конфигурация иона золота (III) Au^{3+} ... $5d^8$, следовательно, на верхнем энергетическом подуровне (d_v) имеются две вакансии. Переход электронов при поглощении света с подуровня d_e на d_v -подуровень и определяет окраску соединений $Au(III)$.

Пример 3. Максимум поглощения видимого света ионом $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ соответствует длине волны $\lambda = 304$ нм. Вычислить энергию расщепления d -подуровня.

Решение. В формуле

$$\Delta = h \cdot c N_A / \lambda$$

$h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с⁻¹, $c = 3 \cdot 10^8$ м·с⁻¹, $\lambda = 304$ нм = $3,04 \cdot 10^{-7}$ м, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. Подставив эти значения в формулу, получим:

$$\begin{aligned} \Delta &= 6,6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / 3,04 \cdot 10^{-7} = \\ &= 3,49 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 349 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \end{aligned}$$

Пример 4. Для иона $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ энергия расщепления равна 167,2 кДж·моль⁻¹. Какова окраска соединений хрома (III) в водных растворах?

Решение. Для расчета воспользуемся той же формулой.

$$\Delta = h \cdot c N_A / \lambda$$

откуда

$$\lambda = h \cdot c N_A / \Delta = 6,6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / 167,2 \cdot 10^3 = \\ = 0,71 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 710 \text{ нм}$$

Следовательно, ион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ поглощает свет в красной части спектра, а соединения хрома (III) в водных растворах окрашены в зеленый (дополнительный к красному) цвет.

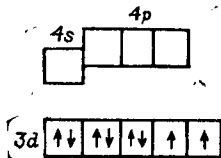
Пространственная структура комплексных частиц может быть объяснена с позиций метода валентных связей (метод ВС). Этот метод предполагает, что комплексная частица возникает в результате образования ковалентных связей между комплексообразователем и лигандами. При этом ковалентная σ -связь образуется в результате перекрывания вакантной орбитали атома (или иона) комплексообразователя (акцептора) с заполненными, т. е. содержащими неподеленные пары электронов, орбиталями лигандов (доноров). Максимальное возможное число σ -связей определяет координационное число комплексообразователя.

Поскольку при одинаковых лигандах образующиеся σ -связи равноценны, то образование комплексной частицы сопровождается гибридизацией акцепторных орбиталей комплексообразователя. При координационном числе 4 чаще всего реализуется sp^3 -гибридизация, что соответствует тетраэдрической координации лигандов, или dsp^2 -гибридизация, отвечающая плоско-квадратной координации лигандов. При координационном числе 6 осуществляется октаэдрическая координация лигандов, которая определяется d^2sp^3 - или sp^3d^2 -гибридизацией.

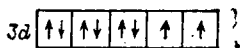
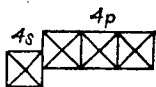
Критерием для определения типа гибридизации могут служить опытные данные о магнитных свойствах образующихся комплексов.

Пример 5. Ион $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ парамагнитен, а ион $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ — диамагнитен. Определить тип гибридизации АО иона Ni^{2+} и пространственную структуру каждого комплексного иона.

Решение. Электронная конфигурация иона $\text{Ni}^{2+} \dots 3s^2 3p^6 3d^8$. Графическая схема заполнения электронами валентных орбиталей в соответствии с правилом Хунда имеет вид

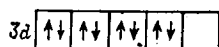
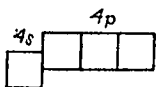


Ион $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ парамагнитен, следовательно, в нем сохраняются неспаренные электроны, а акцепторными орбиталями (эти орбитали обозначены $\boxtimes$) служат одна $4s$ - и три $4p$ -орбитали иона Ni^{2+} :

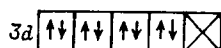
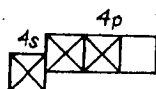


Таким образом, образование иона $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ сопровождается sp^2 -гибридизацией АО никеля. Пространственная структура этого иона — тетраэдр.

В диамагнитном ионе $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ нет неспаренных электронов. Следовательно, при образовании этого иона происходит спаривание одиночных электронов иона Ni^{2+} с освобождением одной $3d$ -орбитали:



Теперь в качестве акцепторных выступают одна $3d$ -, одна $4s$ - и две $4p$ -орбитали:



Гибридизация акцепторных орбиталей (dsp^2 -гибридизация) приводит к плоско-квадратной структуре иона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Задачи

739. Изобразить схему распределения электронов по d_z - и d_y -орбиталям центрального атома в октаэдрическом комплексе $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. Указать магнитные свойства этого комплекса.

740. Какими магнитными свойствами обладают ионы: а) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и б) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$?

741. Объяснить, почему соединения меди(I) не окрашены, а соединения меди(II) — окрашены.

742. Для комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ максимум поглощения видимого света соответствует длине волны 304 нм, а для иона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ — длине волны 365 нм. Вычислить энергию расщепления d -подуровня в этих комплексных ионах. Как изменяется сила поля лиганда при переходе от NH_3 к H_2O ?

743. Какова окраска соединений марганца(III) в водных растворах, если для иона $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $\Delta = 250,5$ кДж·моль⁻¹? Какой длине волны соответствует максимум поглощения видимого света этим ионом?

744. Для иона $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $\Delta = 321,6$ кДж·моль⁻¹. Определить окраску этого иона и положение максимума поглощения.

745. Почему бесцветны ионы Ag^+ и Zn^{2+} ?

746. Какой тип гибридизации АО центрального атома реализуется в ионе $[\text{FeF}_6]^{4-}$, если значение магнитного момента этого иона свидетельствует о наличии в нем четырех неспаренных электронов?

747. Ион $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ парамагнитен. Определить тип гибридизации АО иона Ni^{2+} .

748. Ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ диамагнитен. Указать тип гибридизации АО иона Fe^{2+} .

749. Какова пространственная структура иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$? Каковы магнитные свойства этого иона?

750. Определить пространственную структуру иона $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, учитывая, что значение магнитного момента этого иона соответствует наличию в нем трех неспаренных электронов.

751. Ион $[\text{AuCl}_4]^-$ диамагнитен. Определить пространственную структуру этого иона.

752. Парамагнетизм иона $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ определяется единственным неспаренным электроном. Определить тип гибридизации АО иона Mn^{2+} .

Вопросы для самоконтроля

753. Ион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ окрашен в зеленый цвет, а ион $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ — в красный цвет. Указать соотношение длин волн, отвечающих максимумам поглощения света этими ионами: а) $\lambda_{\text{Cr}} > \lambda_{\text{Co}}$; б) $\lambda_{\text{Cr}} = \lambda_{\text{Co}}$; в) $\lambda_{\text{Cr}} < \lambda_{\text{Co}}$.

754. Какие из перечисленных ионов бесцветны: а) $[\text{CuCl}_2]^-$; б) $[\text{CuCl}_4]^{2-}$; в) $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$; г) $[\text{FeCl}_4]^-$; д) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$; е) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$?

Потому что: 1) в этих ионах центральный атом проявляет высшую степень окисленности; 2) в этих ионах центральный атом не проявляет высшей степени окисленности; 3) в этих ионах центральный ион имеет завершенную $3d$ -оболочку; 4) в этих ионах центральный ион имеет незавершенную $3d$ -оболочку.

755. Какие из перечисленных ионов парамагнитны: а) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; б) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; в) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; г) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; д) $[\text{FeF}_6]^{4-}$?

Потому что: 1) лиганд создает сильное поле, и шесть d -электронов заполняют три орбитали d_g -подуровня; 2) лиганд создает слабое поле, и все орбитали заполняются в соответствии с правилом Хунда; 3) центральный ион содержит нечетное число электронов.

756. Одинакова ли пространственная структура диамагнитного иона $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ и парамагнитного иона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$: а) одинакова; б) не одинакова?

Потому что: 1) электронная конфигурация валентных орбиталей центральных ионов выражается общей формулой nd^8 ; 2) σ -связи образуются при участии неодинаковых акцепторных орбиталей сравниваемых центральных ионов.

Глава X

ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ. СПЛАВЫ

В жидком состоянии большинство металлов растворяются друг в друге и образуют однородный жидкий сплав. В процессе кристаллизации жидкого сплава различные металлы ведут себя по-разному. Можно выделить три основных случая:

1. Сплав представляет собой механическую смесь кристаллов каждого из компонентов сплава.

2. Сплав представляет собой химическое соединение, образующееся в результате взаимодействия сплавляемых металлов.

3. Сплав представляет собой однородную фазу переменного состава, называемую твердым раствором.

Природу сплавов чаще всего устанавливают на основании изучения диаграмм состояния (*фазовых диаграмм*), которые показывают, какие фазы могут

существовать при данных условиях. На диаграммах состояния по оси ординат откладывают температуру, а по оси абсцисс — состав сплава.

Если два металла M и N не образуют при сплавлении химических соединений, то диаграмма состояния имеет в общем случае вид, изображенный на рис. 7. Точка a показывает температуру плавления чистого металла M . По мере прибавления к нему металла N температура плавления вначале понижается, а затем, при

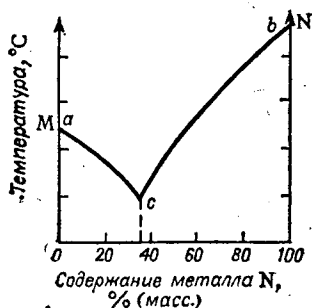


Рис. 7. Диаграмма состояния системы из двух металлов, не образующих химических соединений и твердых растворов.

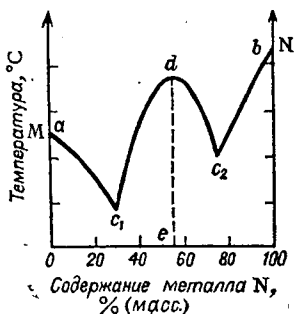


Рис. 8. Диаграмма состояния системы из двух металлов, образующих одно химическое соединение.

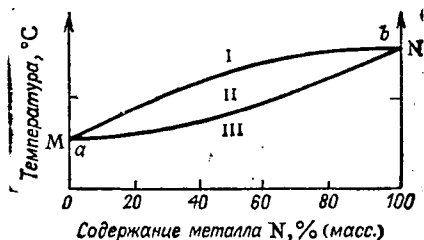
дальнейшем увеличении содержания металла N в сплаве, снова растет, пока не достигнет точки b , соответствующей температуре плавления чистого металла N . Кривая acb показывает, что из всех сплавов, образуемых металлами M и N , самую низкую температуру плавления имеет сплав, состав которого соответствует точке c (в данном случае он содержит 37% металла N и, следовательно, 63% металла M). Сплав с самой низкой температурой плавления называется *эвтектикой*.

При охлаждении жидкого сплава, имеющего иной состав, чем эвтектика, из него будет выделяться в виде твердой фазы тот металл, содержание которого в сплаве превышает его содержание в эвтектике. Например, при охлаждении сплава, содержащего 70% металла N , вначале будет выделяться металл N . По мере его выделения температура кристаллизации будет понижаться, а состав остающейся жидкой части сплава постепенно будет приближаться к эвтектике. Когда состав

жидкой части сплава достигнет состава эвтектики, а температура — эвтектической температуры, вся жидкая часть сплава затвердеет, образовав смесь мельчайших кристаллов обоих металлов.

Если сплавляемые металлы образуют химическое соединение, то диаграмма состояния имеет характер, показанный на рис. 8. Здесь две эвтектические точки: c_1 и c_2 . Максимум (точка d) соответствует температуре

Рис. 9. Диаграмма состояния системы из двух металлов, образующих непрерывный ряд твердых растворов.



плавления химического соединения, образуемого металлами M и N, а точка e на оси абсцисс указывает его состав.

Таким образом, диаграмма состояния системы с химическим соединением как бы составлена из двух диаграмм первого типа. Если компоненты образуют между собой два или более химических соединения, то диаграмма как бы составлена из трех, четырех и более диаграмм первого типа.

На рис. 9 приведен пример простейшей диаграммы состояния сплава, компоненты которого образуют твердые растворы (случай неограниченной взаимной растворимости). Точки a и b показывают температуры плавления чистых металлов. Вид кривых плавления (нижняя кривая) и затвердевания (верхняя кривая) обусловлен тем, что выделяющиеся при охлаждении расплава кристаллы содержат оба компонента. Области I на диаграмме состояния отвечает расплав, области II — сосуществование расплава и кристаллов твердого раствора, области III — твердый раствор.

Диаграммы состояния позволяют решать ряд вопросов, касающихся природы сплавов: устанавливать строение сплавов; число и состав соединений, образуемых сплавляемыми металлами; состав эвтектики и др.

Пример 1. Имеется 400 г сплава олова со свинцом, содержащего (по массе) 30% олова и 70% свинца. Какой из этих металлов и в каком количестве находится в сплаве в виде кристаллов,

вкрапленных в эвтектику, если последняя содержит 64% (масс.) олова и 36% (масс.) свинца?

Решение. Вычислим массу каждого из металлов 400 г сплава:
 $400 \cdot 0,30 = 120$ г (олова); $400 \cdot 0,70 = 280$ г (свинца)

Поскольку процентное содержание олова в сплаве меньше, чем его содержание в эвтектике, то, очевидно, что все олово входит в состав эвтектики. Исходя из этого, определяем массу эвтектики:

$$120 : x = 64 : 100; \quad x = 120 \cdot 100 / 64 = 187,5 \text{ г}$$

Остальная часть сплава представляет собой кристаллы свинца, вкрапленные в эвтектику. Масса их равна: $400 - 187,5 = 212,5$ г.

Пример 2. При сплавлении олова с магнием образуется интерметаллическое соединение Mg_2Sn . В какой пропорции нужно сплавить указанные металлы, чтобы полученный сплав содержал 20% (масс.) свободного магния?

Решение. Определяем процентное (по массе) содержание магния и олова в Mg_2Sn . Получаем: 28,7% магния и 71,3% олова.

Согласно условию задачи, в 100 г сплава должно содержаться 20 г магния и 80 г Mg_2Sn . Вычисляем, сколько граммов каждого из металлов входит в состав 80 г Mg_2Sn :

$$80 \cdot 0,287 = 23 \text{ г Mg}; \quad 80 \cdot 0,713 = 57 \text{ г Sn}$$

Следовательно, для приготовления 100 г сплава указанного в задаче состава на 57 г олова надо взять $23 + 20 = 43$ г магния, т. е. олово и магний должны быть взяты в отношении 57 : 43.

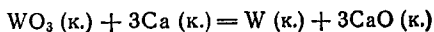
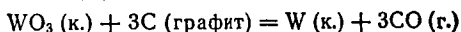
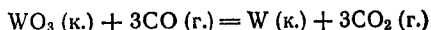
Задачи

757. Чем обусловлена общность физических свойств металлов? Охарактеризовать эти свойства.

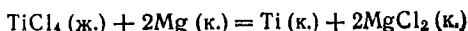
758. На основе метода молекулярных орбиталей (МО) объяснить особенности строения металлов в кристаллическом состоянии.

759. Указать важнейшие способы добывания металлов из руд.

760. Пользуясь данными табл. 5 приложения, определить, какая из приведенных ниже реакций может происходить при стандартных условиях:



761. Возможно ли получение металлического титана по реакции:



Ответ подтвердить расчетом ΔG_{298}° .

762. По диаграмме плавкости системы Cd — Bi (рис. 10) определить, какой из металлов и при какой температуре начнет выделяться первым при охлажде-

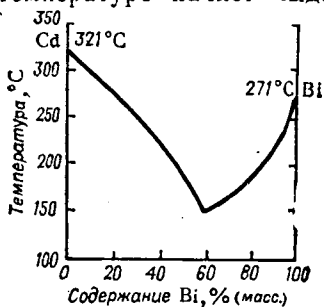


Рис. 10. Диаграмма состояния системы Cd—Bi.

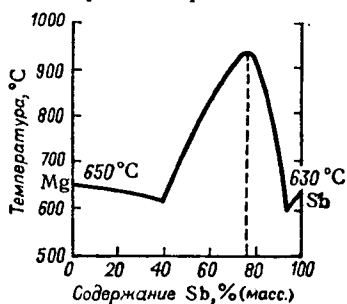


Рис. 11. Диаграмма состояния системы Mg—Sb.

нии жидких сплавов, содержащих: а) 20% Bi; б) 60% Bi; в) 70% Bi.

763. Какой металл будет выделяться при охлаждении жидкого сплава меди и алюминия, содержащего 25% (масс.) меди, если эвтектика включает 32,5% (масс.) меди? Какую массу этого металла можно выделить из 200 г сплава?

