

Сумский государственный
университет

Кафедра общей химии

Контрольные задания и примеры решений задач

Для иностранных студентов
разных специальностей,
изучающих дисциплину
ХИМИЯ

Номер варианта	Номера задач, относящихся к данному варианту
1	1, 21, 41, 61, 81, 101, 121, 141, 161, 181, 201, 221, 241, 261, 281, 301
2	2, 22, 42, 62, 82, 102, 122, 142, 162, 182, 202, 222, 242, 262, 282, 302
3	3, 23, 43, 63, 83, 103, 123, 143, 163, 183, 203, 223, 243, 263, 283, 303
4	4, 24, 44, 64, 84, 104, 124, 144, 164, 184, 204, 224, 244, 264, 284, 304
5	5, 25, 45, 65, 85, 105, 125, 145, 165, 185, 205, 225, 245, 265, 285, 305
6	6, 26, 46, 66, 86, 106, 126, 146, 166, 186, 206, 226, 246, 266, 286, 306
7	7, 27, 47, 67, 87, 107, 127, 147, 167, 187, 207, 227, 247, 267, 287, 307
8	8, 28, 48, 68, 88, 108, 128, 148, 168, 188, 208, 228, 248, 268, 288, 308
9	9, 29, 49, 69, 89, 109, 129, 149, 169, 189, 209, 229, 249, 269, 289, 309
10	10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150, 170, 190, 210, 230, 250, 270, 290, 310
11	11, 31, 51, 71, 91, 111, 131, 151, 171, 191, 211, 231, 251, 271, 291, 311
12	12, 32, 52, 72, 92, 112, 132, 152, 172, 192, 212, 232, 252, 272, 292, 312
13	13, 33, 53, 73, 93, 113, 133, 153, 173, 193, 213, 233, 253, 273, 293, 313
14	14, 34, 54, 74, 94, 114, 134, 154, 174, 194, 214, 234, 254, 274, 294, 314
15	15, 35, 55, 75, 95, 115, 135, 155, 175, 195, 215, 235, 255, 275, 295, 315
16	16, 36, 56, 76, 96, 116, 136, 156, 176, 196, 216, 236, 256, 276, 296, 316
17	17, 37, 57, 77, 97, 117, 137, 157, 177, 197, 217, 237, 257, 277, 297, 317
18	18, 38, 58, 78, 98, 118, 138, 158, 178, 198, 218, 238, 258, 278, 298, 318
19	19, 39, 59, 79, 99, 119, 139, 159, 179, 199, 219, 239, 259, 279, 299, 319
20	20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280, 300, 320

Номер варианта назначается преподавателем.

Задание выполняется в тонкой тетради и сдаётся преподавателю на проверку. По итогам проверки студенту назначается контрольное тестирование.

Перед каждым разделом контрольной работы приведены решения типовых задач. С ними следует ознакомиться перед выполнением работы. При оформлении заданий своего варианта необходимо описать подробное решение и сопоставить его с правильным ответом, данным после условия.

КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ № 1

Моль. Количество вещества эквивалента (эквивалент) и молярная масса эквивалента (эквивалентная масса) простых и сложных веществ. Закон эквивалентов

С 1 января 1963 г. в СССР введена Международная система единиц измерения (СИ), состоящая из шести основных единиц: метр (м) — длина, килограмм (кг) — масса, секунда (с) — время, ампер (А) — сила тока, кельвин (К) — термодинамическая температура, кандела (кд) — сила света. XIV Генеральная конференция по мерам и весам (1971) утвердила в качестве седьмой основной единицы Международной системы моль (моль) — единицу количества вещества. *Моль равен количеству вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько содержится атомов в углероде-12 массой 0,012 кг.* При применении моля структурные элементы должны быть специфицированы и могут быть атомами, молекулами, ионами, электронами и другими частицами или специфицированными группами частиц. Моль вещества соответствует постоянной Авогадро $N_A = (6,022045 \pm 0,000031) \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ структурных элементов. При применении понятия «моль» следует указывать, какие структурные элементы имеются в виду, например, моль атомов Н, моль молекул Н₂, моль протонов, моль электронов и т.п. Так, заряд моля электронов равен $6,022 \cdot 10^{23} e^-$ и отвечает количеству электричества, равному 1 фарадею (F). Масса моля атомов или масса моля молекул (молярная масса), выраженная в граммах (г/моль), есть грамм-атом данного элемента или

соответственно грамм-молекула данного вещества в прежнем понимании.

Пример 1. Выразите в молях: а) $6,02 \cdot 10^{21}$ молекул CO₂; б) $1,20 \cdot 10^{24}$ атомов кислорода; в) $2,00 \cdot 10^{23}$ молекул воды. Чему равна молярная масса указанных веществ?

Решение. Моль — это количество вещества, в котором содержится число частиц любого определенного сорта, равное постоянной Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$). Отсюда а) $6,02 \cdot 10^{21}$, т.е. 0,01 моль; б) $1,20 \cdot 10^{24}$, т.е. 2 моль; в) $2,00 \cdot 10^{23}$, т.е. $\frac{1}{3}$ моль.

Масса моля вещества выражается в кг/моль или г/моль. Молярная масса вещества в граммах численно равна его относительной молекулярной (атомной) массе, выраженной в атомных единицах массы (а.е.м.).

Так как молекулярные массы CO₂ и H₂O и атомная масса кислорода соответственно равны 44; 18 и 16 а.е.м., то их молярные массы равны: а) 44 г/моль; б) 18 г/моль; в) 16 г/моль.

Пример 2. Определите эквивалент (Э) и молярную массу эквивалента $m_{\text{Э}}$ азота, серы и хлора в соединениях NH₃, H₂S и HCl.

Решение. Масса вещества и количество вещества — понятия неидентичные. Масса выражается в килограммах (граммах), а количество вещества — в молях.

Эквивалент элемента (Э) — это такое количество вещества, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. Масса эквивалента элемента называется молярной массой эквивалента ($m_{\text{Э}}$). Таким образом, эквиваленты (количество вещества эквивалента) выражаются в молях, а молярная масса эквивалента — в г/моль.

В данных соединениях с 1 моль атомов водорода соединяется $\frac{1}{3}$ моль азота, $\frac{1}{2}$ моль серы и 1 моль хлора. Отсюда $\text{Э}(\text{N}) = \frac{1}{3}$ моль, $\text{Э}(\text{S}) = \frac{1}{2}$ моль, $\text{Э}(\text{Cl}) = 1$ моль.

Исходя из молярных масс этих элементов, определяем их молярные массы эквивалентов: $m_{\text{Э}(\text{N})} = \frac{1}{3} \cdot 14 = 4,67$ г/моль; $m_{\text{Э}(\text{S})} = \frac{1}{2} \cdot 32 = 16$ г/моль, $m_{\text{Э}(\text{Cl})} = 1 \cdot 35,45 = 35,45$ г/моль.

Пример 3. На восстановление 7,09 г оксида двухвалентного металла требуется 2,24 л водорода (н.у.). Вычислите молярную массу эквивалента оксида и молярную массу эквивалента металла. Чему равна атомная масса металла?

Нормальные условия по Международной системе единиц (СИ): давление $1,013 \cdot 10^5$ Па (760 мм рт. ст. = 1 атм), температура 273 К или 0° С.

Решение. Согласно закону эквивалентов массы (объемы) реагирующих веществ m_1 и m_2 пропорциональны их молярным массам (объемам):

$$\frac{m_1}{m_{Э(1)}} \text{ и } \frac{m_2}{m_{Э(2)}}, \quad (1)$$

$$\frac{m_{\text{MeO}}}{m_{Э(\text{MeO})}} = \frac{m_{\text{H}_2}}{m_{Э(\text{H}_2)}}. \quad (2)$$

Если одно из веществ находится в газообразном состоянии, то, как правило, его количество измеряется в объемных единицах (см^3 , л, м^3).

Объем, занимаемый при данных условиях молярной массой эквивалента газообразного вещества, называется молярным объемом эквивалента этого вещества. Молярный объем любого газа при н.у. равен 22,4 л. Отсюда эквивалентный объем водорода $V_{\text{мЭ}(\text{H}_2)}$, молекула которого состоит из двух атомов, т.е. содержит два моля атомов водорода, равен $22,4 : 2 = 11,2$ л. В формуле (2) отношение $m_{\text{H}_2} / m_{Э(\text{H}_2)}$ заменяем равным ему отношением $V_{\text{H}_2} / V_{\text{мЭ}(\text{H}_2)}$, где V_{H_2} — объем водорода, $V_{\text{мЭ}(\text{H}_2)}$ — эквивалентный объем водорода:

$$\frac{m_{\text{MeO}}}{m_{Э(\text{MeO})}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{мЭ}(\text{H}_2)}}. \quad (3)$$

Из уравнения (3) находим молярную массу эквивалента оксида металла $m_{Э(\text{MeO})}$:

$$\frac{7,09}{m_{Э(\text{MeO})}} = \frac{2,24}{11,2}; \quad m_{Э(\text{MeO})} = \frac{7,09 \cdot 11,2}{2,24} = 35,45 \text{ г/моль.}$$

Согласно закону эквивалентов $m_{Э(\text{MeO})} = m_{Э(\text{Me})} + m_{Э(\text{O}_2)}$. Отсюда $m_{Э(\text{Me})} = m_{Э(\text{MeO})} - m_{Э(\text{O}_2)} = 35,45 - 8 = 27,45$ г/моль. Молярная масса металла определяется из соотношения $m_{Э} = A/B$, где $m_{Э}$ — молярная масса эквивалента, A — молярная масса металла, B — стехиометрическая валентность элемента; $A = m_{Э}B = 27,45 \cdot 2 = 54,9$ г/моль. Так как относительная атомная масса в а.е.м. численно равна относительной молярной массе, выражаемой в г/моль, то искомая масса металла равна 54,9 а.е.м.

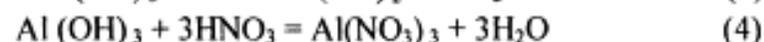
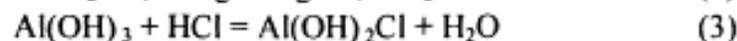
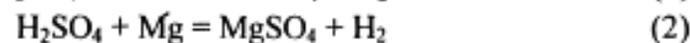
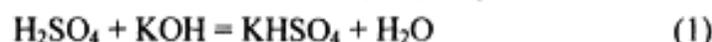
Пример 4. Сколько металла, эквивалентная масса которого 12,16 г/моль, взаимодействует с 310 см^3 кислорода (н.у.)?

Решение. Так как молярная масса O_2 (32 г/моль) при н.у. занимает объем 22,4 м, то объем молярной массы эквивалента кислорода (8 г/моль) будет равен $22,4 : 4 = 5,6 = 5600 \text{ см}^3$. По закону эквивалентов

$$\frac{\text{Me}}{m_{Э(\text{Me})}} = \frac{V_{\text{O}_2}}{V_{\text{мЭ}(\text{O}_2)}} \text{ или } \frac{m_{\text{Me}}}{12,16} = \frac{310}{5600},$$

откуда $m_{\text{Me}} = 12,16 \cdot 310 / 5600 = 0,673$ г.

Пример 5. Вычислите количество вещества эквивалентов и молярные массы эквивалентов H_2SO_4 и $\text{Al}(\text{OH})_3$ в реакциях



Решение. Молярная масса эквивалента сложного вещества, как и молярная масса эквивалента элемента, может иметь различные значения и зависит от того, в какую реакцию обмена вступает это вещество. Молярная масса эквивалента кислоты (основания) равна молярной массе (M), деленной на число атомов водорода, замещенных в данной реакции на металл (на число вступающих в реакцию гидроксильных групп). Следовательно, эквивалентная масса H_2SO_4 в реакции (1) $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98$ г/моль, а в реакции (2) $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} / 2 = 49$ г/моль. Эквивалентная масса $\text{Al}(\text{OH})_3$ в реакции (3) $M_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 78$ г/моль, а в реакции (4) $M_{\text{Al}(\text{OH})_3} / 3 = 26$ г/моль.

Задачу можно решить и другим способом. Так как H_2SO_4 взаимодействует с одной молярной массой эквивалента KOH и двумя молярными массами эквивалента магния, то ее молярная масса эквивалента равна в реакции (1) $M/1$ г/моль и в реакции (2) $M/2$ г/моль. $\text{Al}(\text{OH})_3$ взаимодействует с одной молярной массой эквивалента HCl и тремя молярными массами эквивалента HNO_3 , поэтому его молярная масса эквивалента в реакции (3) равна $M/1$ г/моль, в реакции (4) $M/3$ г/моль. Количество вещества эквивалента H_2SO_4 в уравнениях (1) и (2) соответственно равны 1 моль и $1/2$ моль; количество вещества эквивалента $\text{Al}(\text{OH})_3$ в уравнениях (3) и (4) соответственно равны 1 моль и $1/3$ моль.

Пример 6. Из 3,85 г нитрата металла получено 1,60 г его гидроксида. Вычислите молярную массу эквивалента металла ($m_{\text{Э(Ме)}}$).

Решение. При решении задачи следует иметь в виду: а) молярная масса эквивалента гидроксида равна сумме молярных масс эквивалентов металла и гидроксильной группы; б) молярная масса эквивалента соли равна сумме молярных масс эквивалентов металла и кислотного остатка. Вообще молярная масса эквивалента химического соединения равна сумме молярных масс эквивалентов составляющих его частей.

Учитывая сказанное, подставляем соответствующие данные в уравнение (1) примера 3:

$$\frac{3,85}{1,60} = \frac{m_{\text{Э(Ме)}} + m_{\text{Э(NO}_3^-)}}{m_{\text{Э(Ме)}} + m_{\text{Э(OH}^-)}}, \quad \frac{3,85}{1,60} = \frac{m_{\text{Э(Ме)}} + 62}{m_{\text{Э(Ме)}} + 17},$$

$m_{\text{Э(Ме)}} = 15$ г/моль.

Пример 7. В какой массе Ca(OH)_2 содержится столько же эквивалентных масс, сколько в 312 г Al(OH)_3 ?

Решение. Молярная масса эквивалента Al(OH)_3 равна $1/3$ его молярной массы, т.е. $78/3 = 26$ г/моль. Следовательно в 312 г Al(OH)_3 содержится $312/26 = 12$ эквивалентов. Молярная масса эквивалента Ca(OH)_2 равна $1/2$ его молярной массы, т.е. 37 г/моль. Отсюда 12 эквивалентов составляют 37 г/моль \cdot 12 моль = 444 г.

Пример 8. Вычислите абсолютную массу молекулы серной кислоты в граммах.

Решение. Моль любого вещества (см. пример 1) содержит постоянную Авогадро N_A структурных единиц (в нашем примере молекул). Молярная масса H_2SO_4 равна 98,0 г/моль. Следовательно, масса одной молекулы $98/(6,02 \cdot 10^{23}) = 1,63 \cdot 10^{-22}$ г.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Определите количество вещества эквивалента и молярную массу эквивалентов фосфора, кислорода и брома в соединениях PH_3 , H_2O , HBr .

2. В какой массе NaOH содержится тоже количество эквивалентов, что и в 140 г KOH . *Ответ:* 100 г.

3. Из 1,35 г оксида металла получается 3,15 г его нитрата. Вычислите молярную массу эквивалента этого металла. *Ответ:* 32,5 г/моль.

4. Из 1,3 гидроксида металла получается 2,85 г его сульфата. Вычислите молярную массу эквивалента этого металла. *Ответ:* 9 г/моль.

5. Оксид трехвалентного элемента содержит 31,58% кислорода. Вычислите молярную массу эквивалента, молярную и атомную массы этого элемента.

6. Чему равен при н.у. эквивалентный объем водорода? Вычислите молярную массу эквивалента металла, если на восстановление 1,017 г его оксида израсходовалось 0,28 л водорода (н.у.). *Ответ:* 32,68 г/моль.

7. Вычислите в молях: а) $6,02 \cdot 10^{22}$ молекул C_2H_2 ; б) $1,80 \cdot 10^{24}$ атомов азота; в) $3,01 \cdot 10^{23}$ молекул NH_3 . Какова молярная масса указанных веществ?

8. Вычислите количество вещества эквивалента и молярную массу эквивалента H_3PO_4 в реакциях образования: а) гидрофосфата; б) дигидрофосфата; в) ортофосфата.

9. В 2,48 г оксида одновалентного металла содержится 1,84 г металла. Вычислите молярную массу эквивалента металла и его оксида. Чему равна молярная и относительная атомная масса этого металла?

10. Чему равен при н.у. эквивалентный объем кислорода? На сжигание 1,5 г двухвалентного металла требуется 0,69 л кислорода (н.у.) Вычислите молярную массу эквивалента, молярную массу и относительную атомную массу этого металла.

11. Из 3,31 г нитрата металла получается 2,78 г его хлорида. Вычислите молярную массу эквивалента этого металла. *Ответ:* 103,6 г/моль.

12. Напишите уравнение реакций Fe(OH)_3 с хлороводородной (соляной) кислотой, при которых образуются следующие соединения железа: а) хлорид дигидроксожелеза; б) дихлорид гидроксожелеза; в) трихлорид железа. Вычислите количество вещества эквивалента и молярную массу эквивалента Fe(OH)_3 в каждой из этих реакций.

13. Избытком гидроксида калия подействовали на растворы: а) дигидрофосфата калия; б) нитрата дигидроксовисмута (1:1). Напишите уравнение реакций этих веществ с KOH и определите количество вещества эквивалентов и молярные массы эквивалента.

14. В каком количестве Cr(OH)_3 содержится столько же эквивалентов, сколько в 174,96 г Mg(OH)_2 ? *Ответ:* 205,99 г.

15. Избытком хлороводородной (соляной) кислоты подействовали на растворы: а) гидрокарбоната кальция; б) дихлорида гидроксоалюминия. Напишите уравнения реакций этих веществ с HCl и определите количество вещества эквивалентов и молярные массы эквивалента.

16. При окислении 16,74 г двухвалентного металла образовалось 21,54 г оксида. Вычислите молярные массы эквивалента металла и его оксида. Чему равны молярная и относительная атомная массы металла? *Ответ:* 27,9 г/моль; 35,9 г/моль; 55,8 г/моль; 55,8 а.е.м.

17. При взаимодействии 3,24 г трехвалентного металла с кислотой выделяется 4,03 л водорода (н.у.). Вычислите молярную массу эквивалента, молярную и относительную атомную массы металла.