764. Сплав олова со свинцом содержит 73% (масс.) олова. Найти массу эвтектики в 1 кг твердого сплава, если эвтектика включает 64% (масс.) олова?

765. Серебряные монеты обычно чеканят из сплава, состоящего из равных масс меди и серебра. Сколько граммов

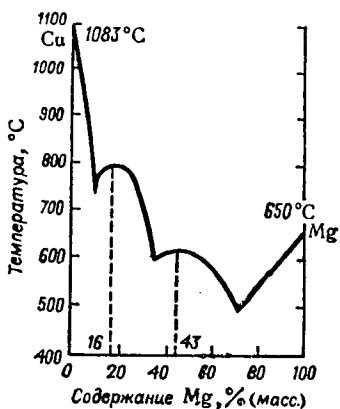


Рис. 12. Диаграмма состояния системы Cu—Mg.

меди находится в 200 г такого сплава в виде кристаллов, вкрапленных в эвтектику, если последняя содержит 28% (масс.) меди?

766. По диаграмме плавкости системы Mg—Sb (рис. 11) установить формулу интерметаллического

соединения, образуемого этими металлами. Каков будет состав твердой фазы, которая выделяется первой при охлаждении жидкого сплава, содержащего 60% (масс.) сурьмы? Что будет представлять собой затвердевший сплав?

767. По диаграмме плавкости системы $\text{Cu} - \text{Mg}$ (рис. 12) найти формулы интерметаллических соединений, образуемых этими металлами.

768. При сплавлении магния и свинца образуется интерметаллическое соединение, содержащее 81% (масс.) свинца. Установить формулу соединения и рассчитать, сколько граммов этого соединения находится в 1 кг сплава, образованного равными массами магния и свинца.

Глава XI

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ. СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

769. По какому принципу элементы объединяются в группы и подгруппы?

770. Почему у элемента VII группы — марганца преобладают металлические свойства, тогда как стоящие в той же группе галогены являются типичными неметаллами? Дать ответ, исходя из строения атомов указанных элементов.

771. Как изменяются валентные возможности и координационные числа элементов главных подгрупп с ростом заряда ядер их атомов? Разобрать на примере элементов VI группы. Написать формулы серной, селеновой и теллуровой кислот.

772. Как изменяется устойчивость высших оксидов и гидроксидов в главных и побочных подгруппах с ростом заряда ядер атомов элемента? Ответ подтвердить примерами.

773. Чем объясняется отличие свойств элементов 2-го периода от свойств их электронных аналогов в последующих периодах?

774. В чем проявляется диагональное сходство элементов? Какие причины его вызывают? Сравнить свойства бериллия, магния и алюминия.

775. Каковы общие закономерности изменения физических и химических свойств простых веществ, образуемых элементами главных подгрупп периодической системы элементов: а) в периоде; б) в группе?

776. Как изменяются кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства высших оксидов и гидроксидов элементов с ростом заряда их ядер: а) в пределах периода; б) в пределах группы?

777. Чем объяснить сходство химических свойств лантаноидов?

778. С каким элементом более сходен молибден по свойствам — с селеном или с хромом? Чем это объясняется?

779. Исходя из положения элементов в периодической системе, определить: а) у какого из гидроксидов — $\text{Sn}(\text{OH})_2$ или $\text{Pb}(\text{OH})_2$ — более выражены основные свойства; б) какая из солей гидролизует в большей степени: станнат натрия или плюмбат натрия; в) какой из оксидов является более сильным окислителем: SnO_2 или PbO_2 ?

780. Какими химическими свойствами обладает искусственно полученный элемент с порядковым номером 87? С каким из элементов периодической системы он наиболее сходен?

2. ВОДОРОД

781. Описать атомы протия, дейтерия и трития. В чем различие этих атомов? Какие изотопы водорода стабильны?

782. Исходя из строения атома водорода: а) указать возможные валентные состояния и степени окисленности водорода; б) описать строение молекулы H_2 с позиций методов ВС и МО; в) обосновать невозможность образования молекулы H_3 .

783. Почему между молекулами водорода и молекулами кислорода не образуются водородные связи?

784. В виде каких ионов может входить водород в состав химических соединений?

785. Почему в периодической системе элементов водород относят как к I, так и к VII группе?

786. Как получают водород в промышленности и в лаборатории? Привести уравнения реакций.

787. Можно ли для электролитического получения водорода использовать в качестве электролита водные растворы H_2SO_4 , K_2SO_4 , KCl , CuSO_4 , NaOH ? Ответ обосновать.

788. Железо-паровой метод получения водорода основан на обратимой реакции $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$. В каких условиях следует осуществлять этот процесс, чтобы реакция протекала до практически полного окисления железа?

789. Можно ли осушить водород концентрированной серной кислотой?

790. Как отличить водород от кислорода, диоксида углерода, азота?

791. Как проверить полученный в лаборатории водород на чистоту?

792. Указать различия в свойствах атомарного и молекулярного водорода. Одинаковы ли теплоты сгорания атомарного и молекулярного водорода? Ответ обосновать.

793. Охарактеризовать окислительно-восстановительные свойства молекул и ионов водорода. Привести примеры реакций.

794. Как получают гидриды металлов? Составить уравнения реакций: а) получения гидрида кальция; б) взаимодействия его с водой.

795. Для наполнения аэростатов в полевых условиях иногда пользуются взаимодействием гидрида кальция с водой. Сколько килограммов CaH_2 придется израсходовать для наполнения аэростата объемом 500 м^3 (считая условия нормальными)? Сколько потребуется для этой цели цинка и серной кислоты?

796. Почему водород и кислород не взаимодействуют при обычной температуре, а при 700°C реакция протекает практически мгновенно?

797. Указать способы получения пероксида водорода, привести уравнения реакций.

798. Можно ли получить H_2O_2 непосредственным взаимодействием водорода и кислорода? Ответ обосновать.

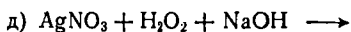
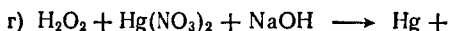
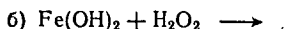
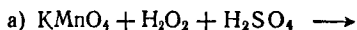
799. Описать строение молекулы H_2O_2 . Почему эта молекула полярна?

800. Написать уравнение реакции разложения пероксида водорода. К какому типу окислительно-восстановительных реакций она относится?

801. К 150 г раствора H_2O_2 прибавили немного диоксида марганца. Выделившийся кислород при нормальных условиях занял объем 10^{-8} м^3 . Вычислить массовую долю H_2O_2 в исходном растворе.

802. Написать в ионно-молекулярной форме уравнение реакции гидролиза Na_2O_2 . Сохранит ли раствор Na_2O_2 свои белящие свойства, если его прокипятить?

803. Закончить уравнения реакций:



Вопросы для самоконтроля

804. Какие из перечисленных ионов и молекул не могут существовать: а) H_2^{2+} ; б) H_2^+ ; в) H_2 ; г) H_2^- ; д) H_2^{2-} ?

Потому что: 1) кратность связи равна нулю; 2) нарушается принцип Паули; 3) кратность связи меньше единицы.

805. Какие из перечисленных атомов, ионов и молекул диамагнитны: а) H ; б) H_2 ; в) H_2^+ ; г) H_2^- ?

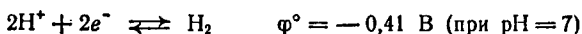
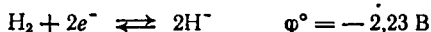
Потому что: 1) частица незаряжена; 2) частица заряжена; 3) суммарный спин электронов равен нулю; 4) суммарный спин электронов не равен нулю?

806. Гремучая смесь при комнатной температуре:

а) находится в состоянии химического равновесия; б) не находится в состоянии химического равновесия?

Потому что: 1) скорость реакции равна нулю; 2) внесение катализатора приводит к протеканию реакции.

807. Исходя из указанных значений электродных потенциалов



установить, может ли гидрид-ион существовать в водных растворах: а) да; б) нет?

3. ГАЛОГЕНЫ

808. Исходя из строения атомов галогенов, указать, какие валентные состояния характерны для фтора, хлора, брома и иода. Какие степени окисленности проявляют галогены в своих соединениях?

809. Дать сравнительную характеристику атомов галогенов, указав: а) характер изменения первых потенциалов ионизации; б) характер энергии сродства к электрону.

810. Дать сравнительную характеристику свойств образуемых галогенами простых веществ, указав характер изменения: а) стандартных энтальпий диссоциации молекул Г_2 ; б) агрегатного состояния простых веществ при обычной температуре и давлении; в) окислительно-восстановительных свойств. Назвать причины, вызывающие эти изменения.

811. Энергия диссоциации молекул галогенов по схеме $\text{Г}_2 \rightleftharpoons 2\text{Г}$ составляет для фтора, хлора, брома и иода соответственно 155, 243, 190, 149 кДж/моль. Объяснить наибольшую прочность молекул хлора.

812. Составить схему цепной реакции хлора с водородом. Какую роль в ней играет освещение? Имеет ли значение частота света?

813. Написать уравнения реакций взаимодействия галогенов с водой и растворами щелочей (холодными и горячими).

814. Привести примеры возможных реакций галогенов друг с другом. Указать степени окисленности галогенов в продуктах реакций.

815. При 300°C степень термической диссоциации HI составляет 20%. Каковы при этой температуре равновесные концентрации H_2 и I_2 в системе $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$, если равновесная концентрация HI равна 0,96 моль/л?

816. Дать сравнительную характеристику свойств галогеноводородов, указав характер изменения: а) температур кипения и плавления; б) термической устойчивости; в) восстановительных свойств. Объяснить наблюдаемые закономерности.

817. Указать способы получения галогеноводородов. Почему HI нельзя получить способами, применяемыми для получения HCl ?

818. Из каких материалов можно изготавливать аппаратуру для получения фтороводорода?

819. В каких сосудах хранят водный раствор фтороводорода? Как называют такой раствор?

820. Какова реакция среды в водных растворах фторида натрия, фторида аммония, фторида кремния?

821. Могут ли галогеноводороды в каких-либо реакциях играть роль окислителя? Дать мотивированный ответ.

822. Действием каких галогенов можно выделить свободный бром из растворов: а) бромида калия; б) бромата калия? Дать мотивированный ответ, используя данные таблицы стандартных электродных потенциалов.

823. Как изменяются в ряду $\text{HOCl} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$: а) устойчивость; б) окислительные свойства; в) кислотные свойства?

824. Как изменяются кислотные и окислительно-восстановительные свойства в ряду $\text{HOCl} - \text{HOBr} - \text{HOI}$?

825. Почему из всех галогенов только йод образует многоосновные кислородные кислоты? Указать тип гибридизации АО галогенов в их высших кислородных кислотах.

826. Как получить HIO_3 , исходя из свободного иода, диоксида марганца и соляной кислоты? Составить уравнения соответствующих реакций.

827. Рассчитать, какое количество бертолетовой соли можно получить из 168 г гидроксида калия.

828. Как получить хлорную известь, исходя из карбоната кальция, хлорида натрия и воды? Написать уравнения процессов, которые необходимо для этого осуществить. Какие при этом получают побочные продукты?

829. Обосновать невозможность получения оксидов хлора непосредственным взаимодействием хлора с кислородом.

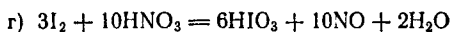
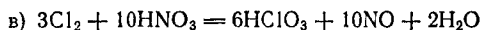
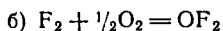
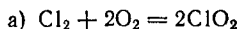
830. Указать лабораторный и промышленный способы получения хлората калия.

831. Закончить уравнения реакций:

- | | |
|---|---|
| а) $\text{F}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ | ж) $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| б) $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | з) $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow$ |
| в) $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow$ | и) $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| г) $\text{HClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ | к) $\text{BrCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| д) $\text{NaCl} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | л) $\text{I}_2 + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) \rightarrow$ |
| е) $\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ | м) $\text{KBr} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |

Вопросы для самоконтроля

832. Какие из перечисленных реакций могут быть осуществлены с целью получения кислородных соединений галогенов?



Для ответа воспользуйтесь данными табл. 5 и 9 приложения.

833. С какими из перечисленных веществ взаимодействует HBr : а) $\text{Ca}(\text{OH})_2$; б) PCl_3 ; в) H_2SO_4 (конц.); г) KI ; д) Mg ; е) KClO_3 ?

При этом HBr проявляет свойства: 1) кислоты; 2) основания; 3) окислителя; 4) восстановителя.

4. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ КИСЛОРОДА

834. Исходя из строения атома кислорода, указать его валентные возможности. Какие степени окисленности проявляет кислород в соединениях?

835. Указать лабораторные и промышленные способы получения кислорода, перечислить важнейшие области его практического применения.

836. Дать характеристику молекулярного кислорода O_2 , указав: а) его химические свойства; б) строение молекулы по методу МО; в) магнитные свойства молекулы. С какими простыми веществами кислород непосредственно не взаимодействует?

837. Описать электронное строение молекулы O_3 , сравнить химическую активность озона и молекулярного кислорода O_2 . Как получить озон из молекулярного кислорода?

838. Может ли при комнатной температуре протекать реакция взаимодействия кислорода: а) с водородом; б) с азотом? Ответ мотивировать, используя данные табл. 5 приложения.

839. После озонирования при постоянной температуре некоторого объема кислорода установлено, что объем газа, приведенный к исходному давлению, уменьшился на 500 мл. Какой объем озона образовался? Ка-

кое количество теплоты поглотилось при его образовании, если для озона $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} = 144,2$ кДж/моль?

840. Исходя из строения атомов серы, селена и теллура, указать, какие валентные состояния и степени окисленности характерны для этих элементов. Каковы формулы их высших гидроксидов? Ответ пояснить.

841. Дать сравнительную характеристику водородных соединений элементов главной подгруппы VI группы, указав и объяснив характер изменения: а) термической устойчивости; б) температур плавления и кипения; в) кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств. Какие из этих соединений могут быть получены взаимодействием водорода с соответствующим простым веществом?

842. Какое вещество легче окисляется: сульфид натрия или теллурид натрия? Ответ пояснить.

843. Дать сравнительную характеристику сернистой, селенистой и теллуристой кислот, указав изменения: а) устойчивости; б) кислотных свойств; в) окислительно-восстановительных свойств. Ответ иллюстрировать реакциями.

844. Какой из элементов VI группы образует шестисернистую кислоту? Написать ее формулу. Почему остальные элементы этой подгруппы не образуют подобных кислот?

845. Как и почему изменяются кислотные свойства в ряду серная — селеновая — теллуровая кислота? Как изменяются в этом ряду окислительные свойства?

846. Какие процессы последовательно протекают при постепенном добавлении щелочи к насыщенному раствору сероводорода? Написать уравнения реакций в ионно-молекулярной форме.

847. Объяснить, почему сероводород не осаждает сульфид марганца, но осаждает сульфид меди. Можно ли осадить сульфид марганца из водного раствора его соли?

848. Указать лабораторный способ получения сероводорода. Как можно получить селеноводород и теллуридоводород?

849. Какие водородные соединения образует сера? Как они получаются? Каково их строение? Какие степени окисленности проявляет сера в этих соединениях?

850. Сравнить взаимодействие Sb_2S_3 с растворами $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$.

851. Почему сульфид цинка растворяется в соляной кислоте, а сульфид меди — нет? В какой кислоте можно растворить сульфид меди?

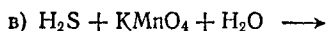
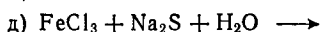
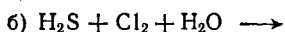
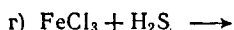
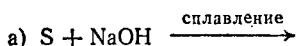
852. Каковы продукты реакции взаимодействия хлорида железа (III): а) с сероводородом; б) с сульфидом аммония?

853. Объяснить, почему ZnS и PbS можно получить обменной реакцией в водном растворе, а Al_2S_3 и Cr_2S_3 нельзя. Указать способ получения Al_2S_3 и Cr_2S_3 .

854. Какова реакция среды в растворах: а) Na_2S ; б) $(NH_4)_2S$; в) $NaHS$?

855. Какие свойства проявляет сероводород при взаимодействии с водными растворами $KMnO_4$, H_2O_2 , $NaOH$?

856. Закончить уравнения реакций:

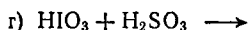
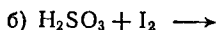
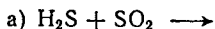


857. Привести примеры реакций получения SO_2 , которые: а) сопровождаются изменением степени окисленности серы; б) не сопровождаются изменением степени окисленности серы.

858. Какова реакция среды в растворах Na_2SO_3 и $NaHSO_3$? Вычислить pH 0,001 М раствора Na_2SO_3 .

859. Дать характеристику окислительно-восстановительных свойств диоксида серы и сернистой кислоты. Ответ подтвердить примерами.

860. Закончить уравнения реакций:



Указать, какие свойства проявляют в каждой из этих реакций диоксид серы или сернистая кислота.

861. Какие из перечисленных осушителей можно использовать для удаления влаги из SO_2 : H_2SO_4 (конц.), KOH (к.), P_2O_5 (к.), K_2CO_3 (к.)?

862. Сколько литров SO_2 , взятого при нормальных условиях, надо пропустить через раствор $HClO_3$, чтобы восстановить 16,9 г ее до HCl ?

863. Какие свойства, окислительные или восстановительные, проявляет сернистая кислота при ее взаимодействии: а) с магнием; б) с сероводородом;

в) с иодом? Какой из входящих в ее состав ионов обуславливает эти свойства в каждом из указанных случаев?

864. Через 100 мл 0,2 н. раствора NaOH пропустили 448 мл SO_2 (условия нормальные). Какая соль образовалась? Найти ее массу.

865. Написать уравнения реакций взаимодействия тиосульфата натрия: а) с хлором (при его недостатке и при его избытке); б) с иодом.

866. Написать уравнение реакции получения тиосульфата натрия. Какова степень окисленности серы в этом соединении? Окислительные или восстановительные свойства проявляет тиосульфат-ион? Привести примеры реакций.

867. Составить уравнения реакций: а) концентрированной H_2SO_4 с магнием и с серебром; б) разбавленной H_2SO_4 с железом.

868. Сколько граммов серной кислоты необходимо для растворения 50 г ртути? Сколько из них пойдет на окисление ртути? Можно ли для растворения ртути взять разбавленную серную кислоту?

869. Одинаковое ли количество серной кислоты потребуется для растворения 40 г никеля, если в одном случае взять концентрированную кислоту, а в другом — разбавленную? Какая масса серной кислоты пойдет на окисление никеля в каждом случае?

870. Олеум перевозят в железных цистернах. Можно ли заменить их свинцовыми? Почему олеум не растворяет железо?

871. По каким свойствам можно отличить сульфит натрия от тиосульфата натрия? Привести уравнения реакций.

Вопросы для самоконтроля

872. Указать вещества, содержание значительных количеств которых в воздухе несовместимо с присутствием озона: а) SO_2 ; б) HF; в) H_2S ; г) CO_2 ; д) N_2 .

873. Каково соотношение pH изомолярных растворов сульфида (pH_1), селенида (pH_2) и теллурида (pH_3) натрия: а) $\text{pH}_1 < \text{pH}_2 < \text{pH}_3$; б) $\text{pH}_1 = \text{pH}_2 = \text{pH}_3$; в) $\text{pH}_1 > \text{pH}_2 > \text{pH}_3$?

874. Какие из перечисленных сульфидов не осаждаются из водных растворов сероводородом: а) CuS;

б) CdS ; в) FeS ; г) Fe_2S_3 ; д) MnS ; е) HgS ; ж) PbS ; з) Cr_2S_3 ; и) CaS ?

Потому что при этом: 1) не достигается произведение растворимости сульфида; 2) протекает полный гидролиз образующегося сульфида; 3) сульфид-ион восстанавливает катион.

875. Какие из перечисленных соединений вступили в реакцию с тиосульфатом натрия: а) HCl ; б) NaCl ; в) NaI ; г) I_2 ; д) KMnO_4 , если при этом: 1) исходное вещество обесцветилось; 2) выпал осадок; 3) выделился газ?

876. Какова реакция среды в растворе сульфида аммония: а) кислая; б) нейтральная; в) щелочная?

Потому что: 1) гидролизуются и катион и анион соли; 2) анион гидролизуеться в большей степени; 3) константа диссоциации гидроксида аммония больше, чем константа диссоциации гидросульфид-иона.

877. С какими из перечисленных веществ взаимодействует концентрированная серная кислота: а) CO_2 ; б) HCl ; в) P ; г) BaCl_2 ; д) Ba(OH)_2 ; е) Hg ; ж) Pt ; з) HI ; и) NH_3 .

При этом серная кислота проявляет: 1) кислотные свойства; 2) окислительные свойства; 3) не проявляет ни тех, ни других свойств.

5. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ АЗОТА

878. Дать сравнительную характеристику атомов элементов подгруппы азота, указав: а) электронные конфигурации; б) валентные возможности; в) наиболее характерные степени окисленности.

879. Описать электронное строение NH_3 , NH_4^+ , N_2O , HN_3 , HNO_3 . Какова степень окисленности азота в каждом из этих соединений?

880. Привести примеры соединений азота, в молекулах которых имеются связи, образованные по донорно-акцепторному механизму.

881. Описать электронное строение молекулы N_2 с позиций методов ВС и МО.

882. Привести примеры реакций, в которых азот играет роль окислителя, и пример реакции, в которой он является восстановителем.

883. Растворимость NH_4Cl и NaNO_2 при 20°C составляет соответственно 37,2 и 82,9 г в 100 г воды. Сколько граммов насыщенных растворов этих солей

нужно слить для получения при нагревании 24 л азота (20°C, нормальное атмосферное давление)?

884. Какие соединения азота получают путем непосредственного связывания (фиксации) атмосферного азота? Привести реакции их получения и указать условия проведения реакций.

885. Сколько тонн цианамиды кальция можно получить из 3600 м³ азота (20°C, нормальное атмосферное давление) при взаимодействии его с карбидом кальция, если потери азота составляют 40%?

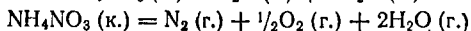
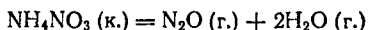
886. Привести примеры характерных для аммиака реакций присоединения, замещения водорода и окисления.

887. Какой объем аммиака (условия нормальные) можно получить, подействовав двумя литрами 0,5 н. раствора щелочи на соль аммония?

888. Можно ли в качестве осушителей газообразного аммиака применять H₂SO₄ или P₂O₅? Ответ мотивировать.

889. Написать уравнения реакций термического разложения следующих солей: (NH₄)₂CO₃, NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, NH₄Cl, (NH₄)₂HPO₄, (NH₄)₂PO₄, (NH₄)₂Cr₂O₇, NH₄NQ₂.

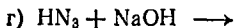
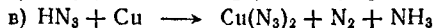
890. Нитрат аммония может разлагаться двумя путями:



Какая из приведенных реакций наиболее вероятна и какая более экзотермична при 25°C? Ответ подтвердить расчетом ΔG_{298}° и ΔH_{298}° . Как изменится вероятность протекания этих реакций при повышении температур?

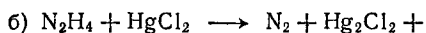
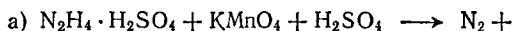
891. Какими свойствами обладает азидоводород (азотистоводородная кислота) и его соли? Можно ли получить HN₃ непосредственным взаимодействием азота и водорода? Ответ мотивировать.

892. Закончить уравнения реакций и указать функцию HN₃ (кислотную, окислительную, восстановительную) в каждой из них:



893. Вычислить pH 0,1 н. раствора NaN_3 и степень гидролиза соли.

894. Закончить уравнения реакций:



Какова функция гидразина в этих реакциях?

895. Охарактеризовать окислительно-восстановительные свойства гидроксилamina и его солей, привести примеры соответствующих реакций.

896. Указать способы получения оксидов азота. Почему прямым синтезом из N_2 и O_2 может быть получен только оксид азота(II)? Почему заметный выход NO при взаимодействии N_2 и O_2 наблюдается лишь при высоких температурах?

897. Описать электронное строение молекулы NO по методу MO.

898. Описать химические свойства N_2O и NO. К какому классу оксидов относятся эти соединения?

899. Что представляет собой бурый газ, выделяющийся при действии концентрированной азотной кислоты на металлы? Из каких молекул он состоит? Почему его окраска усиливается при повышении температуры и ослабляется при ее понижении? Будет ли этот газ подчиняться закону Бойля — Мариотта, если подвергать его сжатию при постоянной температуре? Составить уравнения реакций, происходящих при растворении этого газа в воде и в растворе щелочи.

900. Почему молекула NO_2 легко димеризуется, а для SO_2 подобный процесс не характерен?

901. Какова реакция среды в растворах NaNO_3 , NH_4NO_3 , NaNO_2 , NH_4NO_2 ? Какие из перечисленных солей взаимодействуют в подкисленном серной кислотой растворе: а) с иодидом калия; б) с перманганатом калия? Написать уравнения протекающих реакций.

902. Написать уравнения взаимодействия азотной кислоты с цинком, ртутью, магнием, медью, серой, углем, иодом. От чего зависит состав продуктов восстановления азотной кислоты?

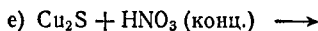
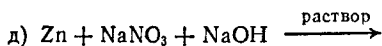
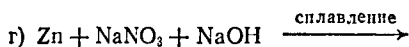
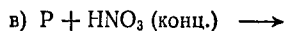
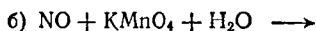
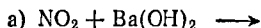
903. Написать уравнение реакции диспропорционирования HNO_2 .

904. Указать химические реакции, в результате которых из природных веществ получают в настоящее время азотную кислоту.

905. Почему при получении азотной кислоты из селитры необходимо брать концентрированную серную кислоту, а селитру — в виде твердого вещества? Почему реакционную смесь нельзя сильно нагревать?

906. Какова термическая устойчивость нитратов и нитритов? Что происходит при нагревании следующих солей: NaNO_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$, NH_4NO_2 , NaNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , NH_4NO_3 ? Написать уравнения протекающих реакций.

907. Закончить уравнения реакций:



908. Что называют царской водкой? Какими свойствами она обладает? Написать уравнение реакции взаимодействия царской водки с золотом.

909. Требуется растворить некоторое количество меди в азотной кислоте. В каком случае расход азотной кислоты будет меньше — при применении 90% или 35%-ного (по массе) раствора HNO_3 ?

910. Как получить NH_4NO_3 , воспользовавшись в качестве исходных веществ атмосферным азотом и водой?

911. Как получают фосфор в промышленности? Написать уравнения соответствующих реакций.

912. Указать аллотропные модификации фосфора и различия в их свойствах. Сохраняются ли эти различия после перехода фосфора в газообразное состояние? Как доказать, что красный и белый фосфор представляют собой аллотропные модификации одного и того же элемента?

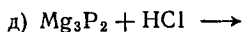
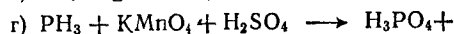
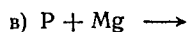
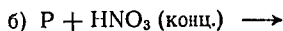
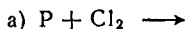
913. При 800°C плотность паров фосфора по отношению к воздуху составляет 4,27, а при 1500°C она уменьшается в два раза. Из скольких атомов состоит молекула фосфора при указанных температурах?

914. Какое количество теплоты выделяется при превращении 1 т белого фосфора в красный, если теплота перехода составляет 16,73 кДж на 1 моль атомов?

915. Указать названия и формулы аммонийных солей ортофосфорной кислоты. Почему аммиак может быть получен из них непосредственным нагреванием, тогда как для получения аммиака из хлорида аммония последний необходимо предварительно смешать с гашеной известью или со щелочью?

916. Какие соединения образует фосфор с водородом? Указать способы их получения. Сравнить их свойства со свойствами аналогичных соединений азота.

917. Закончить уравнения реакций:

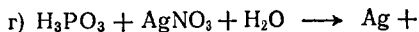
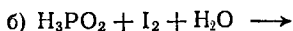
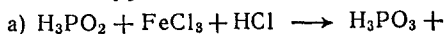


918. Охарактеризовать отношение оксида фосфора (III) к воде: а) на холоду; б) при нагревании.

919. Как получить ортофосфорную кислоту, исходя: а) из свободного фосфора; б) из ортофосфата кальция? Какая масса ортофосфата кальция потребуется для получения 250 г H_3PO_4 ?

920. Почему ортофосфат серебра нельзя осадить в сильноокислой или в сильнощелочной средах?

921. Закончить уравнения реакций:



922. Указать способ получения арсина и стибина. Как получают мышьяковое и сурьмяное зеркала?

923. Какое соединение мышьяка получится при действии разбавленной серной кислоты и цинка на As_2O_3 ? Составить уравнение реакции.

924. Сравнить физические и химические свойства водородных соединений элементов подгруппы азота, указав как изменяются: а) температуры кипения и плавления; б) термическая устойчивость; в) окислительно-восстановительные свойства; г) кислотно-основные свойства. Назвать причины, вызывающие эти изменения.

925. Как изменяются кислотно-основные свойства в ряду гидроксидов мышьяка(III), сурьмы(III), вис-

мута (III)? Как отделить друг от друга малорастворимые $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$?

926. Почему раствор SbCl_3 мутнеет при разбавлении водой? Как сделать его снова прозрачным, не фильтруя? Составить в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения происходящих реакций.

927. Какие вещества образуются при действии концентрированной HNO_3 на As_2O_3 ? Составить уравнение реакции.

928. Какие вещества называют тиокислотами? Выразить ионно-молекулярными уравнениями реакции получения аммонийных солей тиомышьяковистой и тиосульфурной кислот.

929. Смесь сульфидов As_2S_3 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 обработана раствором сульфида натрия. Какой сульфид остался нерастворенным? Написать уравнения реакций растворения сульфидов.

930. Написать уравнения последовательных реакций, с помощью которых можно получить: а) теоантимонит натрия из SbCl_3 ; б) теоарсенат из Na_3AsO_4 .

931. Висмут легко растворяется в разбавленной азотной кислоте, но не растворяется в соляной и в разбавленной серной кислоте. Какой вывод можно из этого сделать относительно положения висмута в ряду напряжений?

932. Как получить висмутат натрия? Какими свойствами обладает это соединение? Написать уравнение реакции взаимодействия висмутата натрия с нитратом марганца (II) в азотнокислой среде.

933. Закончить уравнения реакций:

- а) $\text{SbCl}_3 + \text{HCl} + \text{Zn} \rightarrow$
- б) $\text{AsH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 +$
- в) $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) \rightarrow$
- г) $\text{As}_2\text{S}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow$
- д) $\text{Sb}_2\text{S}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2 \rightarrow$
- е) $\text{BiCl}_3 + \text{K}_2\text{SnO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{Bi} +$
- ж) $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KBiO}_3 +$
- з) $\text{NaBiO}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 +$

Вопросы для самоконтроля

934. Какие из перечисленных молекул парамагнитны: а) NO ; б) NO_2 ; в) N_2O_3 ; г) N_2O_4 ; д) N_2O_5 ; е) N_2O ?

935. Какие из перечисленных соединений могут присоединять хлор: а) NO_2 ; б) NH_3 ; в) NO ; г) NH_2OH ?

Потому что: 1) хлор — окислитель; 2) у азота есть неподеленная пара электронов; 3) молекула пара-

магнитна, а азот четырехвалентен; 4) молекула парамагнитна, а ковалентность азота меньше четырех; 5) молекула диамагнитна, а ковалентность азота меньше четырех.

936. Какие из перечисленных соединений способны к реакции димеризации: а) NO_2 ; б) NOCl ; в) N_2H_4 ; г) N_2O ?

Потому что: 1) степень окисленности азота в этом соединении не максимальная; 2) азот имеет неподеленную пару электронов; 3) молекула парамагнитна.

937. Для каких из перечисленных веществ характерны реакции внутримолекулярного окисления-восстановления: а) KNO_2 ; б) KNO_3 ; в) $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_7$; г) $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$?

Потому что: 1) в данном веществе азот проявляет окислительно-восстановительную двойственность; 2) при разложении выделяются газообразные продукты; 3) в молекуле кроме атома азота-окислителя присутствует атом-восстановитель; 4) в молекуле кроме атома азота-восстановителя присутствует атом-окислитель.

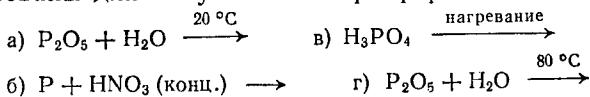
938. Какова реакция среды в растворе хлорида гидроксиланина: а) кислая; б) нейтральная; в) щелочная?