18. Исходя из молярной массы углерода и воды, определите абсолютную массу атома углерода и молекулы воды в граммах. *Ответ:* $2,0 \cdot 10^{-23}$ г; $3,0 \cdot 10^{-23}$ г.

19. На нейтрализацию 9,797 г ортофосфорной кислоты израсходовано 7,998 г NaOH. Вычислите количество вещества эквивалента, молярную массу эквивалента и основность H_3PO_4 в этой реакции. На основании расчета напишите уравнение реакции. *Ответ:* 0,5 моль; 49 г/моль; 2.

20. На нейтрализацию 0,943 г фосфористой кислоты H_3PO_3 израсходовано 1,291 г KOH. Вычислите количество вещества эквивалента, молярную массу эквивалента и основность кислоты. На основании расчета напишите уравнение реакции. *Ответ:* 0,5 моль; 41 г/моль; 2.

Строение атома

Пример 1. Что такое квантовые числа? Какие значения они могут принимать?

Решение. Движение электрона в атоме имеет вероятностный характер. Околоядерное пространство, в котором с наибольшей вероятностью (0,9–0,95) может находиться электрон, называется атомной орбиталью (АО). Атомная орбиталь, как любая геометрическая фигура, характеризуется тремя параметрами (координатами), получившими название квантовых чисел (n, l, m_l). Квантовые числа принимают не любые, а определенные, дискретные (прерывные) значения. Соседние значения квантовых чисел различаются на единицу. Квантовые числа определяют размер (n), форму (l) и ориентацию (m_l) атомной орбитали в пространстве. Занимая ту или иную атомную орбиталь, электрон образует электронное облако, которое у электронов одного и того же атома может иметь различную форму (рис. 1). Формы электронных облаков аналогичны АО. Их также называют

электронными или атомными орбиталями. Электронное облако характеризуется четырьмя числами (n, l, m_l и m_s). Эти квантовые числа связаны с физическими свойствами электрона, и число n (главное квантовое число) характеризует энергетический (квантовый) уровень электрона; число l (орбитальное) — момент количества движения (энергетический подуровень), число m_l (магнитное) — магнитный момент, m_s — спин. Спин электрона возникает за счет вращения его вокруг собственной оси. Электроны в атоме должны отличаться хотя бы одним квантовым числом (принцип Паули), поэтому в АО могут находиться не более двух электронов, различающихся своими спинами $m_s = \pm 1/2$). В табл. 1 приведены значения и обозначения квантовых чисел, а также число электронов на соответствующем энергетическом уровне и подуровне.

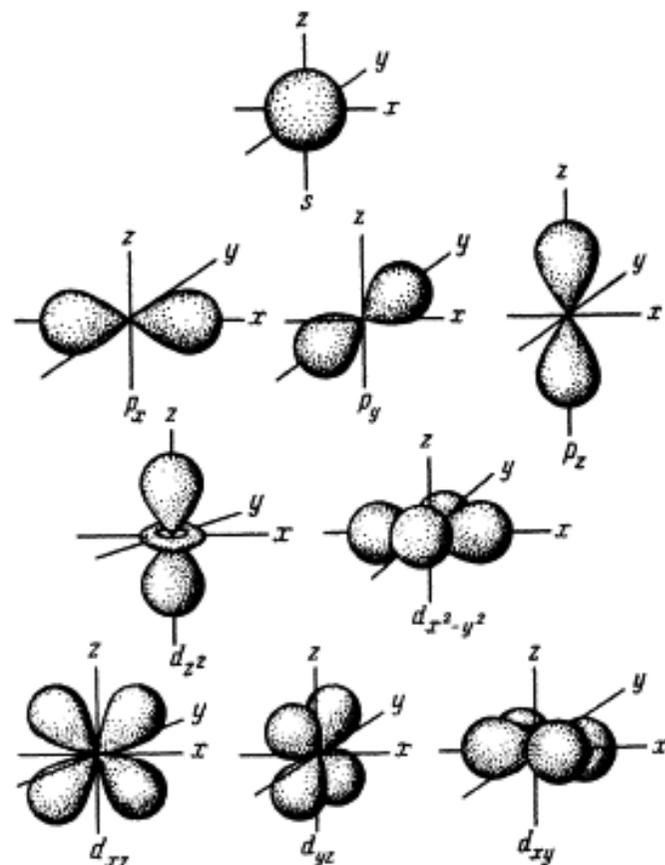


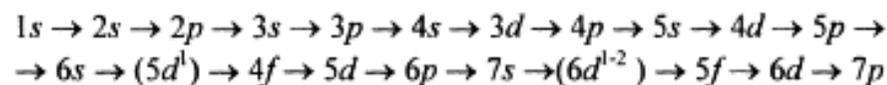
Рис. 1. Формы s-, p- и d-электронных облаков (орбиталей)

Таблица 1. Значение квантовых чисел и максимальное число электронов на квантовых уровнях и подуровнях

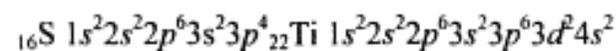
Квантовый уровень		Квантовый уровень		Магнитное квантовое число m_l	Число квантовых состояний (орбиталей)		Максимальное число электронов	
обозначение	главное квантовое число n	обозначение	подуровень		орбитальное квантовое число l	подуровень $(2l+1)$	уровень n^2	уровень $2(2l+1)$
K	1	s	0	0	1	1	2	2
L	2	s	0	0	1	1	2	8
		p	1	-1; 0; +1	3	4	6	
M	3	s	0	0	1	1	2	18
		p	1	-1; 0; +1	3	9	6	
		d	2	-2; -1; 0; +1; +2	5	16	10	
N	4	s	0	0	1	1	2	32
		p	1	-1; 0; +1	3	9	6	
		d	2	-2; -1; 0; +1; +2	5	16	10	
		f	3	-3; -2; -1; 0; +1; +2; +3	7	28	14	

Пример 2. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 16 и 22. Покажите распределение электронов этих атомов по квантовым (энергетическим) ячейкам.

Решение. Электронные формулы отображают распределение электронов в атоме по энергетическим уровням, подуровням (атомным орбиталям). Электронная конфигурация обозначается группами символов nl^x , где n — главное квантовое число, l — орбитальное квантовое число (вместо него указывают соответствующее буквенное обозначение — s, p, d, f) x — число электронов в данном подуровне (орбитали). При этом следует учитывать, что электрон занимает тот энергетический подуровень, на котором он обладает наименьшей энергией — меньшая сумма $n+l$ (правило Клечковского). Последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней следующая:



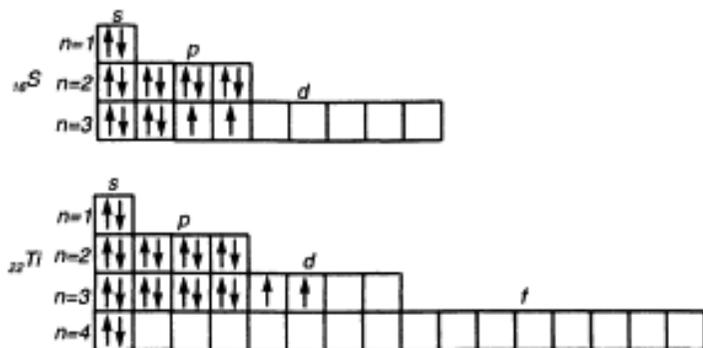
Так как число электронов в атоме элемента равно его порядковому номеру в таблице Д.И. Менделеева, то для элементов № 16 (сера) и № 22 (титан) электронные формы имеют вид:



Электронная структура атома может быть изображена также в виде схем размещения электронов в квантовых (энергетических) ячейках, которые являются схематическим изображением атомных орбиталей (АО). Квантовую ячейку обозначают в виде прямоугольника □, кружка ○ или линейки —, а электроны в этих ячейках обозначают стрелками. В каждой квантовой ячейке может быть не более двух элементов с противоположными спинами:



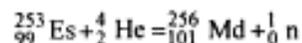
В данном пособии применяют прямоугольники. Орбитали данного подуровня заполняются сначала по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем по второму электрону с противоположными спинами (правило Хунда):



Пример 3. Изотоп 101-го элемента — менделевия (256) был получен бомбардировкой α -частицами ядер атомов эйнштейния (253). Составьте уравнение этой ядерной реакции и напишите его в сокращенной форме.

Решение. Превращение атомных ядер обусловливается их взаимодействием с элементарными частицами или друг с другом. Ядерные реакции связаны с изменением состава ядер атомов химических элементов. С помощью ядерных реакций можно из атомов одних элементов получить атомы других.

Превращение атомных ядер как при естественной, так и при искусственной радиоактивности записывают в виде уравнений ядерных реакций. При этом следует помнить, что суммы массовых чисел (цифры, стоящие у символа элемента сверху слева) и алгебраические суммы зарядов (цифры, стоящие у символа элемента внизу слева) частиц в левой и правой частях равенства должны быть равны. Данную ядерную реакцию выражают уравнением



Часто применяют сокращенную форму записи. Для приведенной реакции она имеет вид: ${}_{99}^{253}\text{Es}(\alpha, n){}_{101}^{256}\text{Md}$. В скобках пишут бомбардирующую частицу, а через запятую — частицу, образующуюся при данном процессе. В сокращенных уравнениях частицы ${}_2^4\text{He}$; ${}_1^1\text{H}$; ${}_0^1\text{n}$ обозначают соответственно α , p , d , n .

Пример 4. Исходя из сокращенных уравнений ядерных реакций (табл. 2), напишите их полные уравнения.

Решение. Ответ на вопрос см. в табл. 2.

Таблица 2. Сокращенные и полные уравнения ядерных реакций

Сокращенные уравнения	Полные уравнения
${}_{13}^{27}\text{Al}(p, \alpha){}_{12}^{24}\text{Mg}$	${}_{13}^{27}\text{Al} + {}_1^1\text{H} = {}_{12}^{24}\text{Mg} + {}_2^4\text{He}$
${}_{4}^9\text{Be}(\alpha, n){}_{6}^{12}\text{C}$	${}_{4}^9\text{Be} + {}_2^4\text{He} = {}_6^{12}\text{C} + {}_0^1\text{n}$
${}_{27}^{59}\text{Co}(n, \alpha){}_{25}^{56}\text{Mn}$	${}_{27}^{59}\text{Co} + {}_0^1\text{n} = {}_{25}^{56}\text{Mn} + {}_2^4\text{He}$
${}_{7}^{14}\text{N}(n, p){}_{6}^{14}\text{C}$	${}_{7}^{14}\text{N} + {}_0^1\text{n} = {}_6^{14}\text{C} + {}_1^1\text{H}$
${}_{16}^{32}\text{S}(d, \alpha){}_{15}^{30}\text{P}$	${}_{16}^{32}\text{S} + {}_2^2\text{D} = {}_{15}^{30}\text{P} + {}_2^4\text{He}$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

21. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 9 и 28. Покажите распределение элементов этих атомов по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

22. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 16 и 26. Распределите электроны этих атомов по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

23. Какое максимальное число электронов могут занимать s -, p -, d - и f -орбитали данного энергетического уровня? Почему? Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 31.

24. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 25 и 34. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

25. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: $4s$ или $3d$; $5s$ или $4p$? Почему? Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 21.

26. Изотоп никеля-57 образуется при бомбардировке α -частицами ядер атомов железа-54. Составьте уравнение этой ядерной реакции и напишите его в сокращенной форме.

27. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: $4d$ или $5s$; $6s$ или $5p$? Почему? Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 43.

28. Что такое изотопы? Чем можно объяснить, что у большинства элементов периодической системы атомные массы

выражаются дробным числом? Могут ли атомы разных элементов иметь одинаковую массу? Как называются подобные атомы?

29. Изотоп кремния-30 образуется при бомбардировке α -частицами ядер атомов алюминия-27. Составьте уравнение этой ядерной реакции и напишите его в сокращенной форме.

30. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 14 и 40. Сколько свободных $3d$ -орбиталей у атомов последнего элемента?

31. Изотоп углерода-11 образуется при бомбардировке протонами ядер атомов азота-14. Составьте уравнение этой ядерной реакции и напишите его в сокращенной форме.

32. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 15 и 28. Чему равен максимальный спин p -электронов у атомов первого и d -электронов у атомов второго элемента?

33. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 21 и 23. Сколько свободных $3d$ -орбиталей в атомах этих элементов?

34. Сколько и какие значения может принимать магнитное квантовое число m_l при орбитальном числе $l = 0, 1, 2$ и 3? Какие элементы в периодической системе называют s -, p -, d - и f -элементами? Приведите примеры.

35. Какие значения могут принимать квантовые числа n, l, m_l и m_s , характеризующие состояние электронов в атоме? Какие значения они принимают для внешних электронов атома магния?

36. Какие из электронных формул, отражающих строение невозбужденного атома некоторого элемента неверны: а) $1s^2 2s^2 2p^3 3s^1$; б) $1s^2 2s^2 2p^6$; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$; д) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^2$? Почему? Атомам каких элементов отвечают правильно составленные электронные формулы?

37. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 24 и 33, учитывая, что у первого происходит «провал» одного $4s$ -электрона на $3d$ -подуровень. Чему равен максимальный спин d -электронов у атомов первого и p -электронов у атомов второго элемента?

38. Квантовые числа для электронов внешнего энергетического уровня атомов некоторых элементов имеют следующие значения:

$n = 4; l = 0; m_l = 0; m_s = \pm 1/2$. Напишите электронные формулы атомов этих элементов и определите сколько свободных $3d$ -орбиталей содержит каждый из них.

39. В чем заключается принцип Паули? Может ли быть на каком-нибудь подуровне атома p^7 - или d^{12} -электронов? Почему? Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 22 и укажите его валентные электроны.

40. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 32 и 42, учитывая, что у последнего происходит «провал» одного $5s$ -электрона на $4d$ -подуровень. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

Пример 1. Какую высшую и низшую степени окисления проявляют мышьяк, селен и бром? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

Решение. Высшую степень окисления элемента определяет, как правило, номер группы периодической системы Д.И. Менделеева, в которой он находится. Низшая степень окисления определяется тем условным зарядом, который приобретает атом при присоединении того числа электронов, которое необходимо для образования устойчивой восьмизлектронной оболочки (ns^2, np^6).

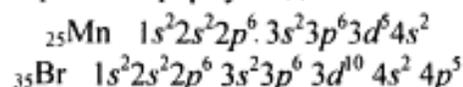
Данные элементы находятся соответственно в VA-, VIA-, VIIA-группах и имеют структуру внешнего энергетического уровня $s^2 p^3, s^2 p^4$ и $s^2 p^5$. Ответ на вопрос см. в табл. 3.

Таблица 3. Степени окисления мышьяка, селена, брома

Элемент	Степень окисления		Соединения
	высшая	низшая	
As	+5	-3	$H_3AsO_4; H_3As$
Se	+6	-2	$SeO_3; Na_2Se$
Br	+7	-1	$HBrO_4; KBr$

Пример 2. У какого из элементов четвертого периода — марганца или брома — сильнее выражены металлические свойства?

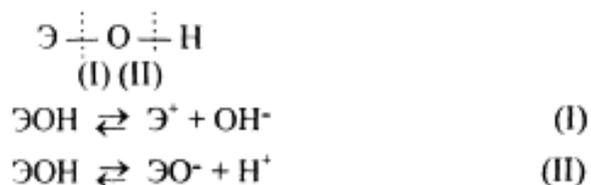
Решение. Электронные формулы данных элементов



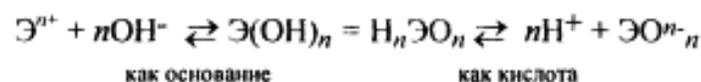
Марганец — *d*-элемент VIII-группы, а бром — *p*-элемент VIIA-группы. На внешнем энергетическом уровне у атома марганца два электрона, а у атома брома — семь. Атомы типичных металлов характеризуются наличием небольшого числа электронов на внешнем энергетическом уровне, а следовательно, тенденцией терять эти электроны. Они обладают только *восстановительными* свойствами и не образуют элементарных отрицательных ионов. Элементы, атомы которых на внешнем энергетическом уровне содержат более трех электронов, обладают определенным сродством к электрону, а следовательно, приобретают отрицательную степень окисления и даже образуют элементарные отрицательные ионы. Таким образом, марганец, как и все металлы, обладает только восстановительными свойствами, тогда как для брома, проявляющего слабые восстановительные свойства, более свойственны *окислительные* функции. Общей закономерностью для всех групп, содержащих *p*- и *d*-элементы, является преобладание металлических свойств у *d*-элементов. Следовательно, металлические свойства у марганца сильнее выражены, чем у брома.

Пример 3. Как зависят кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов от степени окисления образующих их атомов? Какие гидроксиды называются амфотерными (амфолитами)?

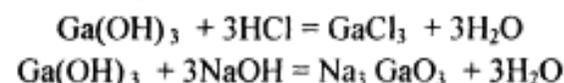
Решение. Если данный элемент проявляет переменную степень окисления и образует несколько оксидов и гидроксидов, то с увеличением степени окисления свойства последних меняются от основных к амфотерным и кислотным. Это объясняется характером электролитической диссоциации (ионизации) гидроксидов ЭОН, которая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



Полярность связей, в свою очередь, определяется разностью электроотрицательностей компонентов, размерами и эффективными зарядами атомов. Диссоциация по кислородному типу (II) протекает, если $E_{\text{O-H}} \ll E_{\text{Э-O}}$ (высокая степень окисления), а по основному типу, если $E_{\text{O-H}} \gg E_{\text{Э-O}}$ (низкая степень окисления). Если прочность связей О–Н и Э–О близки или равны, то диссоциация гидроксида может одновременно протекать и по (I), и по (II) направлениям. В этом случае речь идет об амфотерных электролитах (амфолитах):



где Э — элемент; *n* — его положительная степень окисления. В кислой среде амфолит проявляет основной характер, а в щелочной среде — кислотный характер:



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

41. Исходя из положения германия и технеция в периодической системе, составьте формулы мета- и ортогерманиевой кислот, и оксида технеция, отвечающие их высшей степени окисления. Изобразите формулы этих соединений графически.

42. Что такое энергия ионизации? В каких единицах она выражается? Как изменяется восстановительная активность *s*- и *p*-элементов в группах периодической системы с увеличением порядкового номера? Почему?

43. Что такое электроотрицательность? Как изменяется электроотрицательность *p*-элементов в периоде, в группе периодической системы с увеличением порядкового номера? Почему?

44. Исходя из положения германия, молибдена и рения в периодической системе, составьте формулы водородного соединения германия, оксида молибдена и рениевой кислоты, отвечающие их высшей степени окисления. Изобразите формулы этих соединений графически.