Потому что: 1) в состав молекулы входит группа $-\text{OH}$; 2) протекает реакция гидролиза соли; 3) азот в этом соединении четырехвалентен и не присоединяет ион водорода.

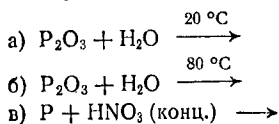
939. С какими из перечисленных веществ реагирует концентрированная азотная кислота: а) P_2O_5 ; б) HCl ; в) Cl_2 ; г) I_2 ; д) CaO ; е) Cu ; ж) Al ; з) CO_2 ; и) HPO_3 ?

При этом азотная кислота проявляет: 1) кислотные свойства; 2) окислительные свойства; 3) не проявляет ни тех, ни других свойств.

940. Какие из перечисленных реакций могут быть использованы для получения метафосфорной кислоты:



941. Какие из перечисленных реакций могут быть использованы для получения фосфористой кислоты:



942. Какое соотношение pH растворов солей $SbCl_3(pH_1)$ и $BiCl_3(pH_2)$ равной молярной концентрации справедливо: а) $pH_1 < pH_2$; б) $pH_1 = pH_2$; в) $pH_1 > pH_2$?

Потому что: 1) степень гидролиза зависит от концентрации раствора; 2) соль, образованная более слабым основанием, гидролизуеться в большей степени.

6. УГЛЕРОД И КРЕМНИЙ

943. Охарактеризовать аллотропные модификации углерода и указать причину различия их свойств.

944. Какие типы гибридизации АО характерны для углерода? Описать с позиций метода ВС строение молекул CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 и C_2H_2 .

945. Охарактеризовать физические и химические свойства диоксида углерода и области его практического применения. Написать уравнения реакций взаимодействия CO_2 с раствором щелочи при недостатке и при избытке CO_2 .

946. Какие равновесия устанавливаются в водном растворе CO_2 ? Как влияет повышение температуры раствора на смещение этих равновесий? Можно ли приготовить 1 н. раствор угольной кислоты?

947. Можно ли получить нейтральный раствор, прибавив к раствору угольной кислоты строго эквивалентное количество щелочи? Ответ мотивировать.

948. Почему при получении диоксида углерода из мрамора на последний действуют соляной кислотой, а не серной? Какой объем CO_2 (условия нормальные) можно получить из 1 кг мрамора, содержащего 96% (масс.) $CaCO_3$?

949. Написать в молекулярной и в ионно-молекулярной форме уравнения гидролиза Na_2CO_3 , $KHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$. Указать реакцию среды.

950. Вычислить pH 0,01 М раствора карбоната калия.

951. Для получения соды раствор $NaOH$ разделили на две равные порции, одну из них насытили CO_2 , после чего смешали с другой порцией. Какое вещество образовалось после насыщения первой порции? Какая реакция произошла при смешении первой порции со второй? Написать уравнения реакций.

952. Как химическим путем можно освободить CO_2 от примеси SO_2 ?

953. Как получают соду по аммиачному способу? Имеет ли значение порядок насыщения раствора (какого?) диоксидом углерода и аммиаком? Можно ли аналогичным способом получить поташ? Ответ обосновать.

954. Какой объем CO_2 (условия нормальные) можно получить из 210 г NaHCO_3 : а) прокаливанием; б) действием кислот?

955. Описать свойства оксида углерода (II), указав: а) электронное строение молекулы с позиций методов ВС и МО; б) отношение к воде и к водным растворам кислот и щелочей; в) окислительно-восстановительные свойства.

956. В каких случаях при горении угля образуется СО? Почему опасность появления угара при закрывании печи уменьшается по мере уменьшения накала углей? Для мотивировки ответа воспользоваться данными табл. 5 приложения.

957. Исходя из ΔH° образования CO_2 , СО и водяного пара, доказать, что процесс получения генераторного газа экзотермичен, а процесс получения водяного газа эндотермичен.

958. Карбид кальция получают по схеме $\text{CaO} + \text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$. Вычислить массу СаО, необходимую для получения 6,4 т CaC_2 . Какой объем СО при этом образуется (условия нормальные)?

959. Указать состав и свойства синильной кислоты. Почему соли этой кислоты необходимо хранить в плотно закрытых сосудах? Ответ пояснить уравнениями реакций.

960. Дать краткую характеристику кремния, указав: а) электронное строение атома и его валентные возможности; б) химические свойства свободного кремния.

961. Охарактеризовать физические и химические свойства диоксида кремния, его отношение к воде, кислотам и щелочам.

962. В каком направлении и почему будет происходить смещение равновесий: а) при насыщении диоксидом углерода водного раствора силиката натрия; б) при прокаливании смеси Na_2CO_3 и SiO_2 ?

963. Какую кислоту нельзя хранить ни в обычной стеклянной посуде, ни в посуде из кварцевого стекла? Почему?

964. Написать уравнения реакций гидролиза галогенидов кремния. В чем особенность гидролиза SiF_4 ? Мо-

жет ли по этой схеме протекать гидролиз CCl_4 ? Ответ мотивировать.

965. Написать уравнение гидролиза Na_2SiO_3 . Как изменится степень гидролиза Na_2SiO_3 при добавлении к раствору хлорида аммония?

Вопросы для самоконтроля

966. Каким типом гибридизации АО углерода можно описать строение молекулы CO_2 : а) sp ; б) sp^2 ; в) sp^3 ; г) гибридизации не происходит?

Потому что: 1) ковалентность углерода в этом соединении равна четырем; 2) молекула неполярна; 3) кратность связи углерод—кислород больше единицы.

967. Какие из перечисленных газов при пропускании их через раствор щелочи вступают с ней в реакцию: а) CO ; б) CO_2 ; в) HCN ; г) CF_4 ?

7. МЕТАЛЛЫ ПЕРВОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

968. Как изменяются радиусы и потенциалы ионизации атомов щелочных металлов с ростом порядкового номера элементов? Дать объяснение наблюдающимся закономерностям на основе электронного строения атомов.

969. Чем объяснить различную последовательность расположения щелочных металлов в ряду напряжений и в периодической системе?

970. Как и почему изменяются основные свойства в ряду $\text{LiOH} - \text{CsOH}$?

971. Чем объясняются различия в свойствах элементов главной и побочной подгрупп I группы?

972. Почему радиус иона Cu^+ меньше радиуса иона K^+ ? Какой из этих ионов обладает большей поляризующей способностью?

973. Чем отличается электролитический способ получения щелочных металлов от электролитического способа получения едких щелочей? Какие электрохимические процессы происходят в том и в другом случае?

974. Как путем электролиза растворов хлорида калия получить гидроксид, гипохлорит и хлорат калия? Написать уравнения происходящих реакций.

975. Продажный гидроксид натрия часто содержит значительную примесь соды. Как это обнаружить? Как

освободить раствор NaOH от примеси соды? Составить уравнения соответствующих реакций

976. При взаимодействии 10 г амальгамы натрия с водой получен раствор щелочи. Для нейтрализации этого раствора потребовалось 50 мл 0,5 н. раствора кислоты. Определить процентное содержание натрия (по массе) в амальгаме.

977. Из навески смеси KCl и NaCl общей массой 0,1225 г получили осадок AgCl массой 0,2850 г. Вычислить процентное содержание (по массе) KCl и NaCl в смеси.

978. Написать уравнения реакций получения из карбоната натрия: а) силиката натрия; б) ацетата натрия; в) нитрата натрия; г) гидросульфата натрия, д) сульфита натрия.

979. При разложении KClO_3 получили 3,36 л кислорода (условия нормальные). Какое количество теплоты при этом выделилось?

980. Какой объем водорода, измеренного при 25°C и давлении 755 мм рт. ст. (100,7 кПа), выделится при взаимодействии с водой 1 г сплава, состоящего из 30% (масс.) калия и 70% (масс.) натрия?

981. Вычислить количество теплоты, которое выделится при 25°C при взаимодействии 8 г гидрида натрия с водой. Стандартные энтальпии образования NaH и NaOH принять соответственно равными $-56,4$ и $-425,6$ кДж/моль.

928. Закончить уравнения реакций:



983. Назвать важнейшие сплавы меди, указав их примерный состав.

984. Написать уравнения реакций взаимодействия меди с разбавленной (1:2) и концентрированной азотной кислотой. Почему медь не растворяется в соляной кислоте?

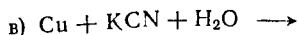
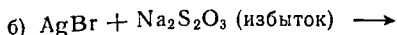
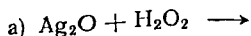
985. Как взаимодействуют соли меди с растворами щелочей и гидроксида аммония?

986. Какие процессы происходят при электролизе растворов сульфата меди: а) с медными; б) с платиновыми электродами?

987. В чем заключается процесс рафинирования меди? Что происходит при этом с содержащимися в черновой меди примесями более активных (Zn, Ni) и менее активных (As, Hg) металлов?

988. Написать уравнения реакций растворения гидроксида меди в кислоте и в растворе аммиака.

989. Закончить уравнения реакций:

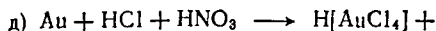
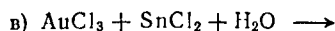
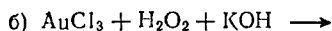
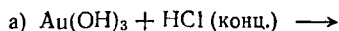


990. Почему аммиакат серебра неустойчив в кислых средах?

991. Чем объяснить, что при действии хлорида натрия на раствор соли $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ не получается осадка хлорида серебра, тогда как сульфид натрия с тем же раствором дает осадок Ag_2S ?

992. Объяснить, почему AgCl , AgBr и AgI хорошо растворяются в растворе KCN , а в растворе аммиака растворимы только AgCl и AgBr .

993. Закончить уравнения реакций:



994. В каком из соединений — KCl или AgCl — химическая связь имеет более ковалентный характер? Чем это можно объяснить?

995. Кусочек серебряной монеты массой 0,300 г растворили в азотной кислоте, и осадили из полученного раствора серебро в виде AgCl . Масса осадка после промывания и высушивания оказалась равной 0,199 г. Сколько процентов серебра (по массе) содержалось в монете?

996. Из навески латуни массой 1,6645 г при анализе получено 1,3466 г $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ и 0,0840 г SnO_2 . Вычислить массовую долю меди, олова и цинка в анализируемой пробе.

Вопросы для самоконтроля

997. Какие из перечисленных соединений взаимодействуют с раствором аммиака: а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; б) AgCl ; в) AgI ?

998. Какова реакция среды в растворе карбоната калия: а) кислая; б) нейтральная; в) щелочная?

999. С какими из перечисленных веществ взаимодействует концентрированная HNO_3 : а) NaOH ; б) CuO ; в) Ag ; г) KCl ?

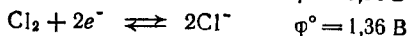
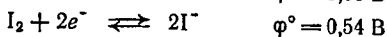
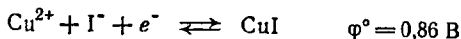
При этом азотная кислота проявляет: 1) кислотные свойства; 2) окислительные свойства.

1000. Каково соотношение pH изомолярных растворов NaHSO_3 (pH_1) и Na_2SO_3 (pH_2): а) $\text{pH}_1 > \text{pH}_2$; б) $\text{pH}_1 = \text{pH}_2$; в) $\text{pH}_1 < \text{pH}_2$?

1001. Добавление каких из указанных веществ усилит гидролиз карбоната натрия: а) NaOH ; б) ZnCl_2 ; в) H_2O ; г) K_2S ?

1002. При электролизе водного раствора NaOH на аноде выделилось 2,8 л кислорода (условия нормальные). Сколько водорода выделится на катоде: а) 2,8 л; б) 5,6 л; в) 11,2 л; г) 22,4 л?

1003. Каковы продукты взаимодействия иодида калия и хлорида меди (II), если



а) CuI_2 и Cl_2 ; б) CuI_2 и KCl ; в) CuI и Cl_2 ; г) CuI и I_2 ; д) реакция невозможна.

8. МЕТАЛЛЫ ВТОРОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

1004. Рассмотреть особенности строения атомов элементов II группы. Как изменяется первый потенциал ионизации с ростом порядкового номера элементов в главной и побочной подгруппах?

1005. Почему первый потенциал ионизации атома бериллия (9,32 В) выше, чем у атома лития (5,39 В), а второй потенциал ионизации (18,21 В) ниже, чем у атома лития (75,64 В)?

1006. Как и почему изменяются основные свойства гидроксидов металлов главной подгруппы II группы в ряду $\text{Be}(\text{OH})_2 - \text{Ba}(\text{OH})_2$?

1007. В чем проявляется сходство химических свойств бериллия и алюминия? Чем объясняется это сходство?

1008. Описать электронное строение и геометрическую структуру молекулы BeCl_2 . В каком состоянии гибридизации находится атом бериллия в молекуле BeCl_2 ? Как изменится тип гибридизации при переходе BeCl_2 в твердое состояние?

1009. Написать формулы тетрагидроксобериллата калия и тетрафторобериллата натрия. Как можно получить эти соединения?

1010. Устойчив ли кальций в атмосфере кислорода, фтора, азота, диоксида углерода, паров воды? Ответ обосновать расчетом изменения энергии Гиббса в соответствующих процессах.

1011. Можно ли получить кальций восстановлением его оксида алюминием? Ответ обосновать расчетом энергии Гиббса реакции.

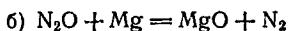
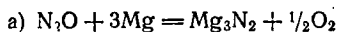
1012. Написать уравнения реакций взаимодействия гидрида кальция: а) с кислородом; б) с водой.

1013. Вычислить ΔG_{193}° реакции горения магния в диоксиде углерода. Возможно ли самопроизвольное протекание этой реакции?

1014. Какие продукты образуются при горении магния на воздухе? Написать уравнения реакций их взаимодействия с водой.

1015. Пользуясь данными табл. 5 приложения, рассчитать, сколько теплоты выделяется при гашении 1 кг извести.

1016. Протекание какой из двух возможных реакций



более вероятно при взаимодействии магния с N_2O ? Ответ обосновать расчетом.

1017. При прокаливании 30 г кристаллогидрата сульфата кальция выделяется 6,28 г воды. Какова формула кристаллогидрата?

1018. При растворении в кислоте 5,00 г CaO , содержащего примесь CaCO_3 , выделилось 140 мл газа, измеренного при нормальных условиях. Сколько процентов CaCO_3 (по массе) содержалось в исходной навеске?

1019. Закончить уравнения реакций:

- а) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow$ г) $\text{Mg} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) \longrightarrow$
б) $\text{Be} + \text{NaOH} \longrightarrow$ д) $\text{BaO}_2 + \text{FдSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$
е) $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$

1020. Привести уравнения реакций, свидетельствующих об амфотерности гидроксидов бериллия и цинка.

1021. Сравнить отношение цинка, кадмия и ртути к разбавленным и концентрированным кислотам: а) соляной; б) серной; в) азотной. Написать уравнения соответствующих реакций.

1022. Что происходит при действии на гидроксиды цинка и кадмия растворов: а) щелочи; б) аммиака?

1023. При прокаливании 1,56 г смеси карбоната цинка с оксидом цинка получили 1,34 г оксида цинка. Вычислить состав исходной смеси (в процентах по массе).

1024. Найти количество теплоты, которое будет поглощено при восстановлении 1 кг оксида цинка графитом. Зависимостью энтальпии реакции от температуры пренебречь.

1025. Кусочек латуни растворили в азотной кислоте. Раствор разделили на две части: к одной части прибавили избыток аммиака, а к другой — избыток щелочи. В растворе или в осадке и в виде каких соединений находятся цинк и медь в обоих случаях?

1026. Металлическая ртуть часто содержит примеси «неблагородных» металлов — цинка, олова, свинца. Для их удаления ртуть обрабатывают раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. На чем основан такой способ очистки ртути?

1027. Чем объяснить малую диссоциацию хлорида ртути(II) в растворе?

1028. Закончить уравнения реакций:

- а) $\text{Zn} + \text{NaOH} \longrightarrow$ г) $\text{Hg} (\text{избыток}) + \text{HNO}_3 \longrightarrow$
б) $\text{Zn} + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NH}_3 +$ д) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow$
в) $\text{Hg} + \text{HNO}_3 (\text{избыток}) \longrightarrow$ е) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI} (\text{избыток}) \longrightarrow$

1029. Присутствие каких солей в природной воде обуславливает ее жесткость? Какие химические реакции происходят при добавлении к жесткой воде: а) Na_2CO_3 ; б) NaOH ; в) $\text{Ca}(\text{OH})_2$? Рассмотреть случаи постоянной и временной жесткости.

1030. Сколько граммов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ необходимо прибавить к 1000 л воды, чтобы удалить временную жесткость, равную 2,86 мэкв/л?

1031. Вычислить временную жесткость воды, зная, что на реакцию с гидрокарбонатом, содержащимся в 100 мл этой воды, потребовалось 5 мл 0,1 н. раствора HCl.

1032. Чему равна временная жесткость воды, в 1 л которой содержится 0,146 г гидрокарбоната магния?

1033. Жесткость воды, содержащей только гидрокарбонат кальция, равна 1,785 мэкв/л. Определить массу гидрокарбоната в 1 л воды.

1034. Сколько карбоната натрия надо добавить к 5 л воды, чтобы устранить общую жесткость, равную 4,60 мэкв/л?

1035. В 1 л воды содержится 38 мг ионов Mg^{2+} и 108 мг ионов Ca^{2+} . Вычислить общую жесткость воды.

1036. При кипячении 250 мл воды, содержащей гидрокарбонат кальция, выпал осадок массой 3,5 мг. Чему равна жесткость воды?

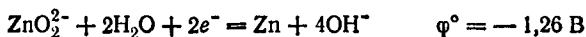
1037. В чем заключается ионообменный способ устранения жесткости воды?

Вопросы для самоконтроля

1038. С какими из перечисленных веществ будет взаимодействовать соляная кислота: а) Zn; б) Hg; в) HgS; г) $Cd(OH)_2$; д) $Zn(NO_3)_2$; е) $Zn(OH)_2$?

1029. С какими из перечисленных соединений взаимодействует $Zn(OH)_2$: а) NaCl; б) H_2SO_4 ; в) NH_4OH ; г) KOH; д) $Fe(OH)_3$?

1040. В каких растворах восстановительные свойства цинка выражены более сильно, если



а) в кислых; б) в щелочных?

1041. Значения стандартных электродных потенциалов систем Zn/Zn^{2+} и Cd/Cd^{2+} соответственно равны $-0,76 \text{ В}$ и $-0,40 \text{ В}$. Какая реакция протекает самопроизвольно в кадмиево-цинковом гальваническом элементе а) $Zn + Cd^{2+} = Cd + Zn^{2+}$; б) $Cd + Zn^{2+} = Zn + Cd^{2+}$?

1042. В гальваническом элементе самопроизвольно протекает реакция $Fe + Cd^{2+} \rightarrow Cd + Fe^{2+}$. Какой из электродов служит анодом; а) железный; б) кадмиевый?

1043. Исходя из положения Mg и Be в периодической системе, указать, какое соотношение констант гидролиза солей $MgCl_2$ и $BeCl_2$ справедливо: а) $K_{MgCl_2} > K_{BeCl_2}$; б) $K_{MgCl_2} = K_{BeCl_2}$; в) $K_{MgCl_2} < K_{BeCl_2}$.

9. ЭЛЕМЕНТЫ ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

1044. Рассмотреть особенности строения атомов элементов главной подгруппы третьей группы. Какие валентные состояния характерны для этих элементов? Как изменяются их свойства с увеличением порядкового номера элемента?

1045. В чем проявляется сходство химических свойств бора и кремния? Чем объясняется это сходство?

1046. Описать электронное строение диборана. Одинаковы ли свойства всех атомов водорода, входящих в состав молекулы B_2H_6 ? Ответ мотивировать.

1047. Какие изменения претерпевает ортоборная кислота при нагревании? Написать уравнения соответствующих реакций.

1048. Написать формулы метабората, тетрабората и бората натрия.

1049. Почему алюминий вытесняет водород из воды только при добавлении щелочи? Написать уравнения соответствующих реакций.

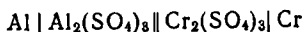
1050. Написать уравнения реакций взаимодействия сульфата алюминия с растворами: а) $(NH_4)_2S$; б) Na_2CO_3 ; в) KOH (в избытке).

1051. Какая масса нитрида алюминия необходима для получения 3 л аммиака (условия нормальные)?

1052. Чем различается действие избытка водных растворов NH_3 и $NaOH$ на раствор $AlCl_3$? Написать уравнения соответствующих реакций.

1053. Пользуясь данными табл. 5 приложения, установить, возможно ли самопроизвольное протекание реакции $4Al + 3CO_2 = 2Al_2O_3 + 3C$.

1054. При работе гальванического элемента

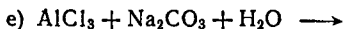
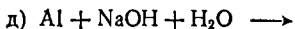
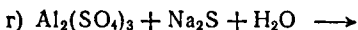
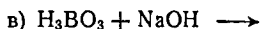
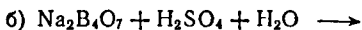
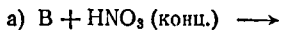


восстановилось до свободного металла 31,2 г хрома. Определить, насколько уменьшилась масса алюминиевого электрода.

1055. Сравнить массы гидроксида кальция и металлического алюминия, необходимые для получения 50 л водорода.

1056. Как из алюмоаммониевых квасцов получить: а) гидроксид алюминия; б) сульфат бария; в) алюминат калия? Написать уравнения соответствующих реакций.

1057. Закончить уравнения реакций:



1058. Какие степени окисленности характерны для элементов подгруппы галлия? В какой степени окисленности более устойчивы соединения галлия и индия и в какой — соединения таллия?

1059. Чем объяснить склонность молекул галогенидов алюминия к димеризации?

1060. Вычислить растворимость Tl_2CrO_4 , если значение ПР этой соли при $20^\circ C$ равно $9,8 \cdot 10^{-13}$.

1061. Чем объясняется сходство химических свойств лантаноидов?

1062. Что такое лантаноидное сжатие? Как оно сказывается на свойствах *d*-элементов 6 периода?

Вопросы для самоконтроля

1063. Может ли произойти реакция между BF_3 и NH_3 : а) может; б) не может?

Потому что: 1) в молекуле NH_3 внешний электронный слой атома азота полностью заполнен электронами; 2) между молекулами NH_3 и BF_3 возможно образование связи по донорно-акцепторному механизму.

1064. С какими из приведенных ниже соединений будет взаимодействовать KOH : а) H_3BO_3 ; б) $Na_2B_4O_7$; в) Al_2O_3 ; г) $AlCl_3$; д) $Ga(OH)_3$?

1065. Добавление каких веществ усилит гидролиз $AlCl_3$: а) H_2SO_4 ; б) $ZnCl_2$; в) $(NH_4)_2S$; г) Zn ?

1066. Какие продукты образуются при взаимодействии $AlCl_3$ и Na_2CO_3 в водном растворе: а) $Al(OH)_3$ и CO_2 ; б) $Al_2(CO_3)_3$ и $NaCl$?

1067. С какими из перечисленных ниже веществ будет взаимодействовать концентрированная HNO_3 : а) В; б) Al ; в) $\text{Al}(\text{OH})_3$; г) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$?

10. МЕТАЛЛЫ ЧЕТВЕРТОЙ, ПЯТОЙ, ШЕСТОЙ И СЕДЬМОЙ ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

1068. Охарактеризовать отношение свинца к воздуху, воде, кислотам. Почему свинец не растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах, хотя и расположен в ряду напряжений до водорода?

1069. Назвать оксиды германия, олова и свинца. Как изменяются кислотно-основные свойства гидроксидов в рядах $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{—Pb}(\text{OH})_2$ и $\text{Ge}(\text{OH})_4\text{—Pb}(\text{OH})_4$?

1070. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства соединений в рядах $\text{Ge}(\text{II})\text{—Pb}(\text{II})$ и $\text{Ge}(\text{IV})\text{—Pb}(\text{IV})$?

1071. Сплав свинца с оловом нагревали с концентрированной HNO_3 до прекращения реакции. Нерастворившийся осадок был отфильтрован, высушен и прокален. Каков состав остатка? Что находится в растворе?

1072. Почему оксиды свинца Pb_2O_3 и Pb_3O_4 называют смешанными? Указать степени окисленности свинца в этих соединениях.

1073. Почему при приготовлении раствора SnCl_2 воду подкисляют соляной кислотой?

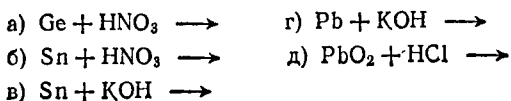
1074. Как, исходя из металлического олова, получить тиостаннат натрия?

1075. Пользуясь данными табл. 5 приложения, на основании рассмотрения процесса $2\text{MO} + \text{O}_2 = 2\text{MO}_2$ сделать вывод о сравнительной устойчивости различных состояний окисленности олова и свинца.

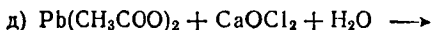
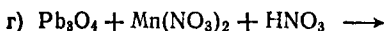
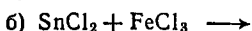
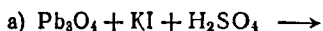
1076. Как получить α - и β -оловянные кислоты? Чем различаются их свойства?

1077. Написать формулы тетрагидроксостанната(II); гексагидроксостанната(IV); гексагидроксоплюмбата(IV); гексагидроксоплюмбата(II) и тиостанната натрия. Как получить эти соединения?

1078. Закончить уравнения реакций:



1079. Закончить уравнения реакций!



1080. Написать уравнения реакций, протекающих на электродах свинцового аккумулятора при его заряде и разряде.

1081. Сравнить свойства элементов подгруппы ванадия со свойствами элементов: а) главной подгруппы V группы; б) подгруппы титана; в) подгруппы хрома.

1082. Чем объясняется близость атомных радиусов ниобия и тантала, молибдена и вольфрама, технеция и рения?

1083. Обосновать размещение хрома, молибдена и вольфрама в VI группе периодической системы. В чем проявляется сходство этих элементов с элементами главной подгруппы?

1084. Охарактеризовать свойства хрома, указав: а) его положение в периодической системе и строение атома; б) отношение металлического хрома к воздуху, воде и кислотам; в) состав и характер оксидов и гидроксидов хрома.

1085. Для каких соединений хрома характерны окислительные свойства? Привести примеры реакций, в которых проявляются эти свойства.

1086. В какой среде — кислой или щелочной — наиболее выражены окислительные свойства хрома(VI)? восстановительные свойства хрома(III)? Чем это объясняется?

1087. Что происходит при добавлении раствора сульфида натрия к растворам: а) хлорида хрома(II); б) хлорида хрома(III)? Написать уравнения реакций.

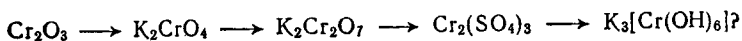
1088. Составить уравнения реакций взаимодействия в щелочной среде хлорида хрома(III); а) с бромом; б) с пероксидом водорода.

1089. Как приготовить хромокалиевые квасцы, если в качестве исходного вещества взять дихромат калия? Найти массу $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, необходимую для получения 1 кг квасцов.

1090. Почему при взаимодействии соли бария с растворами хромата и дихромата калия выпадают осадки одинакового состава?

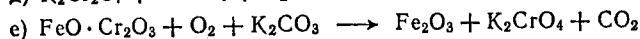
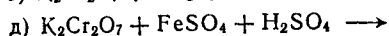
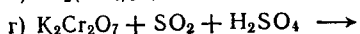
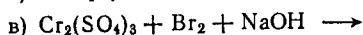
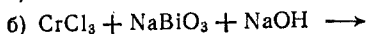
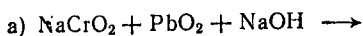
1091. Какова реакция водных растворов хромата и дихромата калия? Ответ обосновать.

1092. Как осуществить превращения:



1093. Какой объем хлора (условия нормальные) выделится при взаимодействии одного моля дихромата натрия с избытком соляной кислоты?

1094. Закончить уравнения реакций:



1095. Указать различия в строении атомов элементов подгруппы марганца и галогенов. В какой степени окисленности эти элементы проявляют наибольшее сходство в свойствах?

1096. Какая масса перманганата калия потребуется для окисления 7,60 г FeSO_4 в нейтральном и в кислом растворах?

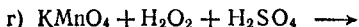
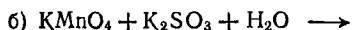
1097. Написать уравнения реакций, в которых соединения марганца проявляют свойства: а) окислительные; б) восстановительные; в) окислительные и восстановительные одновременно.

1098. Как получить соединения марганца(VI) из соединений с более высокой и с более низкой степенью окисленности?

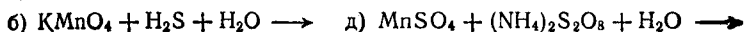
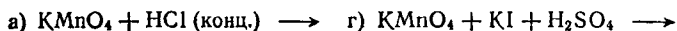
1099. Написать уравнение реакции термического разложения перманганата калия. К какому типу окислительно-восстановительных превращений относится эта реакция?

1100. Можно ли приготовить раствор, который содержал бы одновременно Sn^{2+} и Hg^{2+} ; Sn^{2+} и Fe^{3+} ; SO_3^{2-} и MnO_4^- ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и SO_4^{2-} ? Указать, какие комбинации ионов невозможны и почему.

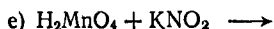
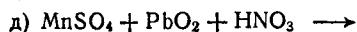
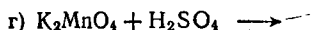
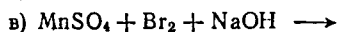
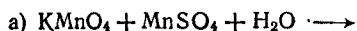
1101. Закончить уравнения реакций:



1102. Закончить уравнения реакций:



1103. Закончить уравнения реакций:



Вопросы для самоконтроля

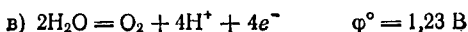
1104. Каково соотношение pH изомолярных растворов $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ (pH_1) и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (pH_2): а) $\text{pH}_1 > \text{pH}_2$; б) $\text{pH}_1 = \text{pH}_2$; в) $\text{pH}_1 < \text{pH}_2$?

1105. Каково соотношение степеней гидролиза h для изомолярных растворов $\text{CrCl}_2(h_1)$ и $\text{CrCl}_3(h_2)$: а) $h_1 > h_2$; б) $h_1 = h_2$; в) $h_1 < h_2$?

1106. Как уменьшить степень гидролиза SnCl_2 : а) нагреть раствор; б) добавить кислоту; в) уменьшить pH раствора?

1107. Гидроксид свинца(II) может быть получен в результате взаимодействия: а) свободного металла с водой; б) оксида свинца(II) с водой; в) соли свинца(II) со щелочью?

1108. Какой из процессов протекает на оловянном аноде при электролизе водного раствора хлорида олова(II)?



11. БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ. МЕТАЛЛЫ ВОСЬМОЙ ГРУППЫ

1109. Можно ли назвать химическими соединениями гидраты благородных газов типа $Kr \cdot 6H_2O$? Ответ обосновать.

1110. Из скольких атомов состоит молекула аргона, если плотность его по воздуху равна 1,38?

1111. Вычислить процентное содержание (по массе) ксенона в соединении $Xe[PtF_6]$. Назвать это соединение.

1112. Какие степени окисленности характерны для металлов семейства железа?

1113. Охарактеризовать отношение железа, кобальта и никеля к кислотам.

1114. Написать уравнения реакций взаимодействия гидроксидов железа(III), кобальта(III) и никеля(III) с соляной и серной кислотами.

1115. Написать уравнения реакций взаимодействия раствора Na_2CO_3 с растворами $FeCl_3$ и $FeCl_2$.

1116. Как превратить: а) соль железа(III) в соль железа(II); б) соль железа(II) в соль железа(III)? Привести примеры реакций.

1117. Пользуясь данными табл. 5 приложения, установить, какие из перечисленных восстановителей могут восстановить Fe_2O_3 до свободного металла: а) Zn ; б) Ni ; в) H_2S .

1118. При выплавке железа из магнитного железняка одна из протекающих в доменной печи реакций выражается уравнением: $Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$. Пользуясь данными табл. 5 приложения, определить тепловой эффект реакции. В каком направлении сместится равновесие этой реакции при повышении температуры?

1119. По какой из приведенных реакций будет происходить растворение металлического железа в растворе соляной кислоты с $pH = 0$:



1120. Какие железоуглеродные сплавы называют сталями, какие — чугунами?

1121. Дать схему химических процессов, протекающих в различных частях доменной печи. Для чего при выплавке чугуна к руде добавляют карбонат кальция?

1122. Перечислить известные вам способы переработки чугуна в сталь. Какие химические процессы протекают при этом?

1123. Можно ли получить сульфид железа(III) взаимодействием: а) растворов FeCl_3 и H_2S ; б) растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$? Ответ обосновать.