45. Что такое сродство к электрону? В каких единицах оно выражается? Как изменяется окислительная активность неметаллов в периоде и в группе периодической системы с увеличением порядкового номера? Ответ мотивируйте строением атома соответствующего элемента.

46. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов третьего периода периодической системы, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменяется кислотно-основной характер этих соединений при переходе от натрия к хлору? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида алюминия.

47. Какой из элементов четвертого периода — ванадий или мышьяк — обладает более выраженными металлическими свойствами? Какой из этих элементов образует газообразное соединение с водородом? Ответ мотивируйте, исходя из строения атомов данных элементов?

48. Марганец образует соединения, в которых он проявляет степень окисления +2, +3, +4, +6, +7. Составьте формулы его оксидов и гидроксидов, отвечающих этим степеням окисления. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида марганца (IV).

49. У какого элемента четвертого периода — хрома или селена — сильнее выражены металлические свойства? Какой из этих элементов образует газообразное соединение с водородом? Ответ мотивируйте строением атомов хрома и селена.

50. Какую низшую степень окисления проявляют хлор, сера, азот и углерод? Почему? Составьте формулы соединений алюминия с данными элементами в этой степени окисления. Как называются соответствующие соединения?

51. У какого из *p*-элементов пятой группы периодической системы — фосфора или сурьмы — сильнее выражены неметаллические свойства? Какое из водородных соединений данных элементов более сильный восстановитель? Ответ мотивируйте строением атома этих элементов.

52. Исходя из положения металла в периодической системе, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов более сильное основание: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Mg}(\text{OH})_2$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_2$; $\text{Cd}(\text{OH})_2$ или $\text{Sr}(\text{OH})_2$?

53. Исходя из степени окисления атомов соответствующих элементов, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов является более сильным основанием: CuOH или $\text{Cu}(\text{OH})_2$; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Sn}(\text{OH})_2$ или $\text{Sn}(\text{OH})_4$? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида олова (II).

54. Какую низшую степень окисления проявляют водород, фтор, сера и азот? Почему? Составьте формулы соединений кальция с данными элементами в этой степени окисления. Как называются соответствующие соединения?

55. Какую низшую и высшую степени окисления проявляют кремний, мышьяк, селен и хлор? Почему? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

56. Хром образует соединения, в которых он проявляет степени окисления +2, +3, +6. Составьте формулы его оксидов и гидроксидов, отвечающих этим степеням окисления. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида хрома (III).

57. Атомные массы элементов в периодической системе непрерывно увеличиваются, тогда как свойства простых тел изменяются периодически. Чем это можно объяснить? Дайте мотивированный ответ.

58. Какова современная формулировка периодического закона? Объясните, почему в периодической системе элементов аргон, кобальт, теллур и торий помещены соответственно перед калием, никелем, иодом и протактинием, хотя и имеют большую атомную массу?

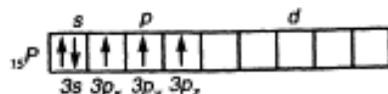
59. Какую низшую и высшую степени окисления проявляют углерод, фосфор, сера и иод? Почему? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

60. Атомы каких элементов четвертого периода периодической системы образуют оксид, отвечающий их высшей степени окисления $\text{Э}_2\text{O}_5$? Какой из них дает газообразное соединение с водородом? Составьте формулы кислот, отвечающих этим оксидам и изобразите их графически?

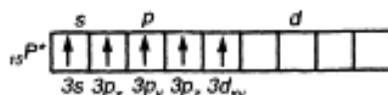
Химическая связь и строение молекул. Конденсированное состояние вещества

Пример 1. Какую валентность, обусловленную неспаренными электронами (спинвалентность), может проявлять фосфор в нормальном и возбужденном (*) состояниях?

Решение. Распределение электронов внешнего энергетического уровня фосфора ... $3s^2 3p^3$ (учитывая правило Хунда, $3s^2 3p_x 3p_y 3p_z$) по квантовым ячейкам имеет вид:



Атомы фосфора имеют свободные d -орбитали, поэтому возможен переход одного $3s$ -электрона в $3d$ -состояние:



Отсюда валентность (спинвалентность) фосфора в нормальном состоянии равна трем, а в возбужденном — пяти.

Пример 2. Что такое гибридизация валентных орбиталей? Какое строение имеют молекулы типа AB_n , если связь в них образуется за счет sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизации орбиталей атома А?

Решение. Теория валентных связей (ВС) предполагает участие в образовании ковалентных связей не только чистых АО, но и смешанных, так называемых гибридных, АО. При гибридизации первоначальная форма и энергия орбиталей (электронных облаков) взаимно изменяются и образуются орбитали (облака) новой одинаковой формы и с одинаковой энергией. Число гибридных орбиталей (q) равно числу исходных. Ответ см. в табл. 4.

Таблица 4. Гибридизация орбиталей и пространственная конфигурация молекул

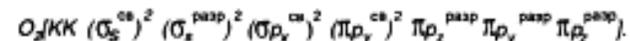
Тип молекулы	Исходные орбитали атома А	Тип гибридизации	Число гибридных орбиталей атома А	Пространственная конфигурация молекулы
AB_2	$s + p$	sp	2	Линейная
AB_3	$s + p + p$	sp^2	3	Треугольная
AB_4	$s + p + p + p$	sp^3	4	Тетраэдрическая

Пример 3. Как метод молекулярных орбиталей (МО) описывает строение двухатомных гомоядерных молекул элементов второго периода?

Решение. Метод валентных связей (ВС) не может объяснить целый ряд свойств и строение некоторых молекул (парамагнетизм молекулы O_2 ; большую прочность связей в молекулярных ионах F_2^+ и O_2^+ , чем, соответственно, в молекулах F_2 и O_2 ; наоборот, меньшую прочность связи в ионе N_2^+ , чем в молекуле N_2 ; существование молекулярного иона He_2^+ и неустойчивость молекулы He_2 и т.п.). Более плодотворным оказался другой подход к объяснению ковалентной связи — метод молекулярных орбиталей (МО). В методе МО состояние молекулы описывается как совокупность электронных молекулярных орбиталей. При этом число молекулярных орбиталей равно сумме атомных орбиталей. Молекулярной орбитали, возникающей от сложения атомных орбиталей (АО), соответствует более низкая энергия, чем исходным орбиталям. Такая МО имеет повышенную электронную плотность в пространстве между ядрами, способствует образованию химической связи и называется *связывающей*. Молекулярной орбитали, образовавшейся от вычитания атомной, соответствует более высокая энергия, чем атомной орбитали. Электронная плотность в этом случае сконцентрирована за ядрами атомов, а между ними равна нулю. Подобные МО энергетически менее выгодны, чем исходные АО, они приводят к ослаблению химической связи и называются *разрыхляющими*. Электроны, занимающие связывающие и разрыхляющие орбитали, называют соответственно связывающими (св) и разрыхляющими (разр). Заполнение молекулярных орбиталей происходит при соблюдении принципа Паули и правила Хунда по мере увеличения их энергии в такой последовательности:

$$\sigma^{ca} 1s < \sigma^{pazp} 1s < \sigma^{cb} 2s < \sigma^{pazp} 2s < \sigma^{cb} 2p_x < \pi^{cb} 2p_y = \pi^{cb} 2p_z < \pi^{pazp} 2p_y = \pi^{pazp} 2p_z < \sigma^{pazp} 2p_x$$

На рис. 2 изображена энергетическая схема образования молекулярных орбиталей из атомных для двухатомных гомоядерных (одного и того же элемента) молекул элементов второго периода. Число связывающих и разрыхляющих электронов зависит от их числа в атомах исходных элементов.



Буквами КК показано, что четыре $1s$ -электрона (два связывающих и два разрыхляющих) практически не оказывают влияния на химическую связь.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

61. Какую химическую связь называют ковалентной? Чем можно объяснить направленность ковалентной связи? Как метод валентных связей (ВС) объясняет строение молекулы воды?

62. Какую ковалентную связь называют полярной? Что служит количественной мерой полярности ковалентной связи? Исходя из значений электроотрицательности атомов соответствующих элементов определите, какая из связей: HCl , ICl , BrF — наиболее полярна.

63. Какой способ образования ковалентной связи называют донорно-акцепторным? Какие химические связи имеются в ионах NH_4^+ и BF_4^- ? Укажите донор и акцептор.

64. Как метод валентных связей (ВС) объясняет линейное строение молекулы $BeCl_2$ и тетраэдрическое CH_4 ?

65. Какую ковалентную связь называют σ -связью и какую π -связью? Разберите на примере строения молекулы азота.

66. Сколько неспаренных электронов имеет атом хлора в нормальном и возбужденном состояниях? Распределите эти электроны по квантовым ячейкам. Чему равна валентность хлора, обусловленная неспаренными электронами?

67. Распределите электроны атома серы по квантовым ячейкам. Сколько неспаренных электронов имеют ее атомы в нормальном и возбужденном состояниях? Чему равна валентность серы, обусловленная неспаренными электронами?

68. Что называют электрическим моментом диполя? Какая из молекул HCl , HBr , HI имеет наибольший момент диполя? Почему?

69. Какие кристаллические структуры называют ионными, атомными, молекулярными и металлическими? Кристаллы каких веществ — алмаз, хлорид натрия, диоксид углерода, цинк — имеют указанные структуры?

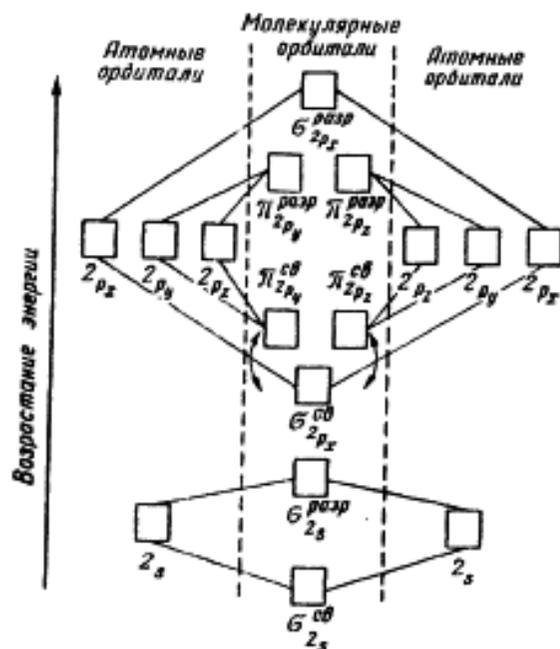


Рис. 2. Энергетическая схема образования молекулярных орбиталей и атомных для гомоядерных молекул второго периода

Следует отметить, что при образовании молекул B_2 , C_2 и N_2 энергия связывающей σ_{2p_x} -орбитали больше энергии связывающих π_{2p_y} - и π_{2p_z} -орбиталей, тогда как в молекулах O_2 и F_2 , наоборот, энергия связывающих π_{2p_y} - и π_{2p_z} -орбиталей больше энергии связывающей σ_{2p_x} -орбитали. Это нужно учитывать при изображении энергетических схем (см. рис. 2) соответствующих молекул.

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

Подобно электронным формулам, показывающим распределение электронов в атоме по атомным орбиталям, в методе МО составляют формулы молекул, отражающие их электронную конфигурацию. По аналогии с атомными s -, p -, d -, f -орбитальными молекулярные орбитали обозначаются греческими буквами σ , π , δ , ϕ . Так, электронная конфигурация молекулы O_2 записывается следующим образом:

70. Как метод валентных связей (ВС) объясняет угловое строение молекулы H_2S и линейное молекулы CO_2 ?

71. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы He_2 и молекулярного иона He_2^+ по методу молекулярных орбиталей. Как метод МО объясняет устойчивость иона He_2^+ и невозможность существования молекулы He_2 ?

72. Какую химическую связь называют водородной? Между молекулами каких веществ она образуется? Почему H_2O и HF , имея меньшую молекулярную массу, плавятся и кипят при более высоких температурах, чем их аналоги?

73. Какую химическую связь называют ионной? Каков механизм ее образования? Какие свойства ионной связи отличают ее от ковалентной? Приведите два примера типичных ионных соединений. Напишите уравнения превращения соответствующих ионов в нейтральные атомы.

74. Что следует понимать под степенью окисления атома? Определите степень окисления атома углерода и его валентность, обусловленную числом неспаренных электронов, в соединениях CH_4 , CH_3OH , HCOOH , CO_2 .

75. Какие силы молекулярного взаимодействия называют ориентационными, индукционными и дисперсионными? Когда возникают эти силы и какова их природа?

76. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулярного иона H_2^+ и молекулы H_2 по методу молекулярных орбиталей. Где энергия связи больше? Почему?

77. Какие электроны атома бора участвуют в образовании ковалентных связей? Как метод валентных связей (ВС) объясняет симметричную треугольную форму молекулы BF_3 ?

78. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы O_2 по методу молекулярных орбиталей (МО). Как метод МО объясняет парамагнитные свойства молекулы кислорода?

79. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы F_2 по методу молекулярных орбиталей (МО). Сколько электронов находится на связывающих и разрыхляющих орбиталях? Чему равен порядок связи в этой молекуле?

80. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы N_2 по методу молекулярных орбиталей (МО). Сколько электронов находится на связывающих и разрыхляющих орбиталях? Чему равен порядок связи в этой молекуле?

Энергетика химических процессов (термохимические расчеты)

При решении задач этого раздела см. табл. 5.

Науку о взаимных превращениях различных видов энергии называют термодинамикой. Термодинамика устанавливает законы этих превращений, а также направление самопроизвольного течения различных процессов в данных условиях.

При химических реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, рвутся связи в исходных веществах и возникают новые связи в конечных продуктах. Эти изменения сопровождаются поглощением или выделением энергии. В большинстве случаев этой энергией является теплота. Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называют *термохимией*. Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называют *экзотермическими*, а те, которые сопровождаются поглощением теплоты, — *эндотермическими*. Теплота реакции является, таким образом, мерой изменения свойств системы, и знание ее может иметь большое значение при определении условий протекания той или иной реакции.

При любом процессе соблюдается закон сохранения энергии как проявление более общего закона природы — закона сохранения материи. Теплота Q , поглощенная системой, идет на изменение ее внутренней энергии ΔU и на совершение работы A :

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

Внутренняя энергия системы U — это общий ее запас, включающий энергию поступательного и вращательного движений молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов, внутриядерную энергию и т.д. Внутренняя энергия — полная энергия системы без потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве, и без кинетической энергии системы как целого. Абсолютное значение внутренней энергии U веществ неизвестно, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Внутренняя энергия, как и любой вид энергии, является функцией состояния, т.е. ее изменение одно-

значно определяется начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс: $\Delta U = U_2 - U_1$, где ΔU — изменение внутренней энергии системы при переходе из начального состояния U_1 в конечное U_2 . Если $U_2 > U_1$, то $\Delta U > 0$. Если $U_2 < U_1$, то $\Delta U < 0$.

Теплота и работа функциями состояния не являются, ибо они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы. При химических реакциях A — это работа против внешнего давления, т.е. в первом приближении $A = p\Delta V$, где ΔV — изменение объема системы ($V_2 - V_1$). Так как большинство химических реакций проходит при постоянном давлении, то для изобарно-изотермического процесса ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) теплота Q_p будет равна:

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

Сумму $U + pV$ обозначим через H , тогда

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

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

$$Q_p = \Delta H.$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния: ее изменение (ΔH) определяется только начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути перехода. Нетрудно видеть, что теплота реакции в изохорно-изотермическом процессе ($V = \text{const}$; $T = \text{const}$), при котором $\Delta V = 0$, равна изменению внутренней энергии системы:

$$Q_V = \Delta U.$$

Теплоты химических процессов, протекающих при p , $T = \text{const}$ и V , $T = \text{const}$, называют *тепловыми эффектами*.

При экзотермических реакциях энтальпия системы уменьшается и $\Delta H < 0$ ($H_2 < H_1$), а при эндотермических энтальпия системы увеличивается и $\Delta H > 0$ ($H_2 > H_1$). В дальнейшем тепловые эффекты всюду выражаются через ΔH .

Термохимические расчеты основаны на законе Гесса (1840): *тепловой эффект реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода*.

Часто в термохимических расчетах применяют следствие из закона Гесса: *тепловой эффект реакции ($\Delta H_{x,p}$) равен сумме теплот образования $\Delta H_{\text{обр}}$ продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции*

$$\Delta H_{x,p} = \sum \Delta H_{\text{обр}}^{\text{прод}} - \sum \Delta H_{\text{обр}}^{\text{исх}}. \quad (1)$$

Пример 1. При взаимодействии кристаллов хлорида фосфора (V) с парами воды образуется жидкий POCl_3 и хлороводород. Реакция сопровождается выделением 111,4 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции.

Решение. Уравнения реакций, в которых около символов химических соединений указываются их агрегатные состояния или кристаллическая модификация, а также числовое значение тепловых эффектов, называют термохимическими. В термохимических уравнениях, если это специально не оговорено, указываются значения тепловых эффектов при постоянном давлении Q_p , равные изменению энтальпии системы ΔH . Значение ΔH приводят обычно в правой части уравнения, отделяя его запятой или точкой с запятой. Приняты следующие сокращенные обозначения агрегатного состояния вещества: г — газообразное, ж — жидкое, к — кристаллическое. Эти символы опускаются, если агрегатное состояние веществ очевидно.

Если в результате реакции выделяется теплота, то $\Delta H < 0$. Учитывая сказанное, составляем термохимическое уравнение данной в примере реакции:

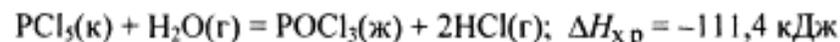
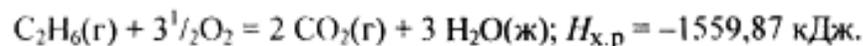


Таблица 5. Стандартные теплоты (энтальпии) образования ΔH_{298}^0

некоторых веществ

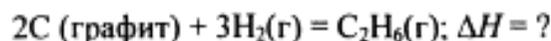
Вещество	Состояние	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔH_{298}^0 , кДж/моль
C ₂ H ₂	г	+226,75	CO	г	-110,52
CS ₂	г	+115,28	CH ₃ OH	г	-201,17
NO	г	+90,37	C ₂ H ₅ OH	г	-235,31
C ₆ H ₆	г	+82,93	H ₂ O	г	-241,83
C ₂ H ₄	г	+52,28	H ₂ O	ж	-285,84
H ₂ S	г	-20,15	NH ₄ Cl	к	-315,39
NH ₃	г	-46,19	CO ₂	г	-393,51
CH ₄	г	-74,85	Fe ₂ O ₃	к	-822,10
C ₂ H ₆	г	-84,67	TiO ₂	к	-943,90
HCl	г	-92,31	Ca(OH) ₂	к	-986,50
			Al ₂ O ₃	к	-1669,80

Пример 2. Реакция горения этана выражается термохимическим уравнением

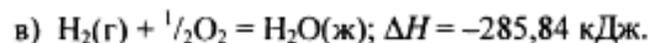
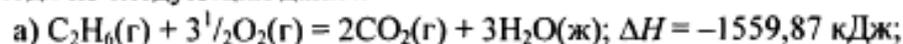


Вычислите теплоту образования этана, если известны теплоты образования CO₂(г) и H₂O(ж) (см. табл. 5).

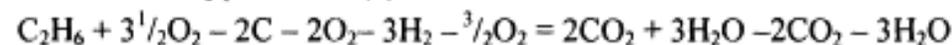
Решение. Теплотой образования (энтальпией) данного соединения называют тепловой эффект реакции образования 1 моль этого соединения из простых веществ, взятых в их устойчивом состоянии при данных условиях. Обычно теплоту образования относят к стандартному состоянию, т.е. 25° С (298 К) и 1,013·10⁵ Па и обозначают через ΔH_{298}^0 . Так как тепловой эффект с температурой изменяется незначительно, то в дальнейшем индексы опускаются и тепловой эффект обозначается через ΔH . Следовательно, нужно вычислить тепловой эффект реакции, термохимическое уравнение которой имеет вид



исходя из следующих данных:



На основании закона Гесса с термохимическими уравнениями можно оперировать так же, как и с алгебраическими. Для получения искомого результата следует уравнение (б) умножить на 2, уравнение (в) — на 3, а затем сумму этих уравнений вычислить из уравнения (а):



$$\Delta H = -1559,87 - 2(-393,51) - 3(-285,84) = +84,67 \text{ кДж;}$$

$$\Delta H = -1559,87 + 787,02 + 857,52;$$

$$C_2H_6 = 2C + 3H_2; \Delta H = +84,67 \text{ кДж.}$$

Так как теплота образования равна теплоте разложения с обратным знаком, то $\Delta H_{C_2H_6(g)}^{обр} = -84,67 \text{ кДж}$. К тому же результату придем, если для решения задачи применить вывод из закона Гесса:

$$\Delta H_{x,p} = 2\Delta H_{CO_2} + 3\Delta H_{H_2O} - \Delta H_{C_2H_6} - 3\frac{1}{2}\Delta H_{O_2}$$

Учитывая, что теплоты образования простых веществ условно приняты равными нулю

$$\Delta H_{C_2H_6} = 2\Delta H_{CO_2} + 3\Delta H_{H_2O} - \Delta H_{x,p}$$

$$\Delta H_{C_2H_6} = 2(-393,51) + 3(-285,84) + 1559,87 = -84,67;$$

$$\Delta H_{C_2H_6(g)}^{обр} = -84,67 \text{ кДж.}$$

Пример 3. Реакция горения этилового спирта выражается термохимическим уравнением



Вычислите тепловой эффект реакции, если известно, что молярная теплота парообразования C₂H₅OH(ж) равна +42,36 кДж, а теплоты образования C₂H₅OH(г), CO₂(г), H₂O(ж) см. табл. 5.

Решение. Для определения ΔH реакции необходимо знать теплоту образования C₂H₅OH(ж). Последнюю находим из данных:



$$+42,36 = -235,31 - \Delta H_{C_2H_5OH(ж)};$$

$$\Delta H_{C_2H_5OH(ж)} = -235,31 - 42,36 = -277,67 \text{ кДж.}$$

Вычисляем ΔH реакции, применяя следствия из закона Гесса:

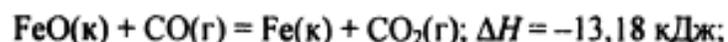
$$\Delta H_{x,p} = 2(-393,51) + 3(-285,84) + 277,67 = -1366,87 \text{ кДж.}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

81. Вычислите количество теплоты, которое выделится при восстановлении Fe_2O_3 металлическим алюминием, если было получено 335,1 г железа. *Ответ:* 2543,1 кДж.

82. Газообразный этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ можно получить при взаимодействии этилена C_2H_4 (г) и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, предварительно вычислив ее тепловой эффект. *Ответ:* -45,76 кДж.

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

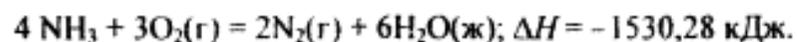
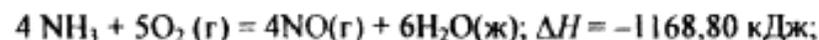


Ответ: +27,99 кДж.

84. При взаимодействии газообразных сероводорода и диоксида углерода образуются пары воды и сероуглерод CS_2 (г). Напишите термохимическое уравнение этой реакции, предварительно вычислите ее тепловой эффект. *Ответ:* +65,43 кДж.

85. Напишите термохимическое уравнение реакции между CO(г) и водородом, в результате которой образуются CH_4 (г) и $\text{H}_2\text{O(г)}$. Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 67,2 л метана в пересчете на нормальные условия? *Ответ:* 618,48 кДж.

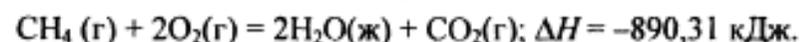
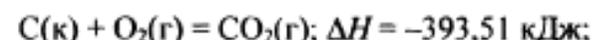
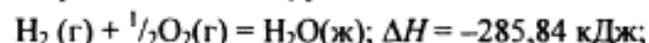
86. Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования NO ? Вычислите теплоту образования NO , исходя из следующих термохимических уравнений:



Ответ: 90,37 кДж.

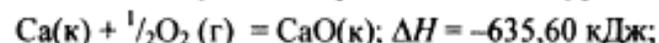
87. Кристаллический хлорид аммония образуется при взаимодействии газообразных аммиака и хлороводорода. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, предварительно вычислив ее тепловой эффект. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 10 л аммиака в пересчете на нормальные условия? *Ответ:* 78,97 кДж.

88. Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования метана? Вычислите теплоту образования метана, исходя из следующих термохимических уравнений:



Ответ: -74,88 кДж.

89. Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования гидроксида кальция? Вычислите теплоту образования гидроксида кальция, исходя из следующих термохимических уравнений:



Ответ: -986,50 кДж.

90. Тепловой эффект реакции сгорания жидкого бензина с образованием паров воды и диоксида углерода равен -3135,58 кДж. Составьте термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования C_6H_6 (ж). *Ответ:* +49,03 кДж.

91. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 165 л (н.у.) ацетилена C_2H_2 , если продуктами сгорания являются диоксид углерода и пары воды? *Ответ:* 924,88 кДж.

92. При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды и оксид азота. Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 44,8 л NO в пересчете на нормальные условия? *Ответ:* 452,37 кДж.

93. Реакция горения метилового спирта выражается термохимическим уравнением



Вычислите тепловой эффект этой реакции, если известно, что молярная теплота парообразования $\text{CH}_3\text{OH(ж)}$ равна +37,4 кДж. *Ответ:* -726,62 кДж.

94. При сгорании 11,5 г жидкого этилового спирта выделилось 308,71 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение реакции, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Вычислите теплоту образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(ж)}$. *Ответ:* -277,67 кДж.

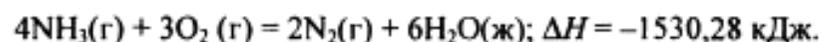
95. Реакция горения бензола выражается термохимическим уравнением



Вычислите тепловой эффект этой реакции, если известно, что молярная теплота парообразования бензола равна +33,9 кДж. *Ответ:* -3135,58 кДж.

96. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения 1 моль этана $C_2H_6(г)$, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 м³ этана в пересчете на нормальные условия? *Ответ:* 63742,86 кДж.

97. Реакция горения аммиака выражается термохимическим уравнением



Вычислите теплоту образования $NH_3(г)$. *Ответ:* -46,19 кДж/моль.

98. При взаимодействии 6,3 г железа с серой выделилось 11,31 кДж теплоты. Вычислите теплоту образования сульфида железа FeS . *Ответ:* -100,26 кДж/моль.

99. При сгорании 1 л ацетилена (н.у) выделяется 56,053 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение реакции, в результате которой образуются пары воды и диоксида углерода. Вычислите теплоту образования $C_2H_2(г)$. *Ответ:* 226,75 кДж/моль.

100. При получении молярной массы эквивалента гидроксида кальция из $CaO(к)$ и $H_2O(ж)$ выделяется 32,53 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования оксида кальция. *Ответ:* -635,6 кДж.

Химическое сродство

При решении задач этого раздела см. табл. 5-7.

Самопроизвольно могут протекать реакции, сопровождающиеся не только выделением, но и поглощением теплоты.

Реакция, идущая при данной температуре с выделением теплоты, при другой температуре проходит с поглощением теплоты. Здесь проявляется диалектический закон единства и

борьбы противоположностей. С одной стороны, система стремится к упорядочению (агрегации), к уменьшению H ; с другой стороны, система стремится к беспорядку (деагрегации). Первая тенденция растет с понижением, а вторая — с повышением температуры. Тенденцию к беспорядку характеризует величина, которую называют *энтропией*.

Энтропия S , так же как внутренняя энергия U , энтальпия H , объем V и др., является свойством вещества, пропорциональным его количеству. S, U, H, V обладают аддитивными свойствами, т.е. при соприкосновении системы суммируются. Энтропия отражает движение частиц вещества и является *мерой неупорядоченности системы*. Она возрастает с увеличением движения частиц: при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связей между атомами и т.п. Процессы, связанные с упорядоченностью системы: конденсация, кристаллизация, сжатие, упрочнение связей, полимеризация и т.п.— ведут к уменьшению энтропии. Энтропия является функцией состояния, т.е. ее изменение (ΔS) зависит только от начального (S_1) и конечного (S_2) состояний и не зависит от пути процесса:

$$\Delta S_{x,p} = \sum S_{\text{прод}}^0 - \sum S_{\text{исх}}^0 \quad (2)$$

$\Delta S = S_2 - S_1$. Если $S_2 > S_1$, то $\Delta S > 0$. Если $S_2 < S_1$, то $\Delta S < 0$.

Так как энтропия увеличивается с повышением температуры, то можно считать, что мера беспорядка равна $\approx T\Delta S$. Энтропия выражается в Дж/(моль·К). Таким образом, движущая сила процесса складывается из двух сил: стремления к упорядочению (H) и стремления к беспорядку (TS). При $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ общую движущую силу процесса, которую обозначают ΔG , можно найти из соотношения

$$\Delta G = (H_2 - H_1) - (TS_2 - TS_1); \Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Величина G называется изобарно-изотермическим потенциалом или энергией Гиббса. Итак, мерой химического сродства является убыль энергии Гиббса (ΔG), которая зависит от природы вещества, его количества и температуры. Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому

$$\Delta G_{x,p} = \sum \Delta G_{\text{обр}}^{\text{прод}} - \sum \Delta G_{\text{обр}}^{\text{исх}} \quad (3)$$

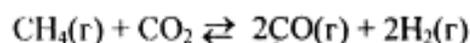
Самопроизвольно протекающие процессы идут в сторону уменьшения потенциала и, в частности, в сторону уменьшения ΔG . Если $\Delta G < 0$, процесс принципиально осуществим; если $\Delta G > 0$, процесс самопроизвольно проходить не может. Чем меньше ΔG , тем сильнее стремление к протеканию данного процесса и тем дальше он от состояния равновесия, при котором $\Delta G = 0$ и $\Delta H = T\Delta S$.

Из соотношения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ видно, что самопроизвольно могут протекать и процессы, для которых $\Delta H > 0$ (эндотермические). Это возможно, когда $\Delta S > 0$, но $|T\Delta S| > |\Delta H|$ и тогда $\Delta G < 0$. С другой стороны, экзотермические реакции ($\Delta H < 0$) самопроизвольно не протекают, если при $\Delta S < 0$ окажется, что $\Delta G > 0$.

Пример 1. В каком состоянии энтропия 1 моль вещества больше при одинаковой температуре: в кристаллическом или парообразном?

Решение. Энтропия есть мера неупорядоченности состояния вещества. В кристалле частицы (атомы, ионы) расположены упорядоченно и могут находиться лишь в определенных точках пространства, а для газа таких ограничений нет. Объем 1 моль газа гораздо больше объема 1 моль кристаллического вещества; возможность хаотичного движения молекул газа больше. А так как энтропию можно рассматривать как количественную меру хаотичности атомно-молекулярной структуры вещества, то энтропия 1 моль паров вещества больше энтропии 1 моль его кристаллов при одинаковой температуре.

Пример 2. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе



Решение. Вычислим ΔG_{298}^0 прямой реакции. Значения ΔG_{298}^0 соответствующих веществ приведены в табл. 6. Зная, что ΔG есть функция состояния и что ΔG для простых веществ, находящихся в устойчивых при стандартных условиях агрегатных состояниях, равны нулю, находим ΔG_{298}^0 процесса:

$$\Delta G_{298}^0 = 2(-137,27) + 2(0) - (-50,79 - 394,38) = +170,63 \text{ кДж.}$$

То, что $\Delta G_{298}^0 > 0$, указывает на невозможность самопроизвольного протекания прямой реакции при $T = 298\text{К}$ и давлении взятых газов равном $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (760 мм рт. ст. = 1 атм).

Таблица 6. Стандартная энергия Гиббса образования

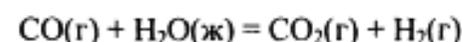
ΔG_{298}^0 некоторых веществ

Вещество	Состояние	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
BaCO ₃	к	-1138,8	FeO	к	-244,3
CaCO ₃	к	-1128,75	H ₂ O	ж	-237,19
Fe ₃ O ₄	к	-1014,2	H ₂ O	г	-228,59
BeCO ₃	к	-944,75	PbO ₂	к	-219,0
CaO	к	-604,2	CO	г	-137,27
BeO	к	-581,61	CH ₄	г	-50,79
NaF	к	-541,0	NO ₂	г	+51,84
BaO	к	-528,4	NO	г	+86,69
CO ₂	г	-394,38	C ₂ H ₂	г	+209,20
NaCl	к	-384,03			
ZnO	к	-318,2			

Таблица 7. Стандартные абсолютные энтропии ΔS_{298}^0 некоторых веществ

Вещество	Состояние	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль·К)	Вещество	Состояние	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль·К)
C	Алмаз	2,44	H ₂ O	г	188,72
C	Графит	5,69	N ₂	г	191,49
Fe	к	27,2	NH ₃	г	192,50
Ti	к	30,7	CO	г	197,91
S	Ромб.	31,9	C ₂ H ₂	г	200,82
TiO ₂	к	50,3	O ₂	г	205,03
FeO	к	54,0	H ₂ S	г	205,64
H ₂ O	ж	69,94	NO	г	210,20
Fe ₂ O ₃	к	89,96	CO ₂	г	213,65
NH ₄ Cl	к	94,5	C ₂ H ₄	г	219,45
CH ₃ OH	ж	126,8	Cl ₂	г	222,95
H ₂	г	130,59	NO ₂	г	240,46
Fe ₃ O ₄	к	146,4	PCl ₃	г	311,66
CH ₄	г	186,19	PCl ₅	г	352,71
HCl	г	186,68			

Пример 3. На основании стандартных теплот образования (см. табл. 5) и абсолютных стандартных энтропий веществ (табл. 7) вычислите ΔS_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению



Решение. $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$; ΔH и ΔS — функции состояния, поэтому

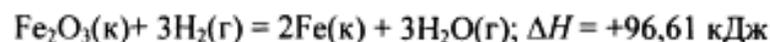
$$\Delta H_{x,p}^0 = \Sigma \Delta H_{\text{прод}}^0 - \Sigma \Delta H_{\text{исх}}^0; \Delta S_{x,p}^0 = \Sigma S_{\text{прод}}^0 - \Sigma S_{\text{исх}}^0$$

$$\Delta H_{x,p}^0 = (-393,51 + 0) - (-110,52 - 285,84) = +2,85 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{x,p}^0 = (213,65 + 130,59) - (197,91 + 69,94) = +76,39 = 0,07639 \text{ кДж / (моль} \cdot \text{К)};$$

$$\Delta G^0 = +2,85 - 298 \cdot 0,07639 = -19,91 \text{ кДж}.$$

Пример 4. Реакция восстановления Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии $\Delta S = 0,1387 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}$? При какой температуре начнется восстановление Fe_2O_3 ?

Решение. Вычисляем ΔG^0 реакции:

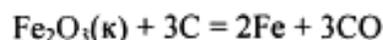
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 96,61 - 298 \cdot 0,1387 = +55,28 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta G > 0$, то реакция при стандартных условиях невозможна; наоборот, при этих условиях идет обратная реакция окисления железа (коррозия). Найдем температуру, при которой $\Delta G = 0$:

$$\Delta H = T\Delta S; T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{96,61}{0,1387} = 696,5 \text{ К}.$$

Следовательно, при температуре $\approx 696,5 \text{ К}$ начнется реакция восстановления Fe_2O_3 . Иногда эту температуру называют температурой начала реакции.

Пример 5. Вычислите ΔH^0 , ΔS и ΔG^0_T реакции, протекающей по уравнению



Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 углеродом при 500 и 1000 К?

Решение. $\Delta H_{x,p}^0$ и $\Delta S_{x,p}^0$ находим из соотношений (1) и (2):

$$\Delta H_{x,p}^0 = [3(-110,52) + 2 \cdot 0] - [-822,10 + 3 \cdot 0] = -331,56 + 822,10 = +490,54 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{x,p}^0 = (2 \cdot 27,2 + 3 \cdot 197,91) - (89,96 + 3 \cdot 5,69) = 541,1 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}.$$

Энергию Гиббса при соответствующих температурах находим из соотношения

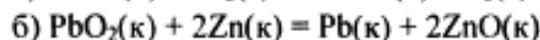
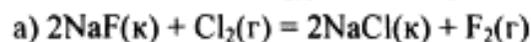
$$\Delta G_{500} = 490,54 - 500 \frac{541,1}{1000} = +219,99 \text{ кДж};$$

$$\Delta G_{1000} = 490,54 - 1000 \frac{541,1}{1000} = -50,56 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta G_{500} > 0$, а $\Delta G_{1000} < 0$, то восстановление Fe_2O_3 возможно при 1000 К и невозможно при 500 К.