1124. В водном растворе сульфат железа(II) окисляется растворенным в воде кислородом с образованием основной соли. Написать уравнение протекающей при этом реакции.

1125. Как влияет на коррозию железа его контакт с другими металлами? Какой металл будет разрушаться первым на поврежденной поверхности луженого, оцинкованного и никелированного железа?

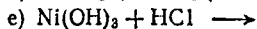
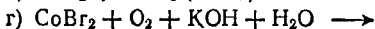
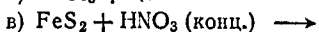
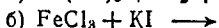
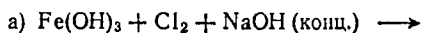
1126. Какие соединения называются ферритами и ферратами? Привести примеры.

1127. Железо, содержавшееся в 10 мл анализируемого раствора FeSO_4 , окислено до железа(III) и осаждено в виде гидроксида. Масса прокаленного осадка оказалась равной 0,4132 г. Вычислить молярную концентрацию FeSO_4 в исходном растворе.

1128. Описать электронное строение карбонильных соединений железа и никеля. Для чего применяются эти соединения?

1129. Как изменяется устойчивость к окислению в ряду $\text{Fe}(\text{II}) - \text{Co}(\text{II}) - \text{Ni}(\text{II})$? Как изменяется окислительная способность в ряду $\text{Fe}(\text{III}) - \text{Co}(\text{III}) - \text{Ni}(\text{III})$?

1130. Закончить уравнения реакций:



1131. Как взаимодействуют платина и палладий с водородом?

1132. Что получается в результате взаимодействия Pt с «царской водкой»? Написать уравнение реакции.

1133. Назвать комплексные соединения:



Вопросы для самоконтроля

1134. Каково соотношение рН изомолярных растворов FeSO_4 (pH_1) и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (pH_2): а) $\text{pH}_1 > \text{pH}_2$; б) $\text{pH}_1 = \text{pH}_2$; в) $\text{pH}_1 < \text{pH}_2$?

Потому что: 1) соль, образованная более слабым основанием, гидролизуеться в большей степени; 2) степень гидролиза зависит от концентрации раствора.

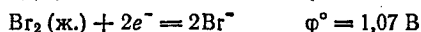
1135. В каком направлении произойдет смещение равновесия в системе $2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} (\text{г.}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$ при уменьшении давления: а) влево; б) вправо; в) равновесие не сместится?

1136. Добавление каких веществ усилит гидролиз FeCl_3 : а) H_2SO_4 ; б) ZnCl_2 ; в) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; г) Zn ?

1137. Каковы продукты взаимодействия карбоната натрия с водным раствором $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$: а) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и CO_2 ; б) $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ и Na_2SO_4 ?

Потому что: 1) протекает реакция обмена; 2) происходит взаимное усиление процесса гидролиза двух солей.

1138. С каким из приведенных веществ будет реагировать сульфат железа(III) в водном растворе: а) NaI ; б) NaBr ; в) ни с тем, ни с другим; г) и с тем, и с другим, если



1139. Какова формула карбонила кобальта: а) $\text{Co}(\text{CO})_4$; б) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$?

Потому что: 1) атом кобальта в нормальном состоянии имеет три неспаренных d -электрона; 2) атом кобальта в возбужденном состоянии имеет четыре свободных валентных орбитали; 3) в возбужденном состоянии атом кобальта имеет один неспаренный электрон.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Некоторые единицы международной системы (СИ)

Величина	Единица	
	название	обозначение
<i>Основные единицы</i>		
Длина	Метр	м
Масса	Килограмм	кг
Время	Секунда	с
Сила электрического тока	Ампер	А
Температура	Кельвин	К
Количество вещества	Моль	моль
<i>Производные единицы</i>		
Объем	Кубический метр	м ³
Плотность	Килограмм на кубический метр	кг/м ³
Сила, вес	Ньютон	Н
Давление	Паскаль	Па
Энергия, работа, количество теплоты	Джоуль	Дж
Мощность	Ватт	Вт
Количество электричества	Кулон	Кл
Электрическое напряжение, электрический потенциал, электродвижущая сила	Вольт	В

Таблица 2

Соотношения между некоторыми внесистемными единицами и единицами СИ

Величина	Единица	Эквивалент в СИ
Длина	Микрон или микрометр (мкм)	$1 \cdot 10^{-6}$ м
Давление	Ангстрем (А)	$1 \cdot 10^{-10}$ м
	Атмосфера физическая (атм)	$1,01325 \cdot 10^5$ Па
	Миллиметр ртутного столба (мм рт. ст.)	133,322 Па
Энергия, работа, количество теплоты	Электронвольт (эВ)	$1,60219 \cdot 10^{-19}$ Дж
	Калория (кал)	4,1868 Дж
	Килокалория (ккал)	4186,8 Дж
Дипольный момент	Дебай (Д)	$3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м

Таблица 3

Значения некоторых фундаментальных физических постоянных

Постоянная	Обозначение	Численное значение
Скорость света в вакууме	c	$2,9979246 \cdot 10^8$ м/с
Постоянная Планка	h	$6,62618 \cdot 10^{-34}$ Дж · с
Элементарный электрический заряд	e	$1,602189 \cdot 10^{-19}$ Кл
Постоянная Авогадро	N	$6,022045 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Фарадея	F	$9,64846 \cdot 10^4$ Кл/моль
Газовая постоянная	R	$8,3144$ Дж/(моль · К)

Таблица 4

Названия важнейших кислот и их солей

Кислота	Названия	
	кислоты	соли
HAlO_2	Метаалюминиевая	Метаалюминат
HAsO_3	Метамышьяковая	Метаарсенат
H_3AsO_4	Ортомышьяковая	Ортоарсенат
HAsO_2	Метамышьяковистая	Метаарсенит
H_3AsO_3	Ортомышьяковистая	Ортоарсенит
HBO_2	Метаборная	Метаборат
H_3BO_3	Ортоборная	Ортоборат
$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Четырехборная	Тетраборат
HBr	Бромоводород	Бромид
HOBr	Бромноватистая	Гипобромит
HBrO_3	Бромноватая	Бромат
HCOOH	Муравьиная	Формиат
CH_3COOH	Уксусная	Ацетат
HCN	Циановодород	Цианид
H_2CO_3	Угольная	Карбонат
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Щавелевая	Оксалат
HCl	Хлороводород	Хлорид
HOCl	Хлорноватистая	Гипохлорит
HClO_2	Хлористая	Хлорит
HClO_3	Хлорноватая	Хлорат
HClO_4	Хлорная	Перхлорат
HCrO_2	Метахромистая	Метахромит
H_2CrO_4	Хромовая	Хромат
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Двухромовая	Дихромат
HI	Иодоводород	Иодид
HOI	Иодноватистая	Гипоидит
HIO_3	Иодноватая	Иодат

Кислота	Названия	
	кислоты	соли
HIO_4	Иодная	Периодат
HMnO_4	Марганцовая	Перманганат
H_2MnO_4	Марганцовистая	Манганат
H_2MoO_4	Молибденовая	Молибдат
HN_3	Азидоводород (азотисто-водородная)	Азид
HNO_2	Азотистая	Нитрит
HNO_3	Азотная	Нитрат
HPO_3	Метафосфорная	Метафосфат
H_3PO_4	Ортофосфорная	Ортофосфат
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Двухфосфорная (пирофосфорная)	Дифосфат (пирофосфат)
H_3PO_3	Фосфористая	Фосфит
H_3PO_2	Фосфорноватистая	Гипофосфит
H_2S	Сероводород	Сульфид
HSCN	Родановодород	Роданид
H_2SO_3	Сернистая	Сульфит
H_2SO_4	Серная	Сульфат
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Тиосерная	Тиосульфат
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	Двусерная (пироксерная)	Дисульфат (пиросульфат)
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Пероксодвусерная (надсерная)	Пероксодисульфат (персульфат)
H_2Se	Селеноводород	Селенид
H_2SeO_3	Селенистая	Селенит
H_2SeO_4	Селеновая	Селенат
H_2SiO_3	Кремниевая	Силикат
HVO_3	Ванадиевая	Ванадат
H_2WO_4	Вольфрамовая	Вольфрамат

Таблица 5

Стандартные энтальпии образования ΔH_{298}° ,
 энтропии S_{298}° и энергии Гиббса образования ΔG_{298}°
 некоторых веществ при 298 К (25 °С)

Вещество	ΔH_{298}° кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)	ΔG_{298}° кДж/моль
Al_2O_3 (к.)	-1676,0	50,9	-1582,0
C (графит)	0	5,7	0
CCl_4 (ж.)	-135,4	214,4	-64,6
CH_4 (г.)	-74,9	186,2	-50,8

Вещество	ΔH_{298}° кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)	ΔG_{298}° кДж/моль
C_2H_2 (г.)	226,8	200,8	209,2
C_2H_4 (г.)	52,3	219,4	68,1
C_2H_6 (г.)	-89,7	229,5	-32,9
C_6H_6 (ж.)	82,9	269,2	129,7
C_2H_5OH (ж.)	-277,6	160,7	-174,8
$C_6H_{12}O_6$ (глюкоза)	-1273,0	—	-919,5
CO (г.)	-110,5	197,5	-137,1
CO ₂ (г.)	-393,5	213,7	-394,4
CaCO ₃ (к.)	-1207,0	88,7	-1127,7
CaF ₂ (к.)	-1214,6	68,9	-1161,9
Ca ₃ N ₂ (к.)	-431,8	105	-368,6
CaO (к.)	-635,5	39,7	-604,2
Ca(OH) ₂ (к.)	-986,6	76,1	-896,8
Cl ₂ (г.)	0	222,9	0
Cl ₂ O (г.)	76,6	266,2	94,2
ClO ₂ (г.)	105,0	257,0	122,3
Cl ₂ O ₇ (ж.)	251,0	—	—
Cr ₂ O ₃ (к.)	-1440,6	81,2	-1050,0
CuO (к.)	-162,0	42,6	-129,9
FeO (к.)	-264,8	60,8	-244,3
Fe ₂ O ₃ (к.)	-822,2	87,4	-740,3
Fe ₃ O ₄ (к.)	-1117,1	146,2	-1014,2
H ₂ (г.)	0	130,5	0
HBr (г.)	-36,3	198,6	-53,3
HCN (г.)	135,0	113,1	125,5
HCl (г.)	-92,3	186,8	-95,2
HF (г.)	-270,7	178,7	-272,8
HI (г.)	26,6	206,5	1,8
HN ₃ (ж.)	294,0	328,0	238,8
H ₂ O (г.)	-241,8	188,7	-228,6
H ₂ O (ж.)	-285,8	70,1	-237,3
H ₂ S (г.)	-21,0	205,7	-33,8
KCl (к.)	-435,9	82,6	-408,0
KClO ₃ (к.)	-391,2	143,0	-289,9
MgCl ₂ (к.)	-641,1	89,9	-591,6
Mg ₃ N ₂ (к.)	-461,1	87,9	-400,9
MgO (к.)	-601,8	26,9	-569,6
N ₂ (г.)	0	191,5	0
NH ₃ (г.)	-46,2	192,6	-16,7
NH ₄ NO ₂ (к.)	-256	—	—
NH ₄ NO ₃ (к.)	-365,4	151	-183,8
N ₂ O (г.)	82,0	219,9	104,1
NO (г.)	90,3	210,6	86,6
N ₂ O ₃ (г.)	83,3	307,0	140,5
NO ₂ (г.)	33,5	240,2	51,5

Вещество	ΔH_{298}° кДж/моль	S_{289}° Дж/(моль·К)	ΔG_{299}° кДж/моль
N ₂ O ₄ (г.)	9,6	303,8	98,4
N ₂ O ₅ (к.)	-42,7	178	114,1
NiO (к.)	-239,7	38,0	-211,6
O ₂ (г.)	0	205,0	0
OF ₂ (г.)	25,1	247,0	42,5
P ₂ O ₃ (к.)	-820	173,5	—
P ₂ O ₅ (к.)	-1492	114,5	-1348,8
PbO (к.)	-219,3	66,1	-189,1
PbO ₂ (к.)	-276,6	74,9	-218,3
SO ₂ (г.)	-296,9	248,1	-300,2
SO ₃ (г.)	-395,8	256,7	-371,2
SiCl ₄ (ж.)	-687,8	239,7	—
SiH ₄ (г.)	34,7	204,6	57,2
SiO ₂ (кварц)	-910,9	41,8	-856,7
SnO (к.)	-286,0	56,5	-256,9
SnO ₂ (к.)	-580,8	52,3	-519,3
Ti (к.)	0	30,6	0
TiCl ₄ (ж.)	-804,2	252,4	-737,4
TiO ₂ (к.)	-943,9	50,3	-888,6
WO ₃ (к.)	-842,7	75,9	-763,9
ZnO (к.)	-350,6	43,6	-329,7

Таблица 6

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов
в водных растворах при 25 °С

Электролит	K	pK = -lg K
Азидоводород HN ₃	$2,6 \cdot 10^{-5}$	4,59
Азотистая кислота HNO ₂	$4 \cdot 10^{-4}$	3,40
Аммония гидроксид NH ₄ OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Борная кислота (орто) H ₃ BO ₃ , K ₁	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
Бромноватистая кислота HOBr	$2,1 \cdot 10^{-9}$	8,68
Водорода пероксид H ₂ O ₂ , K ₁	$2,6 \cdot 10^{-12}$	11,58
Кремниевая кислота H ₂ SiO ₃ , K ₁	$2,2 \cdot 10^{-10}$	9,66
	$1,6 \cdot 10^{-12}$, K ₂	11,80
Муравьиная кислота HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74

Электролит		K	$pK = -\lg K$
Селенистая кислота H_2SeO_3 ,	K_1	$3,5 \cdot 10^{-3}$	2,46
	K_2	$5 \cdot 10^{-8}$	7,3
Селеноводород H_2Se ,	K_1	$1,7 \cdot 10^{-4}$	3,77
	K_2	$1 \cdot 10^{-11}$	11,0
Серная кислота H_2SO_4 ,	K_2	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Сернистая кислота H_2SO_3 ,	K_1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,80
	K_2	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,21
Сероводород H_2S ,	K_1	$6 \cdot 10^{-8}$	7,22
	K_2	$1 \cdot 10^{-14}$	14,0
Теллуристая кислота H_2TeO_3 ,	K_1	$3 \cdot 10^{-3}$	2,5
	K_2	$2 \cdot 10^{-8}$	7,7
Теллуридоводород H_2Te ,	K_1	$1 \cdot 10^{-3}$	3,0
	K_2	$1 \cdot 10^{-11}$	11,0
Угольная кислота H_2CO_3 ,	K_1	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	K_2	$4,7 \cdot 10^{-11}$	10,33
Уксусная кислота CH_3COOH		$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Хлорноватистая кислота $HOCl$		$5,0 \cdot 10^{-8}$	7,30
Хлоруксусная кислота $CH_2ClCOOH$		$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85
Фосфорная кислота (орто) H_3PO_4 ,	K_1	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,12
	K_2	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,20
	K_3	$1,3 \cdot 10^{-12}$	11,89
Фтороводород HF		$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Циановодород HCN		$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,10
Щавелевая кислота $H_2C_2O_4$	K_1	$5,4 \cdot 10^{-2}$	1,27
	K_2	$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27

Таблица 7

Коэффициенты активности f ионов
при различных ионных силах раствора

Ионная сила раствора I	Заряд иона z			Ионная сила раствора I	Заряд иона z		
	± 1	± 2	± 3		± 1	± 2	± 3
0,001	0,98	0,78	0,73	0,1	0,81	0,44	0,16
0,002	0,97	0,74	0,66	0,2	0,80	0,41	0,14
0,005	0,95	0,66	0,55	0,3	0,81	0,42	0,14
0,01	0,92	0,60	0,47	0,4	0,82	0,45	0,17
0,02	0,90	0,53	0,37	0,5	0,84	0,50	0,21
0,05	0,84	0,50	0,21				

Таблица 8

Произведения растворимости некоторых малорастворимых электролитов при 25 °С

Электролит	ПР	Электролит	ПР
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CuS	$6 \cdot 10^{-38}$
Ag ₂ CrO ₄	$4 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$
Ag ₂ S	$6 \cdot 10^{-50}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
Ag ₂ SO ₄	$2 \cdot 10^{-5}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
BaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
BaCrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$2 \cdot 10^{-5}$
CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CaC ₂ O ₄	$2 \cdot 10^{-9}$	PbI ₂	$8,0 \cdot 10^{-9}$
CaF ₂	$4 \cdot 10^{-11}$	PbS	$1 \cdot 10^{-27}$
CaSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-4}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-29}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Cd(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-14}$	Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Таблица 9