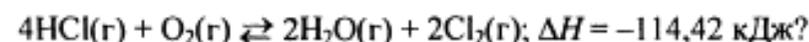
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

101. Вычислите ΔG_{298}^0 для следующих реакций:



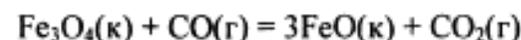
Можно ли получить фтор по реакции (а) и восстановить PbO_2 цинком по реакции (б). *Ответ:* +313,94 кДж; -417,4 кДж.

102. При какой температуре наступит равновесие системы



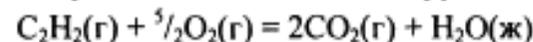
Хлор или кислород в этой системе является более сильным окислителем и при какой температуре? *Ответ:* 891 К.

103. Восстановление Fe_3O_4 оксидом углерода идет по уравнению



Вычислите ΔG_{298}^0 и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях. Чему равно ΔS_{298}^0 в этом процессе? *Ответ:* +24,19 кДж; +31,34 кДж/(моль · К).

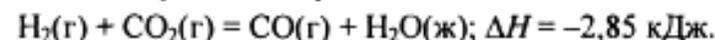
104. Реакция горения ацетилена идет по уравнению



Вычислите ΔG_{298}^0 и ΔS_{298}^0 . Объясните уменьшение энтропии в результате этой реакции. *Ответ:* -1235,15 кДж; -216,15 Дж/(моль · К).

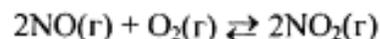
105. Уменьшается или увеличивается энтропия при переходах: а) воды в пар; б) графита в алмаз? Почему? Вычислите ΔS_{298}^0 для каждого превращения. Сделайте вывод о количественном изменении энтропии при фазовых и аллотропических превращениях. *Ответ:* а) 118,78 Дж/(моль · К); б) -3,25 Дж/(моль · К).

106. Чем можно объяснить, что при стандартных условиях невозможна экзотермическая реакция



Зная тепловой эффект реакции и абсолютные стандартные энтропии соответствующих веществ, определите ΔG_{298}^0 этой реакции. *Ответ:* +19,91 кДж.

107. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе



Ответ мотивируйте, вычислив ΔG_{298}^0 прямой реакции. *Ответ:* -69,70 кДж.

108. Исходя из значений стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ, вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению



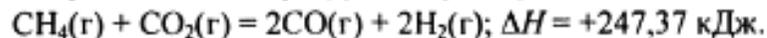
Может ли эта реакция при стандартных условиях идти самопроизвольно? *Ответ:* -92,08 кДж.

109. При какой температуре наступит равновесие системы



Ответ: $\approx 385,5 \text{ К.}$

110. При какой температуре наступит равновесие системы



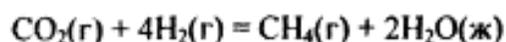
Ответ: $\approx 961,9 \text{ К.}$

111. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению



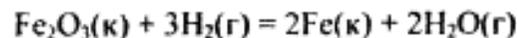
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? *Ответ:* -957,77 кДж.

112. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? *Ответ:* -130,89 кДж.

113. Вычислите ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0 , реакции, протекающей по уравнению



Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 водородом при 500 и 2000 К? *Ответ:* +96,61 кДж; 138,83 Дж/К; 27,2 кДж; -181,05 кДж.

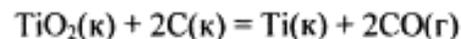
114. Какие из карбонатов: BeCO_3 , CaCO_3 или BaCO_3 — можно получить при взаимодействии соответствующих оксидов с CO_2 ? Какая реакция идет наиболее энергично? Вывод сделайте, вычислив ΔG_{298}^0 реакций. *Ответ:* +31,24 кДж; -130,17 кДж; -216,02 кДж.

115. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению



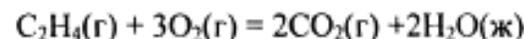
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? *Ответ:* -142,16 кДж.

116. Вычислите ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0 , реакции, протекающей по уравнению



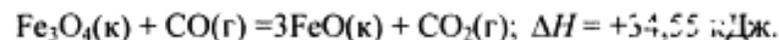
Возможна ли реакция восстановления TiO_2 углеродом при 1000 и 3000 К? *Ответ:* +722,86 кДж; 364,84 Дж/К; +358,02 кДж; -371,66 кДж.

117. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению



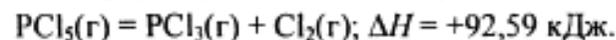
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? *Ответ:* -1331,21 кДж.

118. Определите, при какой температуре начнется реакция восстановления Fe_3O_4 , протекающая по уравнению



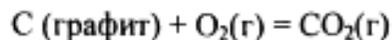
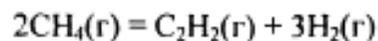
Ответ: 1102,4 К.

119. Вычислите, при какой температуре начнется диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по уравнению:



Ответ: 509 К.

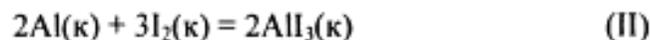
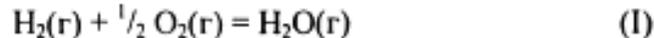
120. Вычислите изменения энтропии для реакций, протекающих по уравнениям:



Почему в этих реакциях $0 > \Delta S_{298}^0 \geq 0$. *Ответ:* 220,21 Дж/К; -198,26 Дж/К; 2,93 Дж/К.

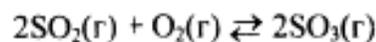
Химическая кинетика и равновесие

Кинетика — учение о скорости различных процессов, в том числе химических реакций. Критерием принципиальной осуществимости реакций является неравенство $\Delta G_{p,T} < 0$. Но это неравенство не является полной гарантией фактического течения процесса в данных условиях, не является достаточным для оценки кинетических возможностей реакции. Так, $\Delta G_{298}^0 \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = -228,59$ кДж/моль, а $\Delta G_{298}^0 \text{Al}_3(\text{к}) = -313,8$ кДж/моль и, следовательно, при $T = 298$ К и $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па возможны реакции, идущие по уравнениям:



Однако эти реакции при стандартных условиях идут только в присутствии катализатора (платина для первой и вода для второй). Катализатор как бы снимает кинетический «тормоз» и проявляется термодинамическая природа вещества. Скорость химических реакций зависит от многих факторов, основные из которых — концентрация (давление) реагентов, температура и действие катализатора. Эти же факторы определяют и достижение равновесия в реагирующей системе.

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



если объем газовой смеси уменьшится в три раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ: $[\text{SO}_2] = a$, $[\text{O}_2] = b$, $[\text{SO}_3] = c$. Согласно закону действующих масс, скорости прямой и обратной реакций до изменения объема равны

$$v_{\text{пр}} = Ka^2b, v_{\text{обр}} = K_1c^2.$$

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза: $[\text{SO}_2] = 3a$, $[\text{O}_2] = 3b$; $[\text{SO}_3] = 3c$. При новых концентрациях скорости $v'_{\text{пр}}$ прямой и обратной реакций:

$$v'_{\text{пр}} = K(3a)^2(3b) = 27Ka^2b; v_{\text{обр}} = K_1(3c)^2 = 9K_1c^2.$$

Отсюда

$$\frac{v'_{\text{пр}}}{v_{\text{пр}}} = \frac{27Ka^2b}{Ka^2b} = 27; \frac{v_{\text{обр}}}{v_{\text{обр}}} = \frac{9K_1c^2}{K_1c^2} = 9.$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной — только в девять раз. Равновесие системы сместилось в сторону образования SO_3 .

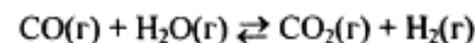
Пример 2. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30 до 70° С, если температурный коэффициент реакции равен 2.

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

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}; v_{T_2} = v_{T_1} 2^{\frac{70 - 30}{10}} = v_{T_1} 2^4 = 16v_{T_1}.$$

Следовательно, скорость реакции v_{T_2} при 70° С больше скорости реакции v_{T_1} при 30° С в 16 раз.

Пример 3. Константа равновесия гомогенной системы



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

Решение. При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, а отношение констант этих скоростей постоянно и называется константой равновесия данной системы:

$$v_{\text{пр}} = K_1[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]; v_{\text{обр}} = K_2[\text{CO}_2][\text{H}_2];$$

$$K_p = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$$

В условии задачи даны исходные концентрации, тогда как в выражение K_p входят только равновесные концентрации всех веществ системы. Предположим, что к моменту равновесия концентрация $[\text{CO}_2]_p = x$ моль/л. Согласно уравнению системы число молей образовавшегося водорода при этом будет также x моль/л. По столько же молей (x моль/л) CO и H_2O расходуется для образования по x молей CO_2 и H_2 . Следовательно, равновесные концентрации всех четырех веществ (моль/л):

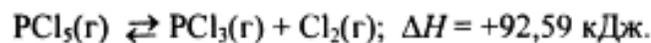
$$[\text{CO}_2]_p = [\text{H}_2]_p = x; [\text{CO}]_p = (3 - x); [\text{H}_2\text{O}]_p = (2 - x).$$

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

$$1 = \frac{x^2}{(3-x)(2-x)}; x^2 = 6 - 2x - 3x + x^2; 5x = 6, x = 1,2 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, искомые равновесные концентрации: $[\text{CO}_2]_p = 1,2$ моль/л; $[\text{H}_2]_p = 1,2$ моль/л; $[\text{CO}]_p = 3 - 1,2 = 1,8$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]_p = 2 - 1,2 = 0,8$ моль/л.

Пример 4. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению



Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции — разложения PCl_5 ?

Решение. Смещением или сдвигом химического равновесия называют изменение равновесных концентраций реагирующих веществ в результате изменения одного из условий реакции. Направление, в котором сместилось равновесие, определяется по принципу Ле Шателье: а) так как реакция разложения PCl_5 эндотермическая ($\Delta H > 0$), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру; б) так как в данной системе разложение PCl_5 ведет к увеличению объема (из одной молекулы газа образуются две газообразные молекулы), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление; в) смещения равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации PCl_5 , так и уменьшением концентрации PCl_3 или Cl_2 .

121. Окисление серы и ее диоксида протекает по уравнениям: а) $\text{S}(\text{к}) + \text{O}_2 = \text{SO}_2(\text{г})$; б) $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3(\text{г})$.

Как изменится скорость этих реакций, если объемы каждой из систем уменьшить в четыре раза?

122. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$. Как изменится скорость прямой реакции — образования аммиака, если увеличить концентрацию водорода в три раза?

123. Реакция идет по уравнению $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$. Концентрации исходных веществ до начала реакции были $[\text{N}_2] = 0,049$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,01$ моль/л. Вычислите концентрацию этих веществ, когда $[\text{NO}] = 0,005$ моль/л. *Ответ:* $[\text{N}_2] = 0,0465$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,0075$ моль/л.

124. Реакция идет по уравнению $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$. Концентрации участвующих в ней веществ (моль/л): $[\text{N}_2] = 0,80$; $[\text{H}_2] = 1,5$; $[\text{NH}_3] = 0,10$. Вычислите концентрацию водорода и аммиака, когда $[\text{N}_2] = 0,5$ моль/л. *Ответ:* $[\text{NH}_3] = 0,70$ моль/л; $[\text{H}_2] = 0,60$ моль/л.

125. Реакция идет по уравнению $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$. Константа скорости этой реакции при некоторой температуре равна 0,16. Исходные концентрации реагирующих веществ (моль/л): $[\text{H}_2] = 0,04$; $[\text{I}_2] = 0,05$. Вычислите начальную скорость реакции и ее скорость при $[\text{H}_2] = 0,03$ моль/л. *Ответ:* $3,2 \cdot 10^{-4}$; $1,92 \cdot 10^{-4}$.

126. Вычислите, во сколько раз уменьшится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от 120 до 80° С? Температурный коэффициент скорости реакции 3.

127. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры на 60° С, если температурный коэффициент скорости данной реакции 2?

128. В гомогенной системе $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ равновесные концентрации реагирующих веществ (моль/л): $[\text{CO}] = 0,2$; $[\text{Cl}_2] = 0,3$; $[\text{COCl}_2] = 1,2$. Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации Cl_2 и CO . *Ответ:* $K = 20$; $[\text{Cl}_2]_{\text{исх}} = 1,5$ моль/л; $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 1,4$ моль/л.

129. В гомогенной системе $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ равновесные концентрации реагирующих газов (моль/л): $[\text{A}] = 0,06$; $[\text{B}] = 0,12$; $[\text{C}] = 0,216$. Вычислите константу равновесия системы и исходные

концентрации веществ А и В. *Ответ:* $K = 250$; $[A]_{\text{исх}} = 0,276$ моль/л; $[B]_{\text{исх}} = 0,552$ моль/л.

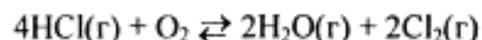
130. В гомогенной газовой системе $A + B \rightleftharpoons C + D$ равновесие установилось при концентрациях (моль/л): $[B] = 0,05$ и $[C] = 0,02$. Константа равновесия системы равна 0,04. Вычислите исходные концентрации веществ А и В. *Ответ:* $[A]_{\text{исх}} = 0,22$ моль/л; $[B]_{\text{исх}} = 0,07$ моль/л.

131. Константа скорости реакции разложения N_2O , протекающей по уравнению $2N_2O = 2N_2 + O_2$, равна $5 \cdot 10^{-4}$. Начальная концентрация N_2O равна 6,0 моль/л. Вычислите начальную скорость реакции и ее скорость, когда разложится 50% N_2O . *Ответ:* $1,8 \cdot 10^{-2}$; $4,5 \cdot 10^{-3}$.

132. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$. Как изменится скорость прямой реакции — образования CO , если концентрацию CO_2 уменьшить в четыре раза? Как следует изменить давление, чтобы повысить выход CO ?

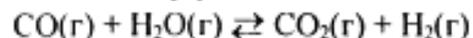
133. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы $C + H_2O(g) \rightleftharpoons CO + H_2$. Как следует изменить концентрацию и давление, чтобы сместить равновесие в сторону обратной реакции — образования водяных паров?

134. Равновесие гомогенной системы



установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $[H_2O]_p = 0,14$; $[Cl_2]_p = 0,14$; $[HCl]_p = 0,20$; $[O_2]_p = 0,32$. Вычислите исходные концентрации хлороводорода и кислорода. *Ответ:* $[HCl]_{\text{исх}} = 0,48$ моль/л; $[O_2]_{\text{исх}} = 0,39$ моль/л.

135. Вычислите константу равновесия для гомогенной системы



если равновесие концентрации реагирующих веществ (моль/л): $[CO]_p = 0,004$; $[H_2O]_p = 0,064$; $[CO_2]_p = 0,016$; $[H_2]_p = 0,016$. Чему равны исходные концентрации воды и CO ? *Ответ:* $K = 1$; $[H_2O]_{\text{исх}} = 0,08$ моль/л; $[CO]_{\text{исх}} = 0,02$ моль/л.

136. Константа равновесия гомогенной системы



при некоторой температуре равна 1. Вычислите равновесные концентрации всех реагирующих веществ, если исходные

концентрации равны (моль/л): $[CO]_{\text{исх}} = 0,10$; $[H_2O]_{\text{исх}} = 0,40$. *Ответ:* $[CO_2]_p = [H_2]_p = 0,08$; $[CO]_p = 0,02$; $[H_2O]_p = 0,32$.

137. Константа равновесия гомогенной системы $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ при некоторой температуре равна 0,1. Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,2 и 0,08 моль/л. Вычислите равновесную и исходную концентрации азота. *Ответ:* $[N_2]_p = 8$ моль/л; $[N_2]_{\text{исх}} = 8,04$ моль/л.

138. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $[NO]_p = 0,2$; $[O_2]_p = 0,1$; $[NO_2]_p = 0,1$ моль. Вычислите константу равновесия и исходную концентрацию NO и O_2 . *Ответ:* $K = 2,5$; $[NO]_{\text{исх}} = 0,3$ моль/л; $[O_2]_{\text{исх}} = 0,15$ моль/л.

139. Почему при изменении давления смещается равновесие системы $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ и не смещается равновесие системы $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$? Ответ мотивируйте на основании расчета скорости прямой и обратной реакций в этих системах до и после изменения давления. Напишите выражения для констант равновесия каждой из данных систем.

140. Исходные концентрации $[NO]_{\text{исх}}$ и $[Cl_2]_{\text{исх}}$ в гомогенной системе $2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$ составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировано 20% NO . *Ответ:* 0,416.

Способы выражения концентрации раствора

Концентрацией раствора называется содержание растворенного вещества в определенной массе или известном объеме раствора или растворителя.

Пример 1. Вычислите: а) массовую (процентную) ($c, \%$); б) молярную концентрацию (c_M); в) молярную концентрацию эквивалента (c_H); г) моляльную (c_M) концентрацию раствора H_3PO_4 , полученного при растворении 18 г кислоты в 282 см^3 воды, если плотность его $1,031 \text{ г/см}^3$. Чему равен титр T этого раствора?

Решение: а) Массовая концентрация показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащееся в 100 г (единиц массы) раствора. Так как массу 282 см³ воды можно принять равной 282 г, то масса полученного раствора 18 + 282 = 300 г и, следовательно:

$$c, \% = \frac{100 \cdot 18}{300} = 6\%.$$

$$100 - c, \%$$

б) молярная (мольно-объемная) концентрация показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора. Масса 1 л раствора 1031 г. Массу кислоты в литре раствора находим из соотношения

$$x = \frac{1031 \cdot 18}{300} = 61,86.$$

$$1031 - x$$

Молярную концентрацию раствора получим делением числа граммов Н₃Р₄ в 1 л раствора на молярную массу Н₃Р₄ (97,99 г/моль):

$$c_M = 61,86/97,99 = 0,63 \text{ М.}$$

в) молярная концентрация эквивалента (или нормальность) показывает число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора.

Так как эквивалентная масса Н₃Р₄ = $M/3 = 97,99/3 = 32,66$ г/моль, то

$$c_n = 61,86/32,66 = 1,89 \text{ н.}$$

г) молярная концентрация (или молярность) показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя. Массу Н₃Р₄ в 1000 г растворителя находим из соотношения

$$x = \frac{1000 \cdot 18}{282} = 63,83.$$

$$1000 - x$$

Отсюда $c_M = 63,83/97,99 = 0,65 \text{ м.}$

Титром раствора называют число граммов растворенного вещества в 1 см³ (мл) раствора. Так как в 1 л раствора содержится 61,86 г кислоты, то $T = 61,86/1000 = 0,06186 \text{ г/см}^3$.

Зная молярную концентрацию эквивалента и молярную массу эквивалента ($m_э$) растворенного вещества, титр легко найти по формуле

$$T = c_n m_э / 1000.$$

Пример 2. На нейтрализацию 50 см³ раствора кислоты израсходовано 25 см³ 0,5 н. раствора щелочи. Чему равна молярная концентрация эквивалентов кислоты?

Решение. Так как вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных соотношениях, то растворы равной молярной концентрации эквивалентов реагируют в равных объемах. При разных молярных концентрациях эквивалентов объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальностям, т.е.

$$V_1 V_2 = c_{n_1} : c_{n_2} \text{ или } V_1 c_{n_1} = V_2 \cdot c_{n_2}$$

$$50 c_{n_1} = 25 \cdot 0,5, \text{ откуда } c_{n_1} = 25 \cdot 0,5 / 50 = 0,25 \text{ н.}$$

Пример 3. К 1 л 10%-ного раствора КОН (пл. 1,092 г/см³) прибавили 0,5 л 5%-ного раствора КОН (пл. 1,045 г/см³). Объем смеси довели до 2 л. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

Решение. Масса одного литра 10%-ного раствора КОН равна 1092 г. В этом растворе содержится $1092 \cdot 10/100 = 109,2$ г КОН. Масса 0,5 л 5%-ного раствора $1045 \cdot 0,5 = 522,5$ г. В этом растворе содержится $522,5 \cdot 5/100 = 26,125$ г КОН.

В общем объеме полученного раствора (2 л) содержание КОН составляет $109,2 + 26,125 = 135,325$ г. Отсюда молярная концентрация раствора $c_M = 135,325/(2 \cdot 56,1) = 1,2 \text{ М}$, где 56,1 г/моль — молярная масса КОН.

Пример 4. Какой объем 96%-ной кислоты плотностью 1,84 г/см³ потребуется для приготовления 3 л 0,4 н. раствора?

Решение. Эквивалентная масса Н₂SO₄ = $M/2 = 98,08/2 = 49,04$ г/моль. Для приготовления 3 л 0,4 н. раствора требуется $49,04 \cdot 0,4 \cdot 3 = 58,848$ г Н₂SO₄. Масса 1 см³ 96%-ной кислоты 1,84 г. В этом растворе содержится $1,84 \cdot 96/100 = 1,766$ г Н₂SO₄.

Следовательно, для приготовления 3 л 0,4 н. раствора надо взять $58,848 : 1,766 = 33,32 \text{ см}^3$ этой кислоты.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

141. Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента 20%-ного раствора хлорида кальция плотностью 1,178 г/см³. *Ответ:* 2,1 М; 4,2 н.

142. Чему равна молярная концентрация эквивалента 30%-ного раствора NaOH плотностью $1,328 \text{ г/см}^3$? К 1 л этого раствора прибавили 5 л воды. Вычислите массовую (процентную) долю полученного раствора. *Ответ:* 9,96 н.; 6,3%.

143. К 3 л 10%-ного раствора HNO_3 плотностью $1,054 \text{ г/см}^3$ прибавили 5 л 2%-ного раствора той же кислоты плотностью $1,009 \text{ г/см}^3$. Вычислите массовую (процентную) и молярную концентрации полученного раствора, объем которого равен 8 л. *Ответ:* 5,0%; 0,82 М.

144. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и моляльную концентрацию 20,8%-ного раствора HNO_3 плотностью $1,12 \text{ г/см}^3$. Сколько граммов кислоты содержится в 4 л этого раствора? *Ответ:* 3,70 н.; 4,17 М; 931,8 г.

145. Вычислите молярную концентрацию эквивалента, молярную и моляльную концентрации 16%-ного раствора хлорида алюминия плотностью $1,149 \text{ г/см}^3$. *Ответ:* 4,14 н.; 1,38 М; 1,43 М.

146. Сколько и какого вещества останется в избытке, если к 75 см^3 0,3 н. раствора H_2SO_4 прибавить 125 см^3 0,2 н. раствора KOH? *Ответ:* 0,14 г KOH.

147. Для осаждения в виде AgCl всего серебра, содержащегося в 100 см^3 раствора AgNO_3 , потребуется 50 см^3 0,2 н. раствора HCl. Какова молярная концентрация эквивалента раствора AgNO_3 ? Какая масса AgCl выпала в осадок? *Ответ:* 0,1 н.; 1,433 г.

148. Какой объем 20,01%-ного раствора HCl (пл. $1,100 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 1 л 10,17%-ного раствора (пл. $1,050 \text{ г/см}^3$)? *Ответ:* $485,38 \text{ см}^3$.

149. Смешали 10 см^3 10%-ного раствора HNO_3 (пл. $1,056 \text{ г/см}^3$) и 100 см^3 30%-ного раствора HNO_3 (пл. $1,184 \text{ г/см}^3$). Вычислите массовую (процентную) долю полученного раствора. *Ответ:* 28,38%.

150. Какой объем 50%-ного раствора KOH (пл. $1,538 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 3 л 6%-ного раствора (пл. $1,048 \text{ г/см}^3$). *Ответ:* $245,5 \text{ см}^3$.

151. Какой объем 10%-ного раствора карбоната натрия (пл. $1,105 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 5 л 2%-ного раствора (пл. $1,02 \text{ г/см}^3$). *Ответ:* $923,1 \text{ см}^3$.

152. На нейтрализацию 31 см^3 0,16 н. раствора щелочи требуется 217 см^3 раствора H_2SO_4 ? Чему равны молярная концентрация эквивалента и титр раствора H_2SO_4 ? *Ответ:* 0,023 н.; $1,127 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$.

153. Какой объем 0,3 н. раствора кислоты требуется для нейтрализации раствора, содержащего 0,32 г NaOH в 40 см^3 ? *Ответ:* $26,6 \text{ см}^3$.

154. На нейтрализацию 1 л раствора, содержащего 1,4 г KOH, требуется 50 см^3 раствора кислоты. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора кислоты. *Ответ:* 0,5 н.

155. Какая масса HNO_3 содержалась в растворе, если на нейтрализацию его потребовалось 35 см^3 0,4 н. раствора NaOH? Каков титр раствора NaOH? *Ответ:* 0,882 г; $0,016 \text{ г/см}^3$.

156. Какую массу NaNO_3 нужно растворить в 400 г воды, чтобы приготовить 20%-ный раствор? *Ответ:* 100 г.

157. Смешали 300 г 20%-ного раствора и 500 г 40%-ного раствора NaCl. Чему равна массовая доля полученного раствора? *Ответ:* 32,5%.

158. Смешали 247 г 62%-ного и 145 г 18%-ного раствора серной кислоты. Какова массовая доля полученного раствора? *Ответ:* 45,72%.

159. Из 700 г 60%-ной серной кислоты выпариванием удалили 200 г воды. Чему равна массовая доля оставшегося раствора? *Ответ:* 84%.

160. Из 10 кг 20%-ного раствора при охлаждении выделилось 400 г соли. Чему равна массовая доля охлажденного раствора? *Ответ:* 16,7%.

Свойства растворов

Пример 1. Вычислите температуры кристаллизации и кипения 2%-ного водного раствора глюкозы.

Решение. По закону Рауля понижение температуры кристаллизации и повышение температуры кипения раствора (ΔT) по сравнению с температурами кристаллизации и кипения растворителя выражаются уравнением

$$\Delta T = K \frac{m \cdot 1000}{M m_1}, \quad (1)$$

где K — криоскопическая или эбулиоскопическая константа. Для воды они соответственно равны $1,86$ и $0,52^\circ$; m и M — соответственно масса растворенного вещества и его молярная масса; m_1 — масса растворителя.

Понижение температуры кристаллизации 2%-ного раствора $C_6H_{12}O_6$ находим по формуле (1):

$$\Delta T = 1,86 \frac{2 \cdot 1000}{180 \cdot 98} = 0,21^\circ.$$

Вода кристаллизуется при $0^\circ C$, следовательно, температура кристаллизации раствора $0 - 0,21 = -0,21^\circ C$.

По формуле (1) находим и повышение температуры кипения 2%-ного раствора:

$$\Delta T = 0,52 \frac{2 \cdot 1000}{180 \cdot 98} = 0,06^\circ.$$

Вода кипит при $100^\circ C$, следовательно, температура кипения этого раствора $100 + 0,06 = 100,06^\circ C$.

Пример 2. Раствор, содержащий 1,22 г бензойной кислоты C_6H_5COOH в 100 г сероуглерода, кипит при $46,529^\circ C$. Температура кипения сероуглерода $46,3^\circ C$. Вычислите эбулиоскопическую константу сероуглерода.

Решение. Повышение температуры кипения $\Delta T = 46,529 - 46,3 = 0,229^\circ$. Молярная масса бензойной кислоты 122 г/моль. По формуле (1) находим эбулиоскопическую константу:

$$K_{эб} = \frac{\Delta T M m_1}{m \cdot 1000} = \frac{0,229 \cdot 122 \cdot 100}{1,22 \cdot 1000} = 2,29^\circ.$$

Пример 3. Раствор, содержащий 11,04 г глицерина в 800 г воды, кристаллизуется при $-0,279^\circ C$. Вычислите молярную массу глицерина.

Решение. Температура кристаллизации чистой воды $0^\circ C$, следовательно, понижение температуры кристаллизации $\Delta T = 0 - (-0,279) = 0,279^\circ$. Масса глицерина m (г), приходящаяся на 1000 г воды, равна:

$$m = \frac{11,04 \cdot 1000}{800} = 13,8.$$

Подставляя в уравнение

$$M = K \frac{m}{\Delta T} \quad (2)$$

числовые значения, вычисляем молярную массу глицерина:

$$M = \frac{1,86 \cdot 13,8}{0,279} = 92 \text{ г/моль.}$$

Пример 4. Вычислите массовую долю (%) водного раствора мочевины $(NH_2)_2CO$, зная, что температура кристаллизации этого раствора равна $-0,465^\circ C$.

Решение. Температура кристаллизации чистой воды $0^\circ C$, следовательно $\Delta T = 0 - (-0,465) = +0,465^\circ$. Молярная масса мочевины 60 г/моль. Находим массу m (г) растворенного вещества, приходящуюся на 1000 г воды, по формуле (2):

$$m = \frac{\Delta T M}{K} = \frac{0,465 \cdot 60}{1,86} = 15.$$

Общая масса раствора, содержащего 15 г мочевины, составляет $1000 + 15 = 1015$ г. Процентное содержание мочевины в данном растворе находим из соотношения

$$\begin{array}{l} \text{в } 1015 \text{ г раствора} \text{ — } 15 \text{ г вещества} \\ \text{» } 100 \text{ » } \text{ » } \text{ — } x \text{ »} \end{array} \quad x = 1,48\%.$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

161. Раствор, содержащий 0,512 г неэлектролита в 100 г бензола, кристаллизуется при $5,296^\circ C$. Температура кристаллизации бензола $5,5^\circ C$. Криоскопическая константа $5,1^\circ$. Вычислите молярную массу растворенного вещества. *Ответ:* 128 г/моль.

162. Вычислите массовую долю (%) водного раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$, зная, что температура кристаллизации раствора $-0,93^\circ C$. Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$. *Ответ:* 14,6%.

163. Вычислите температуру кристаллизации раствора мочевины $(NH_2)_2CO$, содержащего 5 г мочевины в 150 г воды. Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$. *Ответ:* $-1,03^\circ C$.

164. Раствор, содержащий 3,04 г камфоры $C_{10}H_{16}O$ в 100 г бензола, кипит при $80,714^\circ C$. Температура кипения бензола $80,2^\circ C$. Вычислите эбулиоскопическую константу бензола. *Ответ:* $2,57^\circ$.

165. Вычислите массовую долю (%) водного раствора глицерина $C_3H_5(OH)_3$, зная, что этот раствор кипит при $100,39^\circ\text{C}$. Эбулиоскопическая константа воды $0,52^\circ$. *Ответ:* 6,45%.

166. Вычислите молярную массу неэлектролита, зная, что раствор, содержащий 2,25 г этого вещества в 250 г воды, кристаллизуется при $-0,279^\circ\text{C}$. Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$. *Ответ:* 60 г/моль.

167. Вычислите температуру кипения 5%-ного раствора нафталина $C_{10}H_8$ в бензоле. Температура кипения бензола $80,2^\circ\text{C}$. Эбулиоскопическая константа его $2,57^\circ$. *Ответ:* $81,25^\circ\text{C}$.

168. Раствор, содержащий 25,65 г некоторого неэлектролита в 300 г воды, кристаллизуется при $-0,465^\circ\text{C}$. Вычислите молярную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$. *Ответ:* 342 г/моль.

169. Вычислите криоскопическую константу уксусной кислоты, зная, что раствор, содержащий 4,25 г антрацена $C_{14}H_{10}$ в 100 г уксусной кислоты, кристаллизуется при $15,718^\circ\text{C}$. Температура кристаллизации уксусной кислоты $16,65^\circ\text{C}$. *Ответ:* $3,9^\circ$.

170. При растворении 4,86 г серы в 60 г бензола температура кипения его повысилась на $0,81^\circ$. Сколько атомов содержит молекула серы в этом растворе. Эбулиоскопическая константа бензола $2,57^\circ$. *Ответ:* 8.

171. Температура кристаллизации раствора, содержащего 66,3 г некоторого неэлектролита в 500 г воды, равна $-0,558^\circ\text{C}$. Вычислите молярную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$. *Ответ:* 442 г/моль.

172. Какую массу анилина $C_6H_5NH_2$ следует растворить в 50 г этилового эфира, чтобы температура кипения раствора была выше температуры кипения этилового эфира на $0,53^\circ$. Эбулиоскопическая константа этилового эфира $2,12^\circ$. *Ответ:* 1,16 г.

173. Вычислите температуру кристаллизации 2%-ного раствора этилового спирта C_2H_5OH . Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$. *Ответ:* $-0,82^\circ\text{C}$.

174. Сколько граммов мочевины $(NH_2)_2CO$ следует растворить в 75 г воды, чтобы температура кристаллизации понизилась на $0,465^\circ$? Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$. *Ответ:* 1,12 г.

175. Вычислите массовую долю (%) водного раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$, зная, что этот раствор кипит при $100,26^\circ\text{C}$. Эбулиоскопическая константа воды $0,52^\circ$. *Ответ:* 8,25%.

176. Сколько граммов фенола C_6H_5OH следует растворить в 125 г бензола, чтобы температура кристаллизации раствора была ниже температуры кристаллизации бензола на $1,7^\circ$? Криоскопическая константа бензола $5,1^\circ$. *Ответ:* 3,91 г.

177. Сколько граммов мочевины $(NH_2)_2CO$ следует растворить в 250 г воды, чтобы температура кипения повысилась на $0,26^\circ$? Эбулиоскопическая константа воды $0,52^\circ$. *Ответ:* 7,5 г.

178. При растворении 2,3 г некоторого неэлектролита в 125 г воды температура кристаллизации понижается на $0,372^\circ$. Вычислите молярную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$. *Ответ:* 92 г/моль.

179. Вычислите температуру кипения 15%-ного водного раствора пропилового спирта C_3H_7OH . Эбулиоскопическая константа воды $0,52^\circ$. *Ответ:* $101,52^\circ\text{C}$.

180. Вычислите массовую долю (%) водного раствора метанола CH_3OH , температура кристаллизации которого $-2,79^\circ\text{C}$. Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$. *Ответ:* 4,58%.

Ионно-молекулярные (ионные) реакции обмена

При решении задач этого раздела см. табл. 9 и табл. III приложения.

Ионно-молекулярные, или ионные, уравнения реакций обмена отражают состояние электролита в растворе. В этих уравнениях сильные растворимые электролиты, поскольку они полностью диссоциированы, записывают в виде ионов, а слабые электролиты малорастворимые и газообразные вещества, записывают в молекулярной форме.

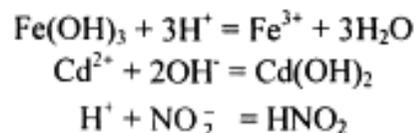
В ионно-молекулярном уравнении одинаковые ионы из обеих его частей исключаются. При составлении ионно-молекулярных уравнений следует помнить, что сумма электрических зарядов левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов в правой части уравнения.

Пример 1. Напишите ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ: а) HCl и $NaOH$; б) $Pb(NO_3)_2$ и Na_2S ; в) $NaClO$ и HNO_3 ; г) K_2CO_3 и H_2SO_4 ; д) CH_3COOH и $NaOH$.

192. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) $\text{Be}(\text{OH})_2$ и NaOH ; б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и HNO_3 ; в) ZnOHNO_3 и HNO_3 .

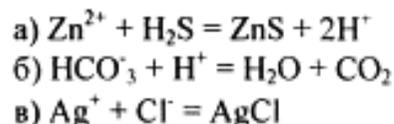
193. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) Na_3PO_4 и CaCl_2 ; б) K_2CO_3 и BaCl_2 ; в) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и KOH .

194. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



195. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) CdS и HCl ; б) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и NaOH ; в) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и CoCl_2 .

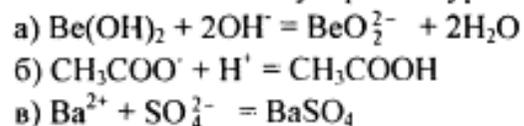
196. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



197. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) H_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; б) FeCl_3 и NH_4OH ; в) CH_3COONa и HCl .

198. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) FeCl_3 и KOH ; б) NiSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; в) MgCO_3 и HNO_3 .

199. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



200. Какие из веществ — NaCl , NiSO_4 , $\text{Be}(\text{OH})_2$, KHCO_3 — взаимодействуют с раствором гидроксида натрия. Запишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения этих реакций.

Гидролиз солей

Химическое обменное взаимодействие ионов растворенной соли с водой, приводящее к образованию слабодиссоциирующих продуктов (молекул слабых кислот или оснований, анионов кислотных или катионов основных солей) и сопровождающееся изменением pH среды, называется *гидролизом*.

Пример 1. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей: а) KCN ; б) Na_2CO_3 ; в) ZnSO_4 . Определите реакцию среды растворов этих солей.