Стандартные электродные потенциалы φ° в водных растворах при 25 °С

Элемент	Электродный процесс	φ° , В
Ag	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,29
	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,80
Al	$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
	$\text{Al} + 3e^- = \text{Al}$	-1,66
Au	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,61
	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	1,50
	$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	1,69
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,90
Bi	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- = \text{Bi}$	0,21
Br	$\text{Br}_2(\text{ж.}) + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1,07
	$\text{HOBr} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,34
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,87

Элемент	Электродный процесс	φ° , В
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,40
Cl	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1,36
	$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
Co	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,28
	$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	1,81
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,74
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
Cu	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,43
	$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	0,15
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,34
	$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0,52
F	$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	2,87
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,44
	$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,04
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,36
	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,77
H	$\text{H}_2 + 2e^- = 2\text{H}^-$	-2,25
	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,000
Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	0,79
	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	0,85
	$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+}$	0,92
I	$\text{I}_2(\text{к.}) + 2e^- = 2\text{I}^-$	0,54
	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{I}_2(\text{к.}) + 6\text{H}_2\text{O}$	1,19
	$2\text{HOI} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{I}_2(\text{к.}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45
K	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,92
Li	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,04
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,36
Mn	$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,56
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
Na	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,71
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,25
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$	0,40
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0,68
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,23

Элемент	Электродный процесс	φ° , В
O	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
P	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,13
	$\text{Pb}^{4+} + 2e^- = \text{Pb}^{2+}$	1,69
Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	1,19
S	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}$	0,17
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
Se	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Se}$	-0,40
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,14
	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	0,15
Te	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Te}$	-0,72
Zn	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,76

Таблица 10

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов
в водных растворах при 25 °С

Схема диссоциации комплексного иона	Константа нестойкости
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$9,3 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NO}_2^-$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{HgCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$[\text{HgBr}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$1,5 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$7,6 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$7,8 \cdot 10^{-18}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 4\text{CN}^-$	$5,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1,9 \cdot 10^{-9}$

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	Г Р У П П Ы				
		I	II	III	IV	V
1	I	H ¹ 1,00794 ВОДОРОД				
2	II	Li ³ 6,941 ЛИТИЙ	Be ⁴ 9,01218 БЕРИЛЛИЙ	B ⁵ 10,81 БОР	C ⁶ 12,011 УГЛЕРОД	N ⁷ 14,0067 АЗОТ
3	III	Na ¹¹ 22,98977 НАТРИЙ	Mg ¹² 24,305 МАГНИЙ	Al ¹³ 26,98154 АЛЮМИНИЙ	Si ¹⁴ 28,0855 КРЕМНИЙ	P ¹⁵ 30,97376 ФОСФОР
4	IV	K ¹⁹ 39,0983 КАЛИЙ	Ca ²⁰ 40,08 КАЛЬЦИЙ	Sc ²¹ 44,9559 СКАНДИЙ	Ti ²² 47,90 ТИТАН	V ²³ 50,9415 ВАНАДИЙ
	V	Cu ²⁹ 63,546 МЕДЬ	Zn ³⁰ 65,38 ЦИНК	Ga ³¹ 69,72 ГАЛЛИЙ	Ge ³² 72,59 ГЕРМАНИЙ	As ³³ 74,9216 МЫШЬЯК
5	VI	Rb ³⁷ 85,4678 РУБИДИЙ	Sr ³⁸ 87,62 СТРОНЦИЙ	Y ³⁹ 88,9059 ИТРИЙ	Zr ⁴⁰ 91,22 ЦИРКОНИЙ	Nb ⁴¹ 92,9064 НИОБИЙ
	VII	Ag ⁴⁷ 107,8682 СЕРЕБРО	Cd ⁴⁸ 112,41 КАДМИЙ	In ⁴⁹ 114,82 ИНДИЙ	Sn ⁵⁰ 118,69 ОЛОВО	Sb ⁵¹ 121,75 СУРЬМА
6	VIII	Cs ⁵⁵ 132,9054 ЦЕЗИЙ	Ba ⁵⁶ 137,33 БАРИЙ	La-Lu ⁵⁷⁻⁷¹ ★	Hf ⁷² 178,49 ГАФНИЙ	Ta ⁷³ 180,9479 ТАНТАЛ
	IX	Au ⁷⁹ 196,9665 ЗОЛОТО	Hg ⁸⁰ 200,59 РУТУТЬ	Tl ⁸¹ 204,37 ТАЛЛИЙ	Pb ⁸² 207,2 СВИНЕЦ	Bi ⁸³ 208,9804 ВИСМУТ
7	X	Fr ⁸⁷ [223] ФРАНЦИЙ	Ra ⁸⁸ 226,0254 РАДИЙ	Ac-(Lr) ⁸⁹⁻¹⁰³ ★ ★	Ku ¹⁰⁴ [261] КУРЧАТОВИЙ	Ns ¹⁰⁵ [261] НИЛЬСБОРИЙ

★ ЛАНТА

La ⁵⁷ 138,9055 ЛАНТАН	Ce ⁵⁸ 140,12 ЦЕРИЙ	Pr ⁵⁹ 140,9077 ПРАЗЕОДИМ	Nd ⁶⁰ 144,24 НЕОДИМ	Pm ⁶¹ [145] ПРОМЕТИЙ	Sm ⁶² 150,4 САМАРИЙ	Eu ⁶³ 151,96 ЕВРОПИЙ	Gd ⁶⁴ 157,25 ГАДОЛИНИЙ
---	--	--	---	--	---	--	--

★ АКТИ

Ac ⁸⁹ [227] АКТИНИЙ	Th ⁹⁰ 232,0381 ТОРИЙ	Pa ⁹¹ 231,0359 ПРОТАКТИНИЙ	U ⁹² 238,029 УРАН	Np ⁹³ 237,0482 НЕПУТУНИЙ	Pu ⁹⁴ [244] ПЛУТОНИЙ	Am ⁹⁵ [243] АМЕРИЦИЙ	Cm ⁹⁶ [247] КЮРИЙ
---	--	--	---	--	--	--	---

ЭЛЕМЕНТОВ . Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Э Л Е М Е Н Т О В									
VI		VII		VIII					
		H		2 He 4,00260 Гелий					
8 O 15,9994 Кислород		9 F 18,998403 Фтор		10 Ne 20,179 Неон					
16 S 32,06 Сера		17 Cl 35,453 Хлор		18 Ar 39,948 Аргон					
Cr 24 51,996 Хром		Mn 25 54,9380 Марганец		Fe 26 55,847 Железо		Co 27 58,9332 Кобальт		Ni 28 58,70 Никель	
34 Se 78,96 Селен		35 Br 79,904 Бром		36 Kr 83,80 Криптон					
Mo 42 95,94 Молибден		Tc 43 98,9062 Технеций		Ru 44 101,07 Рутений		Rh 45 102,9055 Родий		Pd 46 106,4 Палладий	
52 Te 127,60 Теллур		I 53 126,9045 Иод		54 Xe 131,30 Ксенон					
W 74 183,85 Вольфрам		Re 75 186,207 Рений		Os 76 190,2 Осмий		Ir 77 192,22 Иридий		Pt 78 195,08 Платина	
84 Po [209] Полоний		At 85 [210] Астат		86 Rn [222] Радон					

Атомная масса
Распределение электронов по застраивающимся и последующим застрояемым подуровням
Атомный номер
Распределение электронов по уровням
Атомные массы приведены по Международной таблице 1981. Точность последней значащих цифры ± 1 или ± 3 , если она выделена мелким шрифтом.
В квадратных скобках приведены массовые числа наиболее устойчивых изотопов.
Названия и символы элементов, приведенные в круглых скобках, не являются общепринятыми.

НОИДЫ

Tb 65 158,9254 Тербий	Dy 66 162,50 Диспрозий	Ho 67 164,9304 Гольмий	Er 68 167,26 Эрбий	Tm 69 168,9342 Тулий	Yb 70 173,04 Иттербий	Lu 71 174,967 Лютеций
-----------------------------	------------------------------	------------------------------	--------------------------	----------------------------	-----------------------------	-----------------------------

НОИДЫ

Vk 97 [247] Берклий	Cf 98 [251] Калифорний	Es 99 [254] Эйнштейний	Fm 100 [257] Фермий	Md 101 [258] Менделевий	(No) 102 [255] (нобелий)	(Lr) 103 [256] (лоуренсий)
---------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------	-------------------------------	--------------------------------	----------------------------------

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ

Глава I

1. 9,01 г/моль.
2. 127 г/моль.
3. 10 л.
4. 108 г/моль и 16,0 г/моль.
5. 137,4; Ва.
6. 15,0 г/моль; 24,9 г/моль.
7. 79,9 г/моль; 9,0 г/моль.
9. 56,0 г/моль; 3,36 л.
10. 24,2 г/моль; 16,2 г/моль.
11. 1,74 г.
12. 32,6 г/моль.
13. 1 : 2.
16. 49,0 г/моль.
17. 79,0 г/моль; 58,4 г/моль.
18. 11,2 л/моль.
19. а.
20. б.
21. а.
22. в.
23. в.
24. а.
25. в.
26. а.
27. б.
28. 746 мл.
29. 303,9 кПа.
30. На 273 градуса.
31. 4,8 л.
32. 82,3 кПа.
33. 839 мл.
34. 106,3 кПа.
35. 1,8 м³.
36. 114 °С.
37. 444 мл.
38. 39,4 г/моль.
39. а; б.
40. б; в.
41. 100,8 кПа.
42. $p_{H_2} = 26,7$ кПа;
 $p_{CH_4} = 80,0$ кПа.
43. 34,0% NO, 66,0% CO.
44. 100 кПа; 17,2% CO₂,
47,3% O₂, 35,5% CH₄.
45. $p_{CH_4} = 36$ кПа,
 $p_{H_2} = 42$ кПа,
 $p_{CO} = 13,6$ кПа.
46. 6,8 л.
47. 20,0 г/моль.
48. 215 мл, 0,019 г.
49. 24,3.
50. б.
51. б.
52. б.
54. $1,06 \cdot 10^{-22}$ г.
56. $2,69 \cdot 10^{19}$.
57. 1 л.
59. 1 : 16 : 2.
61. $8 \cdot 10^{18}$.
62. 0,168 г; 1,23 кг; 1,456 кг.
63. 43 л.
64. 33,6 л.
65. 44,6 моля.
66. 54,8 кПа (411 мм рт. ст.).
68. 8 л.
69. Не изменится.
70. 44% O₂, 56% H₂.
71. 58% SO₃, 35,5% O₂,
6,5% SO₂.
72. Не изменилось; 60% Cl₂,
30% HCl, 10% H₂.
74. 0,54 м³.
75. N₂O.
76. а.
77. а.
78. б.
79. б.
80. 26,0 г/моль.
81. 64,0 г/моль.
82. 28 г/моль; $4,65 \cdot 10^{-23}$ г.
83. 47 г/моль; 1,62.
84. 28,0
85. 34,0.
86. Из одной.
87. Из 8-ми.
88. 58 г/моль.
89. 58,0.
90. 820 л.
91. 9,94 г.
92. 125 кПа.
93. 1 кг.
94. в.
95. а.
96. б.
97. б.
98. б.

99. Na_2CO_3 .
 100. COH_4N_2 .
 101. V_2O_5 .
 102. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
 103. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
 104. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.
 105. C_{10}H_8 .
 106. C_6H_{14} .
 107. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$.
 108. C_2N_2 .
 109. B_2H_6 .
 110. а) 138,5 г; б) 350 г;
 в) 212 г.
 112. 1315 кг.
 113. Щелочную.
 114. 28,7 г AgCl .
 115. 94,6%.
 116. 0,08 моля $\text{Fe}(\text{OH})_3$; оста-
 лось 0,12 моля FeCl_3 .
 117. 33,6 л.
 118. 0,28 м³.
 119. 292,5 г.
 120. 2 моля SO_2 и 11 молей O_2 .
 121. 10,7 г NH_4Cl , 0,6 г NH_3 .
 122. 5,0 м³.
 123. 11,2 м³.
 124. 13,9 т.
 125. 2,3 г.
 126. 10 г.
 127. 38 г.
 128. 17,3% А.
 129. 79,6%.
 130. 1,36%.
 131. 58,3 л.
 132. 49,2% Mg, 50,8% Al.
 133. 0,117 г.
 134. б.
 135. б.
 136. а.
 137. б.
 138. а.
 139. в.

Глава II

165. а; б; г.
 166. б; в.
 167. а.
 168. б; в.
 169. в.
 170. в.
 171. в.
 172. б.
 173. б.
 174. в; г.

Глава III

175. 5; 7.
 176. 32.
 177. а) $3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s$;
 б) $4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s$;
 в) $4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s$.
 178. а) Ag; б) Ga.
 179. 4d.
 180. Ce; Yb.
 181. 6s; 6p.
 182. а) 5; б) 2; в) 0.
 185. а) 1; б) 2; в) 3; г) 6; д) 0;
 е) 7.
 188. а) 52; б) 24.
 189. Fe.
 191. IV и V.
 201. г.
 202. а2.
 203. в.
 204. а2.
 205. б, так как а1, а3, в3, г2.
 206. Cr.
 207. $^{31}_{15}\text{P}$.
 208. Ta.
 209. 35,49.
 210. 24,32.
 211. 1 : 1,78.
 212. 25 мг.
 213. 1,56%.
 214. 18 г.
 220. $^{208}_{82}\text{Pb}$.
 222. б.
 223. б; в; г.
 224. в.
 225. в.
 226. в.
 227. а2.

Глава IV

248. 62.
 249. а3,5.
 250. 62.
 251. 62.
 252. б; в; д.
 253. г.

254. $6,03 \cdot 10^{-11}$ м.
 255. $6,41 \cdot 10^{-30}$ Кл·м = 1,92D.
 256. 0,038 и 0,020 нм.
 265. 62.
 266. 62.

267. а3.
 275. г.
 276. а2.
 277. а2.
 278. б3.

Глава V

283. $\Delta H^\circ = -100,3$ кДж/моль.
 284. 60,5 кДж.
 285. 5,3 кДж/моль.
 286. $-4137,5$ кДж/моль.
 287. $-238,6$ кДж/моль.
 288. $-162,1$ кДж/моль.
 289. 296,5 л.
 290. 1312 кДж.
 291. При сжигании C_2H_2 в 5,2 раза больше.
 292. $-598,7$ кДж.
 293. 52,4 кДж/моль.
 294. а) 96,8 кДж; б) 490,7 кДж;
 в) $-26,8$ кДж.
 295. 0,086 г.
 296. -1113 кДж/моль.
 297. 23,0 кДж.
 298. а) -1423 кДж;
 б) -3301 кДж.
 299. а) $-443,2$ кДж;
 б) $-365,6$ кДж.
 300. а) $-69,2$ кДж;
 б) -2803 кДж.
 306. $\Delta S < 0$, $\Delta G < 0$. $\Delta H < 0$;
 с ростом температуры ΔG возрастает.
 308. а) 22,5 кДж; б) $-59,2$ кДж;
 в) -3285 кДж.
 310. б) и в).
 311. 129,1 кДж; 50,7 кДж;
 $-114,0$ кДж; около 1080 К.
 312. а) 47,1 кДж; б) 107,2 кДж;
 в) $-13,0$ кДж.
 313. Все, кроме CaO.
 314. NiO, SnO_2 .
 315. б.
 316. в.
 318. б; в; д.
 319. а.
 320. б.
 321. а.
 322. б.
 323. а.
 324. а.
 325. 0,1 л/(моль·мин).
 326. Возрастает в 2 раза.
 327. В 16 раз.
 328. а) Нет; б) да.
 329. $[A]_0 = 0,042$ моль/л; $[B]_0 = 0,014$ моль/л.
 330. В 12 раз.
 331. $v_1 = 3 \cdot 10^{-5}$; $v_2 = 7,2 \times 10^{-6}$.
 332. а) Возрастает в 27 раз;
 б) возрастает в 27 раз;
 в) возрастает в 9 раз.
 333. $v_2/v_1 = 4,77$.
 334. 2,5.
 335. В 8 раз.
 336. а) 9,8 с; б) 162 ч 46 мин.
 340. В 5 раз.
 341. 49,9 кДж/моль.
 342. 80,3 кДж/моль.
 343. В 1,14 раза.
 350. 75 кПа.
 351. а) 83,3%; б) 9:1.
 352. а) $[N_2]_0 = 5$ моль/л;
 $[H_2]_0 = 15$ моль/л;
 б) влево; в) вправо.
 353. $[CO] = 0,04$ моль/л;
 $[CO_2] = 0,02$ моль/л.
 354. $[H_2]_0 = 0,07$ моль/л;
 $[I_2]_0 = 0,05$ моль/л.
 355. 0,192; $[NO_2]_0 = 0,03$ моль/л.
 356. 49,6% H_2 , 29,6% Br_2 ,
 20,8% HBr.
 357. 62,5%.
 358. $[A]_0 = 0,22$ моль/л; $[B]_0 = 0,07$ моль/л.
 359. 0,16.
 360. $[AB]_0 = 0,03$ моль/л; 66,7%.
 361. 50%; 83,3%; 90,9%.
 366. Влево; $\Delta H^\circ < 0$.
 367. а) $1,1 \cdot 10^5$; 0,91;
 б) $7,5 \cdot 10^{-22}$; 1,4; в) $7,4 \cdot 10^5$,
 $3,0 \cdot 10^{-6}$.
 368. 319 К.
 369. 885 К.
 370. $K = 25,4$; $[A] = [B] = 0,22$ моль/л;
 $[AB] = 0,78$ моль/л.
 373. б.
 374. а; г.
 375. б; г.