Решение. а) Цианид калия KCN — соль слабой одноосновной кислоты (см. табл. I приложения) HCN и сильного основания KOH . При растворении в воде молекулы KCN полностью диссоциируют на катионы K^+ и анионы CN^- . Катионы K^+ не могут связывать ионы OH^- воды, так как KOH — сильный электролит. Анионы же CN^- связывают ионы H^+ воды, образуя молекулы слабого электролита HCN . Соль гидролизуеться по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза



или в молекулярной форме

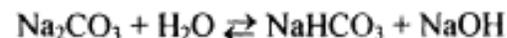


В результате гидролиза в растворе появляется некоторый избыток ионов OH^- , поэтому раствор KCN имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

б) Карбонат натрия Na_2CO_3 — соль слабой многоосновной кислоты и сильного основания. В этом случае анионы соли CO_3^{2-} , связывая водородные ионы воды, образуют анионы кислой соли HCO_3^- , а не молекулы H_2CO_3 , так как ионы HCO_3^- диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы H_2CO_3 . В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизуеться по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза



или в молекулярной форме

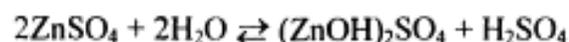


В растворе появляется избыток ионов OH^- , поэтому раствор Na_2CO_3 имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

в) Сульфат цинка $ZnSO_4$ — соль слабого многокислотного основания $Zn(OH)_2$ и сильной кислоты H_2SO_4 . В этом случае катионы Zn^{2+} связывают гидроксильные ионы воды, образуя катионы основной соли $ZnOH^+$. Образование молекул $Zn(OH)_2$ не происходит, так как ионы $ZnOH^+$ диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы $Zn(OH)_2$. В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизуется по катиону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза



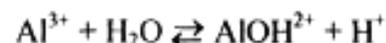
или в молекулярной форме



В растворе появляется избыток ионов водорода, поэтому раствор $ZnSO_4$ имеет кислую реакцию ($pH < 7$).

Пример 2. Какие продукты образуются при смешивании растворов $Al(NO_3)_3$ и K_2CO_3 ? Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнение реакции.

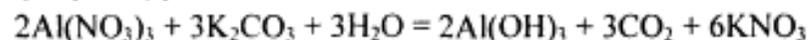
Решение. Соль $Al(NO_3)_3$ гидролизуется по катиону, а K_2CO_3 — по аниону:



Если растворы этих солей находятся в одном сосуде, то идет взаимное усиление гидролиза каждой из них, ибо ионы H^+ и OH^- образуют молекулу слабого электролита H_2O . При этом гидролитическое равновесие сдвигается вправо и гидролиз каждой из взятых солей идет до конца с образованием $Al(OH)_3$ и CO_2 (H_2CO_3). Ионно-молекулярное уравнение:



молекулярное уравнение:



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

201. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза, происходящего при смешивании растворов K_2S и $CrCl_3$. Каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты.

202. К раствору $FeCl_3$ добавили следующие вещества: а) HCl ; б) KOH ; в) $ZnCl_2$; г) Na_2CO_3 . В каких случаях гидролиз хлорида железа (III) усилится? Почему? Составьте ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

203. Какие из солей — $Al_2(SO_4)_3$, K_2S , $Pb(NO_3)_2$, KCl — подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение ($7 < pH < 7$) имеют растворы этих солей?

204. При смешивании $FeCl_3$ и Na_2CO_3 каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Выразите этот совместный гидролиз ионно-молекулярным и молекулярным уравнениями.

205. К раствору Na_2CO_3 добавили следующие вещества: а) HCl ; б) $NaOH$; в) $Cu(NO_3)_2$; г) K_2S . В каких случаях гидролиз карбоната натрия усилится? Почему? Составьте ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

206. Какое значение pH ($7 < pH < 7$) имеют растворы солей Na_2S , $AlCl_3$, $NiSO_4$? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

207. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей $Pb(NO_3)_2$, Na_2CO_3 , $Fe_2(SO_4)_3$. Какое значение pH ($7 < pH < 7$) имеют растворы этих солей?

208. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей CH_3COOK , $ZnSO_4$, $Al(NO_3)_3$. Какое значение pH ($7 < pH < 7$) имеют растворы этих солей?

209. Какое значение pH ($7 < pH < 7$) имеют растворы солей Na_3PO_4 , K_2S , $CuSO_4$? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

210. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей $CuCl_2$, $CaCO_3$, $Cr(NO_3)_3$. Какое значение pH ($7 < pH < 7$) имеют растворы этих солей?

211. Какие из солей — $RbCl$, $Cr_2(SO_4)_3$, $Ni(NO_3)_2$, Na_2SO_3 — подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH ($7 < pH < 7$) имеют растворы этих солей?

212. К раствору $Al_2(SO_4)_3$ добавили следующие вещества: а) H_2SO_4 ; б) KOH ; в) Na_2SO_3 ; г) $ZnSO_4$. В каких случаях гидролиз сульфата алюминия усилится? Почему? Составьте ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

213. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: Na_2CO_3 или Na_2SO_3 ; $FeCl_3$ или $FeCl_2$? Почему? Составьте ионно-молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

214. При смешивании растворов $Al_2(SO_4)_3$ и Na_2CO_3 каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения происходящего совместного гидролиза.

215. Какая из солей — $NaBr$, Na_2S , K_2CO_3 , $CoCl_2$ — подвергается гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Определите pH ($7 < pH < 7$) растворов этих солей?

216. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: $NaCN$ или $NaClO$; $MgCl_2$ или $ZnCl_2$? Почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

217. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза соли, раствор которого имеет: а) щелочную реакцию; б) кислую реакцию.

218. Какое значение pH ($7 < pH < 7$) имеют растворы следующих солей: K_3PO_4 , $Pb(NO_3)_2$, Na_2S ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

219. Какие из солей — K_2CO_3 , $FeCl_3$, K_2SO_4 , $ZnCl_2$ — подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Определите pH ($7 < pH < 7$) растворов этих солей.

220. При смешивании растворов $Al_2(SO_4)_3$ и Na_2S каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Выразите этот совместный гидролиз ионно-молекулярным и молекулярным уравнениями.

Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительными называют реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. *Под степенью окисления (n) понимают условный заряд атома, который вычисляют исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов.* Иными словами: *степень окисления — это условный заряд, который приобрел бы атом элемента, если предположить, что он принял или отдал то или иное число электронов.*

Окисление-восстановление — это единый, взаимосвязанный процесс. *Окисление приводит к повышению степени окисления восстановителя, а восстановление — к ее понижению у окислителя.*

Повышение или понижение степени окисления атомов отражается в электронных уравнениях: окислитель принимает электроны, а восстановитель их отдает. При этом не имеет значения, переходят ли электроны от одного атома к другому полностью и образуются ионные связи или электроны только оттягиваются к более электроотрицательному атому и возникает полярная связь. О способности того или иного вещества проявлять окислительные, восстановительные или двойственные (как окислительные, так и восстановительные) свойства можно судить по степени окисления атомов окислителя и восстановителя.

Атом того или иного элемента в своей высшей степени окисления не может ее повысить (отдать электроны) и проявляет только окислительные свойства, а в своей низшей степени окисления не может ее понизить (принять электроны) и проявляет только восстановительные свойства. Атом же элемента, имеющий промежуточную степень окисления, может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Например:

$N^{5+}(HNO_3)$	$S^{6+}(H_2SO_4)$	} проявляют только окислительные свойства;
$N^{4+}(NO_2)$	$S^{4+}(SO_2)$	
$N^{3+}(HNO_2)$	} проявляют окислительные и восстановительные свойства;	
$N_2^+(NO)$		$S^{2+}(SO)$
$N^+(N_2O)$		
$N^0(N_2)$	$S^0(S_2; S_8)$	} проявляют только восстановительные свойства
$N^-(NH_2OH)$	$S^{-1}(H_2S_2)$	
$N^2-(N_2H_4)$		
$N^3-(NH_3)$	$S^{-2}(H_2S)$	

При окислительно–восстановительных реакциях валентность атомов может и не меняться. Например, в окислительно–восстановительной реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{H}^+\text{Cl}^-$ валентность атомов водорода и хлора до и после реакции равна единице. Изменилась их степень окисления. Валентность определяет число связей, образованных данным атомом, и поэтому знака заряда не имеет. Степень же окисления имеет знак плюс или минус.

Пример 1. Исходя из степени окисления (n) азота, серы и марганца в соединениях NH_3 , HNO_2 , HNO_3 , H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 , MnO_2 и KMnO_4 , определите, какие из них могут быть только восстановителями, только окислителями и какие проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

Решение. Степень окисления азота в указанных соединениях соответственно равна: -3 (низшая), $+3$ (промежуточная), $+5$ (высшая); $n(\text{S})$ соответственно равна: -2 (низшая), $+4$ (промежуточная), $+6$ (высшая); $n(\text{Mn})$ соответственно равна: $+4$ (промежуточная), $+7$ (высшая). Отсюда: NH_3 , H_2S — только восстановители; HNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4 — только окислители; HNO_2 , H_2SO_3 , MnO_2 — окислители и восстановители.

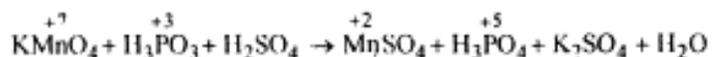
Пример 2. Могут ли происходить окислительно–восстановительные реакции между следующими веществами: а) H_2S и HI ; б) H_2S и H_2SO_3 ; в) H_2SO_3 и HClO_4 ?

Решение. а) Степень окисления в H_2S $n(\text{S}) = -2$; в HI $n(\text{I}) = -1$. Так как и сера, и йод находятся в своей низшей степени окисления, то оба вещества проявляют только восстановительные свойства и взаимодействовать друг с другом не могут; б) в H_2S $n(\text{S}) = -2$ (низшая), в H_2SO_3 $n(\text{S}) = +4$ (промежуточная).

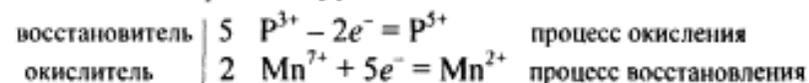
Следовательно, взаимодействие этих веществ возможно, причем H_2SO_3 является окислителем:

в) в H_2SO_3 $n(\text{S}) = +4$ (промежуточная); в HClO_4 $n(\text{Cl}) = +7$ (высшая). Взятые вещества могут взаимодействовать, H_2SO_3 в этом случае будет проявлять восстановительные свойства.

Пример 3. Составьте уравнения окислительно–восстановительной реакции, идущей по схеме:



Решение. Если в условии задачи даны как исходные вещества, так и продукты их взаимодействия, то написание уравнения реакции сводится, как правило, к нахождению и расстановке коэффициентов. Коэффициенты определяют методом электронного баланса с помощью электронных уравнений. Вычисляем, как изменяют степень окисления восстановитель и окислитель, и отражаем это в электронных уравнениях:

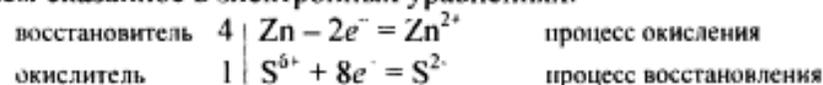


Общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, которые присоединяет окислитель. Общее наименьшее кратное для отданных и принятых электронов десять. Разделив это число на 5, получаем коэффициент 2 для окислителя и продукта его восстановления, а при делении 10 на 2 получаем коэффициент 5 для восстановителя и продукта его окисления. Коэффициент перед веществами, атомы которых не меняют свою степень окисления, находят подбором. Уравнение реакции будет иметь вид



Пример 4. Составьте уравнение реакции взаимодействия цинка с концентрированной серной кислотой, учитывая максимальное восстановление последней.

Решение. Цинк, как любой металл, проявляет только восстановительные свойства. В концентрированной серной кислоте окислительная функция принадлежит сере ($+6$). Максимальное восстановление серы означает, что она приобретает минимальную степень окисления. Минимальная степень окисления серы как p -элемента VIA-группы равна -2 . Цинк как металл IIВ-группы имеет постоянную степень окисления $+2$. Отражаем сказанное в электронных уравнениях:



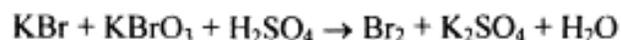
Составляем уравнение реакции:



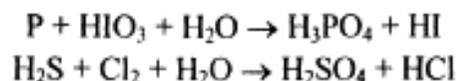
Перед H_2SO_4 стоит коэффициент 5, а не 1, ибо четыре молекулы H_2SO_4 идут на связывание четырех ионов Zn^{2+} .

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

221. Исходя из степени окисления хлора в соединениях HCl , HClO_3 , HClO_4 , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



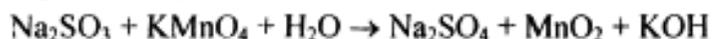
222. Реакции выражаются схемами:



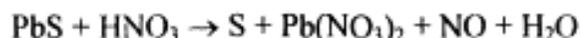
Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое — восстановителем; какое вещество окисляется, какое — восстанавливается.

223. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс — окисление или восстановление — происходит при следующих превращениях: $\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$; $\text{N}^{3+} \rightarrow \text{N}^{2+}$; $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0$.

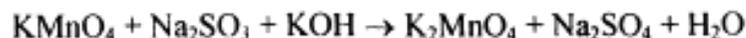
На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



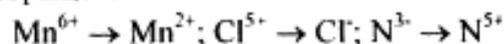
224. Исходя из степени окисления фосфора в соединениях PH_3 , H_3PO_4 , H_3PO_3 , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



225. См. условие задачи 222.



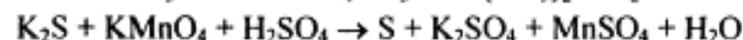
226. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс — окисление или восстановление — происходит при следующих превращениях:



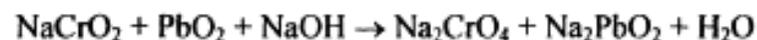
На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



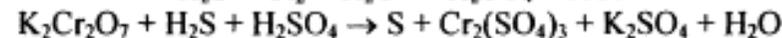
227. См. условие задачи 222.



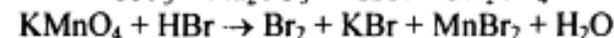
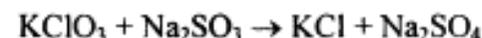
228. Исходя из степени окисления хрома, иода и серы в соединениях $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KI и H_2SO_3 , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



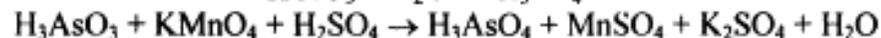
229. См. условие задачи 222.



230. См. условие задачи 222.



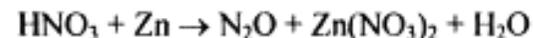
231. См. условие задачи 222.



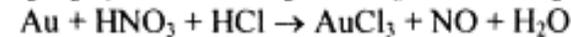
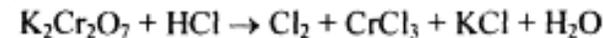
232. См. условие задачи 222.



233. См. условие задачи 222.



234. См. условие задачи 222.



235. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) NH_3 и KMnO_4 ; б) HNO_2 и HI ; в) HCl и H_2Se ? Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



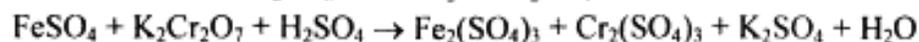
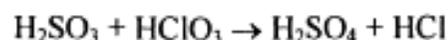
236. См. условие задачи 222.



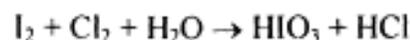
237. См. условие задачи 222.



238. См. условие задачи 222.



239. См. условие задачи 222.



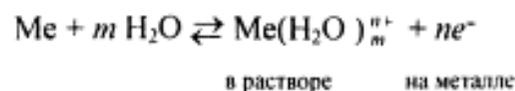
240. Могут ли происходить окислительно–восстановительные реакции между веществами: а) PH_3 и HBr ; б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_3PO_3 ; в) HNO_3 и H_2S ? Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



Электродные потенциалы и электродвижущие силы

При решении задач этого раздела см. табл. 8.

Если металлическую пластинку опустить в воду, то катионы металла на ее поверхности гидратируются полярными молекулами воды и переходят в жидкость. При этом электроны, в избытке остающиеся в металле, разряжают его поверхностный слой отрицательно. Возникает электростатическое притяжение между перешедшими в жидкость гидратированными катионами и поверхностью металла. В результате этого в системе устанавливается подвижное равновесие:



где n — число электронов, принимающих участие в процессе.

На границе металл — жидкость возникает *двойной электрический слой*, характеризующийся определенным скачком потенциала — *электродным потенциалом*. Абсолютные значения электродных потенциалов измерить не удается. Электродные потенциалы зависят от ряда факторов (природы металла, концентрации, температуры и др.). Поэтому обычно определяют относительные электродные потенциалы в определенных условиях — так называемые стандартные электродные потенциалы (E^0).

Стандартным электродным потенциалом металла называют его электродный потенциал, возникающий при погружении металла в раствор собственного иона с концентрацией (или активностью), равной 1 моль/л, измеренный по сравнению со стандартным водородным электродом, потенциал которого при 25°C условно принимается равным нулю ($E^0 = 0$; $\Delta G^0 = 0$).

Располагая металлы в ряд по мере возрастания их стандартных электродных потенциалов (E^0), получаем ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений).

Положение того или иного металла в ряду стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений) характеризует его восстановительную способность, а также окислительные свойства его ионов в водных растворах при стандартных условиях. Чем меньше значение E^0 , тем большими восстановительными способностями обладает данный металл в виде простого вещества и тем меньше окислительные способности проявляют его ионы, и наоборот. Электродные потенциалы измеряют приборами, которые называют гальваническими элементами. Окислительно–восстановительная реакция, которая характеризует работу гальванического элемента, протекает в направлении, в котором ЭДС элемента имеет положительное значение. В этом случае $\Delta G^0 < 0$, так как $\Delta G^0 = -nFE^0$.

Пример 1. Стандартный электродный потенциал никеля больше, чем кобальта (табл. 8). Изменится ли это соотношение, если измерить потенциал никеля в растворе его ионов с концентрацией 0,001 моль/л, а потенциалы кобальта — в растворе с концентрацией 0,1 моль/л.