376. б.
377. б.
378. а.
379. а.
380. б.
381. б.
382. б; г.
383. б; г.

384. а.
385. в; г.
386. а; г.
387. б.
388. а.
389. б; г.
390. б.

Глава VI

391. 12,5%.
392. 430 г.
393. 1,83 г/мл.
394. 66,7%.
395. 26,5%.
396. 150 г.
397. 1107 г.
398. 5 кг.
399. 33,6%.
400. 8,6%.
401. 342 мл.
402. 12%.
403. 2,49 л.
404. 20%.
405. 28,7 моля.
406. 3,90 кг.
407. 1,88 моля.
408. 6,4%.
409. 175 г.
410. 234,6 г.
411. 850 г.
412. 6,9 л.
413. 57,1 г.
414. 5,1 г.
415. 6,63 г.
416. 1 л.
417. 0,25 н.
418. 11,7 моль/л.
419. 0,333 л; 2 л.
420. 53,3%; 6,22 моль/кг.
421. 6,9 мл.
422. 75 мл.
423. 187,5 мл.
424. 10,4 мл.
425. 7,94 моль/л; 10,6 моль/кг.
426. 28,3%.
427. 0,905; 0,095.
428. а) 40,0%; б) 9,95 моль/л;
в) 11,9 моль/кг; г) 0,176;
0,824.
429. а) 3,38 н.; б) 1,69 моль/л;
в) 1,80 моль/кг.
430. а) 93,2 г/л; б) 0,27 моль/л;
в) 0,29 моль/кг.

431. 114 г.
432. 125 мл.
433. 1,90 л.
434. 62,5 мл.
435. 163,5 мл.
436. 7,52 н.; 30,2%.
437. 11,8 н.
438. 183 мл.
439. 1 : 3,75.
440. 0,25 л.
441. 10 г.
442. 10 г.
443. 0,3 н.; 24 мл.
444. 45 г/моль.
445. 40 г/моль.
446. 594 мл; 891 мл.
447. 10 н.
448. 50 г.
449. 10,8 г.
450. Нет.
451. 48,5 г.
452. 8,55 л.
453. 33,2%.
454. 760 кПа.
455. 35% O₂.
456. 90% (об.) N₂O, 10% (об.)
NO.
457. 483 кПа.
458. — 42,2 кДж/моль.
459. — 75,6 кДж/моль.
460. На 8,9 К.
461. — 77,7 кДж/моль.
462. На 8,1 К.
463. 1,24 МПа.
464. 311 кПа.
465. 9,0 г.
466. 309,6 кПа.
467. 1,14 МПа.
468. 4,95 · 10⁴.
469. 426 кПа.
470. 92.
471. 0,001 моля.
472. 4,1 кПа.
473. 24,8 кПа.

474. 98 кПа.
 475. На 54 Па.
 476. 55,7 г.
 477. На 0,26 градуса.
 478. 101 °C.
 479. — 27 °C.
 480. а) 18,4 г.; б) 65,8 г.
 481. 2 : 1.
 482. Около — 8 °C.
 483. 32.
 484. 145.
 485. Из 8-ми.
 486. $C_6H_6O_4$.
 487. 32; 13,4 МПа.

488. а) 311,7 кПа; б) — 0,25 °C;
 в) 100,7 °C; г) 2,33 кПа.
 489. 2 моль/кг; 40,6%; — 3,72 °C.
 490. а; в.
 491. в.
 492. б.
 493. б.
 494. а.
 495. в.
 496. б.
 497. в.
 498. а.
 499. а.
 500. б.
 501. а.

Глава VII

502. 0,24 моля Na_2SO_4 , 0,02 моля $NaCl$, 0,64 моля KCl .
 503. 0,055.
 504. $5 \cdot 10^{-4}$.
 505. $K = 1,8 \cdot 10^{-4}$; $pK = 3,75$.
 506. $4,5 \cdot 10^{-7}$.
 507. 0,01 моль/л.
 508. 2,3 моль/л.
 509. 900 мл.
 510. $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
 511. 0,014 моль/л.
 512. $[H^+] = [HSe^-] = 2,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $[Se^{2-}] = 10^{-11}$ моль/л.
 513. В 167 раз.
 514. $1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
 515. Для третьей ступени.
 516. 1,86.
 517. 0,7.
 518. 0,9.
 519. 0,75.
 520. 0,75.
 521. 0,04.
 522. 434 кПа.
 523. а.
 524. б.
 525. в.
 526. в.
 527. в.
 528. а.
 529. $a_{K^+} = 0,0164$ моль/л;
 $a_{SO_4^{2-}} = 0,0045$ моль/л.
 530. $a_{Ba^{2+}} = 7,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
 $a_{Cl^-} = 1,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
 531. 0,95.
 532. $I = 0,06$;
 $a_{Ca^{2+}} = 6,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $a_{Cl^-} = a_{NO_3^-} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
 533. $I = 0,0144$;
 $a_{Ba^{2+}} = 2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $a_{Cl^-} = 8,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
 534. $a_{H^+} = 3,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
 535. $f_{Cl^-} = 0,99$;
 $f_{SO_4^{2-}} = 0,95$; $f_{PO_4^{3-}} = 0,90$;
 $f_{[Fe(CN)_6]^{4-}} = 0,83$.
 536. а) 10^{-10} моль/л;
 б) $3,12 \cdot 10^{-9}$ моль/л;
 в) $1,35 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
 537. а) 10^{-11} моль/л;
 б) $1,54 \cdot 10^{-7}$ моль/л;
 в) $7,14 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
 538. а) 6,70; б) 2,09; в) 9,57.
 539. а) 10,66; б) 8,70; в) 5,97.
 540. 3,38.
 541. 11,40.
 542. В 1,5 раза.
 543. $[H^+] = 6,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л;
 $[OH^-] = 1,6 \cdot 10^{-8}$ моль/л.
 544. а) 10,78; б) 5,05; в) 2,52;
 г) 3,38.
 545. $2,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

546. $a_{\text{OH}^-} = 0,16$ моль/л;

$p_{\text{aOH}^-} = 0,80$.

547. 2,35.

548. $[\text{H}^+] = 6,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $[\text{OH}^-] = 1,7 \cdot 10^{-12}$ моль/л;
 $p_{\text{OH}} = 11,78$.

549. 0,82.

550. 4,75.

551. а) Увеличится на 0,3; б) увеличится на 0,15; в) не изменится.

552. б; в.

553. а.

554. б.

555. в.

556. б.

557. в.

558. б.

559. $4,8 \cdot 10^{-9}$.

560. $9,2 \cdot 10^{-6}$.

561. $4 \cdot 10^{-12}$.

562. $8 \cdot 10^{-9}$.

563. $7,1 \cdot 10^{-4}$ г.

564. $8,36 \cdot 10^{-5}$ г.

565. 408 л.

566. $1,6 \cdot 10^{11}$ л.

567. В 32 500 раз.

568. Да.

569. Да.

570. Да.

571. В 2230 раз.

572. а) $2,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л;

б) $1,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л;
 15,4 раза.

573. В 72 раза

574. а.

575. б.

576. а.

577. в.

578. а.

579. а.

588. $K_r = 1,5 \cdot 10^{-11}$;
 $h = 3,9 \cdot 10^{-5}$; $pH = 7,59$.

589. $K_r = 5,6 \cdot 10^{-10}$;
 $h = 2,4 \cdot 10^{-4}$; $pH = 5,63$.

590. 11,66.

591. В 0,1 М растворе
 $h = 1,12 \cdot 10^{-2}$, $pH = 11,05$;
 в 0,001 М растворе
 $h = 0,107$, $pH = 10,03$.

592. 9,15 (25 °C); 9,65 (60 °C).

593. 10^{-7} .

595. Оранжевая.

599. б.

600. а.

601. а.

602. б; в.

603. а; г.

604. в.

605. в.

606. а2.

607. б; г; е; ж.

Глава VIII

615. б; в; д.

616. а; г; д.

617. а.

618. а; б; г.

641. а) 49,03 г/моль;

б) 49,03 г/моль;

в) 12,26 г/моль.

642. 94,8 г/моль; 6,2 г/моль;
 17,0 г/моль.

643. а) $\frac{1}{2}$ моля; 46,2 г/моль;

б) 1,7 моля; 19,8 г/моль;

в) $\frac{1}{8}$ моля; 17,3 г/моль.

644. а) 6; б) 5.

645. 0,134 г.

646. 0,304 г.

647. 0,76 г I_2 ; 0,134 л NO .

648. 2,46 н.

649. 16,3 г.

651. а) От Mg к Pb; б) от Pb к Cu; в) от Cu к Ag.

652. 0,80 В.

653. — 0,126 В.

654. — 2,39 В; — 2,42 В;
 — 2,45 В.

655. — 0,41 В; — 0,21 В;
 — 0,63 В.

656. 0,01 моль/л.

657. — 0,28 В.

659. Можно.

660. 0,1 моль/л.

662. 0,71 В.

663. 7,6.

664. 0,044.

666. а.

667. г.

668. в.

669. а.

670. б; в.

671. б.

672. а, б, в — в прямом.

673. б; в; г.
 674. а) Нельззя; б) можно.
 675. а) $2 \cdot 10^{37}$; б) 2,2.
 676. а) $K \approx 1,6 \cdot 10^{12}$;
 б) $K \approx 8,6 \cdot 10^{15}$.
 677. а) Нельззя, $K = 3,6 \cdot 10^{-15}$;
 б) можно, $K = 5,5 \cdot 10^{10}$.
 678. в; г; е.
 679. а; д.
 680. а.
 681. а; б; г.
 682. в.
 683. в.
 684. в.
 685. а.
 692. Ag, Cu, Ni.
 693. Ag, Bi, Pb, Fe.
 698. 1,60 г.

699. 12 г.
 700. 53,6 ч.
 701. $4 \cdot 10^9$ Кл.
 702. 627 мл.
 703. 1,25 л.
 704. а) $1,93 \cdot 10^5$ Кл;
 б) $2,41 \cdot 10^4$ Кл.
 705. 6,19 ч.
 706. 23,7 г.
 707. 48,8 г/моль.
 708. 56,2 г/моль.
 709. 114,8.
 710. а.
 711. в.
 712. б.
 713. а.
 714. б.
 715. г.

Глава IX

719. 40 мл.
 730. $9,3 \cdot 10^{-9}$ моль/л.
 731. $7,8 \cdot 10^{-15}$ моль/л.
 732. $5,9 \cdot 10^{-11}$ г.
 733. а) Нет; б) да.
 734. Больше 1,0 моля.
 735. $[Ag^+] = 7,4 \cdot 10^{-9}$ моль/л;
 не больше 1,4 г NaCl.
 736. а.
 737. а.
 738. в.
 740. а) Парамагнитен; б) диа-
 магнитен.
 742. 349 кДж · моль⁻¹;
 326 кДж · моль⁻¹.

743. Оранжевая; 472 нм.
 744. Бесцветный; 376 нм.
 746. d^2sp^3 .
 747. sp^3 .
 748. d^2sp^3 .
 749. Тетраэдр; парамагнитен.
 750. Тетраэдр.
 751. Плоский квадрат.
 752. d^2sp^3 .
 753. а.
 754. а3; в3; д3; е3.
 755. а3; в3; г2; д2.
 756. б2.

Глава X

763. 46,2 г.
 764. 750 г.
 765. 61,1 г.

766. Mg_3Sb_2 .
 767. $MgCu_2$ и $MgCu$.
 768. 617,3 г.

Глава XI

795. 470 кг CaH_2 ; 1460 кг Zn и
 2190 кг H_2SO_4 .
 801. 2,02%.
 804. а1; д1.
 805. б3.
 806. б2.
 807. б.
 815. 0,12 моль/л.
 827. 61,2 г.
 832. г.
 833. а1; в4; д1,3; е4.
 839. 1000 мл O_3 ; 6,44 кДж.

858. 9,1.
 862. 13,44 л.
 864. 2,08 г $NaHCO_3$.
 868. 48,92 г; 24,46 г.
 869. 133,6 г и 66,86 г; на окис-
 ление в обоих случаях рас-
 ходуются одинаковое коли-
 чество кислоты.
 872. а; в.
 873. в.
 874. в1; г3; д1; з2; и1.
 875. а2,3; г1; д1.

876. в2,3.
 877. в2; г3; д1; е2; з2; и1.
 883. 197 г и 152 г.
 885. 7,2 т.
 887. 67,2 л.
 893. $pH = 8,79$; $h = 6,2 \cdot 10^{-5}$.
 913. Из 4-х и из 2-х.
 914. $5,4 \cdot 10^5$ кДж.
 934. а; б.
 935. в4.
 936. а3.
 937. 63; 64.
 938. а2.
 939. а3; 62; г2; д1; е2.
 940. а; в.
 941. а.
 942. в2.
 948. 215 л.
 950. 11,16.
 954. а) 28 л; б) 56 л.
 959. 5,6 т; 2240 м³.
 966. а2.
 967. б; в.
 976. 5,75%.
 977. 23,6% KCl; 76,4% NaCl.
 979. 4,47 кДж.
 980. 375 мл.
 981. 27,8 кДж.
 995. 49,9%.
 996. 28,77% Cu, 3,98% Sn,
 67,25% Zn.
 997. а; б.
 998. в.
 999. а1; 61; в2.
 1000. в.
 1001. б; в.
 1002. б.
 1003. г.
 1013. — 744,8 кДж.
 1015. 1164 кДж.
 1017. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

1018. 12,5%.
 1023. 40,2% $ZnCO_3$; 59,8% ZnO .
 1024. 2950 кДж.
 1030. 106 г.
 1031. 5 мэкв/л.
 1032. 2 мэкв/л.
 1033. 144,7 мг.
 1034. 1,22 г.
 1035. 8,52 мэкв/л.
 1036. 0,28 мэкв/л.
 1038. а; г; е.
 1039. б; в; г.
 1040. б.
 1041. а.
 1042. а.
 1043. в.
 1051. 5,49 г.
 1054. Na 16,2 мг.
 1060. $6,26 \cdot 10^{-5}$ моль/л.
 1063. а2.
 1064. а; в; г.
 1065. в; г.
 1066. а.
 1067. а; в; г.
 1089. 294,7 г.
 1093. 67,2 л.
 1096. 2,63 г; 1,58 г.
 1104. в.
 1105. в.
 1106. б; в.
 1107. в.
 1108. а.
 1111. 29,8%.
 1118. $\Delta H^\circ = 39,7$ кДж.
 1127. 0,5173 моль/л.
 1134. в1.
 1135. в.
 1136. в; г.
 1137. а2.
 1138. а.
 1139. 63.

Николай Леонидович Глинка

**ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ
ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ**

Редактор Л. Ф. Травина
Техн. ред. Д. Д. Некрасова
Корректор Т. В. Васильева
Обложка художника И. М. Сенского

ИБ № 1623

Сдано в набор 20.05.82. Подписано в печать 23.05.85. Формат бумаги 84×108¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Литературная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 13,86. Усл. кр.-отт. 13,96. Уч.-изд. л. 14,43. Тираж 170 000 экз. Зак. № 622. Цена 65 к. Изд. № 2981.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», Ленинградское отделение. 191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Д-52, Измайловский проспект, 29.