Таблица 8. Стандартные электродные потенциалы (ΔE^0)
некоторых металлов

Электрод	E^0 , В	Электрод	E^0 , В
Li ⁺ /Li	-3,045	Cd ²⁺ /Cd	-0,403
Rb ⁺ /Rb	-2,925	Co ²⁺ /Co	-0,277
K ⁺ /K	-2,924	Ni ²⁺ /Ni	-0,25
Cs ⁺ /Cs	-2,923	Sn ²⁺ /Sn	-0,136
Ba ²⁺ /Ba	-2,90	Pb ²⁺ /Pb	-0,127
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	Fe ³⁺ /Fe	-0,037
Na ⁺ /Na	-2,714	2H ⁺ /H ₂	-0,000
Mg ²⁺ /Mg	-2,37	Sb ³⁺ /Sb	+0,20
Al ³⁺ /Al	-1,70	Bi ³⁺ /Bi	+0,215
Ti ²⁺ /Ti	-1,603	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Zr ⁴⁺ /Zr	-1,58	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Mn ²⁺ /Mn	-1,18	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	+0,79
V ²⁺ /V	-1,18	Ag ⁺ /Ag	+0,80
Cr ²⁺ /Cr	-0,913	Hg ²⁺ /Hg	+0,85
Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Pt ²⁺ /Pt	+1,19
Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Au ³⁺ /Au	+1,50
Fe ²⁺ /Fe	-0,44	Au ⁺ /Au	+1,70

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

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

где E^0 — стандартный электродный потенциал; n — число электронов, принимающих участие в процессе; c — концентрация (при точных вычислениях — активность) гидратированных ионов металла в растворе, моль/л; E^0 — для никеля и кобальта соответственно равны $-0,25$ и $-0,277$ В. Определим электродные потенциалы этих металлов при заданных концентрациях:

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

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,277 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = -0,307 \text{ В}.$$

Таким образом, при изменившейся концентрации потенциал кобальта стал больше потенциала никеля.

Пример 2. Магниевою пластинку опустили в раствор его соли. При этом электродный потенциал магния оказался равен $-2,41$ В. Вычислите концентрацию ионов магния (в моль/л).

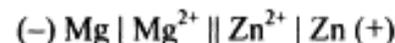
Решение. Подобные задачи также решаются на основании уравнения Нернста (см. пример 1):

$$-2,41 = -2,37 + \frac{0,059}{2} \lg c, \quad -0,04 = 0,0295 \lg c,$$

$$\lg c = \frac{-0,04}{0,0295} = -1,3559 = \bar{2},6441, \quad c_{\text{Mg}^{2+}} = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Пример 3. Составьте схему гальванического элемента, в котором электродами являются магниевая и цинковая пластинки, опущенные в растворы их ионов с активной концентрацией 1 моль/л. Какой металл является анодом, какой катодом? Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в этом гальваническом элементе, и вычислите его ЭДС.

Решение. Схема данного гальванического элемента



Вертикальная линейка обозначает поверхность раздела между металлом и раствором, а две линейки — границу раздела двух жидких фаз — пористую перегородку (или соединительную трубку, заполненную раствором электролита). Магний имеет меньший потенциал ($-2,37$ В) и является анодом, на котором протекает окислительный процесс:



Цинк, потенциал которого $-0,763$ В, — катод, т.е. электрод, на котором протекает восстановительный процесс:



Уравнение окислительно-восстановительной реакции, характеризующее работу данного гальванического элемента, можно получить, сложив электронные уравнения анодного (1) и катодного (2) процессов:



Для определения ЭДС гальванического элемента из потенциала катода следует вычесть потенциал анода. Так как концентрация ионов в растворе 1 моль/л, то ЭДС элемента равна разности стандартных потенциалов двух его электродов:

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -0,763 - (-2,37) = 1,607 \text{ В}.$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

241. В два сосуда с голубым раствором медного купороса поместили в первый цинковую пластинку, а во второй серебряную. В каком сосуде цвет раствора постепенно пропадает?

Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующей реакции.

242. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса цинковой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а) CuSO_4 ; б) MgSO_4 ; в) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

243. При какой концентрации ионов Zn^{2+} (в моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала? *Ответ:* 0,30 моль/л.

244. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса кадмиевой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а) AgNO_3 ; б) ZnSO_4 ; в) NiSO_4 ? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

245. Марганцевый электрод в растворе его соли имеет потенциал $-1,23$ В. Вычислите концентрацию ионов Mn^{2+} (моль/л). *Ответ:* $1,89 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

246. Потенциал серебряного электрода в растворе AgNO_3 составил 95% от значения его стандартного электронного потенциала. Чему равна концентрация ионов Ag^+ (моль/л). *Ответ:* 0,20 моль/л.

247. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов, и вычислите ЭДС медно-кадмиевого гальванического элемента, в котором $[\text{Cd}^{2+}] = 0,8$ моль/л, а $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01$ моль/л. *Ответ:* 0,68 В.

248. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь была бы катодом, а в другом — анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и на аноде.

249. При какой концентрации ионов Cu^{2+} (моль/л) значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода? *Ответ:* $1,89 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

250. Какой гальванический элемент называют концентрационным? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных: первый в 0,01 н., а второй в 0,1 н. растворы AgNO_3 . *Ответ:* 0,059 В.

251. При каком условии будет работать гальванический элемент, электроды которого сделаны из одного и того же

металла? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, в котором один никелевый электрод находится в 0,001 М растворе, а другой такой же электрод — в 0,01 М растворе сульфата никеля. *Ответ:* 0,0295 В.

252. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и магниевой пластин, опущенных в растворы своих солей с концентрацией $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}] = 0,01$ моль/л. Изменится ли ЭДС этого элемента, если концентрацию каждого из ионов увеличить в одинаковое число раз? *Ответ:* 2,244 В.

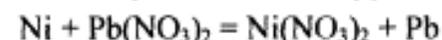
253. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, а в другом — анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и на аноде.

254. Железная и серебряная пластины соединены внешним проводником и погружены в раствор серной кислоты. Составьте схему данного гальванического элемента и напишите электронные уравнения процессов, происходящих на аноде и на катоде.

255. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из пластин кадмия и магния, опущенных в растворы своих солей с концентрацией $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = 1$ моль/л. Изменится ли значение ЭДС, если концентрацию каждого из ионов понизить до 0,01 моль/л? *Ответ:* 1,967 В.

256. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин цинка и железа, погруженных в растворы их солей. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и на катоде. Какой концентрации надо было бы взять ионы железа (+2) (моль/л), чтобы ЭДС элемента стала равной нулю, если $[\text{Zn}^{2+}] = 0,001$ моль/л? *Ответ:* $7,3 \cdot 10^{-15}$ моль/л.

257. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению



Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите ЭДС этого элемента, если $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$ моль/л, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,0001$ моль/л. *Ответ:* 0,064 В.

258. Какие химические процессы протекают на электродах при зарядке и разрядке свинцового аккумулятора?

259. Какие химические процессы протекают на электродах при зарядке и разрядке кадмий–никелевого аккумулятора?

260. Какие химические процессы протекают на электродах при зарядке и разрядке железо–никелевого аккумулятора?

Электролиз

Пример 1. Какая масса меди выделится на катоде при электролизе раствора CuSO_4 в течение 1 ч. При силе тока 4 А?

Решение. Согласно законам Фарадея

$$m = m_{\text{э}} It / 96\,500, \quad (1)$$

где m — масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде; $m_{\text{э}}$ — молярная масса эквивалента вещества; I — сила тока, А; t — продолжительность электролиза, с.

Молярная масса эквивалентов меди в CuSO_4 равна $63,54 : 2 = 31,77$ г/моль. Подставив в формулу (1) значения $m_{\text{э}} = 31,77$, $I = 4$ А, $t = 60 \cdot 60 = 3600$ с, получим

$$m = \frac{31,77 \cdot 4 \cdot 3600}{96\,500} = 4,74 \text{ г.}$$

Пример 2. Вычислите молярную массу эквивалента металла, зная, что при электролизе раствора хлорида этого металла затрачено 3880 Кл электричества и на катоде выделяется 11,742 г металла.

Решение. Подставляя в формулу (1) числовые значения, получаем

$$m_{\text{э}} = 11,742 \cdot 96\,500 / 3880 = 29,35 \text{ г/моль,}$$

где $m = 11,742$ г; $It = Q = 3880$ Кл.

Пример 3. Чему равна сила тока при электролизе раствора в течение 1 ч 40 мин 25 с, если на катоде выделилось 1,4 л водорода (н.у.)?

Решение. Из формулы (1)

$$I = m \cdot 96\,500 / (m_{\text{э}} t).$$

Так как дан объем водорода, то отношение $t \cdot I / m_{\text{э}}$ заменяем отношением $V_{\text{H}_2} / V_{\text{э}(\text{H}_2)}$, где V_{H_2} — объем водорода, л; $V_{\text{э}(\text{H}_2)}$ — объем эквивалентной массы водорода, л. Тогда

$$I = V_{\text{H}_2} \cdot 96\,500 / V_{\text{э}(\text{H}_2)}.$$

Объем эквивалентной массы водорода при н.у. равен половине молярного объема $22,4/2 = 11,2$ л. Подставив в приведенную формулу значения $V_{\text{H}_2} = 1,4$ л, $V_{\text{э}(\text{H}_2)} = 11,2$ л, $t = 6025$ (1 ч 40 мин 25 с = 6025 с), находим

$$I = 1,4 \cdot 96\,500 / (11,2 \cdot 6025) = 2 \text{ А.}$$

Пример 4. Какая масса гидроксида калия образовалась у катода при электролизе раствора K_2SO_4 , если на аноде выделилось 11,2 л кислорода (н.у.)?

Решение. Объем эквивалентной массы кислорода (н.у.) $22,4/4 = 5,6$ л. Следовательно, 11,2 л содержат две молярные массы эквивалента кислорода. Столько же эквивалентных масс KOH образовалось у катода, или $56,11 \cdot 2 = 112,22$ г (56,11 г/моль — молярная и эквивалентная масса KOH).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

261. Электролиз раствора K_2SO_4 проводили при силе тока 5 А в течение 3 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равен объем газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде? *Ответ:* 5,03 г; 6,266 л; 3,133 л.

262. При электролизе соли некоторого металла в течение 1,5 ч при силе тока 1,8 А на катоде выделилось 1,75 г этого металла. Вычислите эквивалентную массу металла. *Ответ:* 17,37 г/моль.

263. При электролизе раствора CuSO_4 на аноде выделилось 168 см³ газа (н.у.). Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах, и вычислите, какая масса меди выделилась на катоде. *Ответ:* 0,953 г.

264. Электролиз раствора Na_2SO_4 проводили в течение 5 ч при силе тока 7 А. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равен объем газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде? *Ответ:* 11,75 г; 14,62 л; 7,31 л.

265. Электролиз раствора нитрата серебра проводили при силе тока 2 А в течение 4 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса серебра

выделилась на катоде и каков объем газа (н.у.), выделившегося на аноде? *Ответ:* 32,20 г; 1,67 л.

266. Электролиз раствора сульфата некоторого металла проводили при силе тока 6 А в течение 45 мин, в результате чего на катоде выделилось 5,49 г металла. Вычислите эквивалентную массу металла. *Ответ:* 32,7 г/моль.

267. На сколько уменьшится масса серебряного анода, если электролиз раствора AgNO_3 проводить при силе тока 2 А в течение 38 мин 20 с? Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на графитовых электродах. *Ответ:* 5,14 г.

268. Электролиз раствора сульфата цинка проводили в течение 5 ч, в результате чего выделилось 6 л кислорода (н.у.). Составьте уравнения электродных процессов и вычислите силу тока. *Ответ:* 5,74 А.

269. Электролиз раствора CuSO_4 проводили с медным анодом в течение 4 ч при силе тока 50 А. При этом выделилось 224 г меди. Вычислите выход по току (отношение массы выделившегося вещества к теоретически возможной). Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах в случае медного и угольного анодов. *Ответ:* 94,48%.

270. Электролиз раствора NaI проводили при силе тока 6 А в течение 2,5 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах, и вычислите массу вещества, выделившегося на катоде и аноде? *Ответ:* 0,56 г; 71,0 г.

271. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора AgNO_3 . Если электролиз проводить с серебряным анодом, то его масса уменьшается на 5,4 г. Определите расход электричества при этом. *Ответ:* 4830 Кл.

272. Электролиз раствора CuSO_4 проводили в течение 15 мин при силе тока 2,5 А. Выделилось 0,72 г меди. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах в случае медного и угольного анодов. Вычислите выход по току (отношение массы выделившегося вещества к теоретически возможной). *Ответ:* 97,3%.

273. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на графитовых электродах при электролизе расплавов и водных растворов NaCl и KOH . Сколько литров (н.у.)

газа выделится на аноде при электролизе гидроксида калия, если электролиз проводить в течение 30 мин при силе тока 0,5 А? *Ответ:* 0,052 л.

274. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на графитовых электродах при электролизе раствора KBr . Какая масса вещества выделяется на катоде и аноде, если электролиз проводить в течение 1 ч 35 мин при силе тока 15 А? *Ответ:* 0,886 г; 70,79 г.

275. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора CuCl_2 . Вычислите массу меди, выделившейся на катоде, если на аноде выделилось 560 мл газа (н.у.). *Ответ:* 1,588 г.

276. При электролизе соли трехвалентного металла при силе тока 1,5 А в течение 30 мин на катоде выделилось 1,071 г металла. Вычислите атомную массу металла. *Ответ:* 114,82.

277. При электролизе растворов MgSO_4 и ZnCl_2 , соединенных последовательно с источником тока, на одном из катодов выделилось 0,25 г водорода. Какая масса вещества выделится на другом катоде; на анодах? *Ответ:* 8,17 г; 2,0 г; 8,86 г.

278. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора Na_2SO_4 . Вычислите массу вещества, выделяющегося на катоде, если на аноде выделяется 1,12 л газа (н.у.). Какая масса H_2SO_4 образуется при этом возле анода? *Ответ:* 0,2 г; 9,8 г.

279. При электролизе раствора соли кадмия израсходовано 3434 Кл электричества. Выделилось 2 г кадмия. Чему равна молярная масса эквивалента кадмия? *Ответ:* 56,26 г/моль.

280. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора KOH . Чему равна сила тока, если в течение 1 ч 15 мин 20 с на аноде выделилось 6,4 г газа? Сколько литров газа (н.у.) выделилось при этом на катоде? *Ответ:* 17,08 А; 8,96 л.

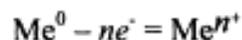
Коррозия металлов

При решении задач этого раздела см. табл. 8.

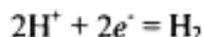
Коррозия — это самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой.

При электрохимической коррозии на поверхности металла одновременно протекают два процесса:

анодный — окисление металла



и катодный — восстановление ионов водорода



или молекул кислорода, растворенного в воде,



Ионы или молекулы, которые восстанавливаются на катоде, называют деполаризаторами. При атмосферной коррозии — коррозии во влажном воздухе при комнатной температуре — деполаризатором является кислород.

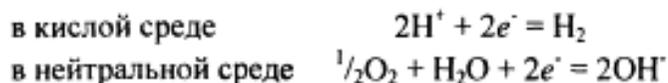
Пример 1. Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием в нейтральном и кислом растворах. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

Решение. Цинк имеет более отрицательный потенциал ($-0,763$ В), чем кадмий ($-0,403$ В), поэтому он является анодом, а кадмий катодом.

Анодный процесс:



катодный процесс:



Так как ионы Zn^{2+} с гидроксильной группой образуют нерастворимый гидроксид, то продуктом коррозии будет $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

281. Как происходит атмосферная коррозия луженого и оцинкованного железа при нарушении покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

282. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако, если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение

водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

283. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

284. Если пластинку из чистого цинка опустить в разбавленную кислоту, то начавшееся выделение водорода вскоре почти прекращается. Однако при прикосновении к цинку медной палочкой на последней начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнения протекающей химической реакции.

285. В чем сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

286. Железное изделие покрыли никелем. Какое это покрытие — анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в хлороводородной (соляной) кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

287. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполаризацией при коррозии пары металлов — никель. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

288. В раствор хлороводородной (соляной) кислоты поместили цинковую пластинку и медную пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее? Ответ мотивируйте, составив электронные уравнения соответствующих процессов.

289. Почему химически чистое железо более стойко против коррозии, чем техническое железо? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов происходящих при коррозии технического железа во влажном воздухе и в кислой среде.

290. Какое покрытие металла называется анодным и какое — катодным? Назовите несколько металлов, которые могут служить

для анодного и катодного покрытий железа. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого медью, во влажном воздухе и в кислой среде.

291. Железное изделие покрыли кадмием. Какое это покрытие — анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в хлороводородной (соляной) кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

292. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие — анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в хлороводородной (соляной) кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

293. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластинок. Каков состав продуктов коррозии железа?

294. Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: цинк, магний или хром? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии. Каков состав продуктов коррозии?

295. Если опустить в разбавленную серную кислоту пластинку из чистого железа, то выделение на ней водорода идет медленно и со временем почти прекращается. Однако, если цинковой палочкой прикоснуться к железной пластинке, то на последней начинается бурное выделение водорода. Почему? Какой металл при этом растворяется? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

296. Цинковую и железную пластинки опустили в раствор сульфата меди. Составьте электронные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих на каждой из этих пластинок. Какие процессы будут проходить на пластинках, если наружные концы их соединить проводником?

297. Как влияет pH среды на скорость коррозии железа и цинка? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии этих металлов.

298. В раствор электролита, содержащего растворенный кислород, опустили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка проходит интенсивнее? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

299. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары алюминий — железо. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

300. Как протекает атмосферная коррозия железа, покрытого слоем никеля, если покрытие нарушено? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

Комплексные соединения

Комплексообразование происходит во всех случаях, когда из менее сложных систем образуются системы более сложные.

В структуре комплексного соединения различают *координационную (внутреннюю) сферу*, состоящую из центральной частицы — комплексообразователя (ион или атом) — и окружающих ее лигандов (ионы противоположного знака или молекулы). Ионы, находящиеся за пределами координационной сферы, образуют *внешнюю сферу* комплексного соединения. Число лигандов вокруг комплексообразователя называется его координационным числом. Внутренняя сфера (комплекс) может быть анионом, катионом и не иметь заряда. Например, в комплексном соединении $K_3[Fe(CN)_6]$ внешняя сфера — $3K^+$, внутренняя сфера $[Fe(CN)_6]^{3-}$, где Fe^{3+} — комплексообразователь, а $6CN^-$ — лиганды, причем шесть — координационное число. Таким образом, комплексное соединение (как правило) в узлах кристаллической решетки содержит комплекс, способный к самостоятельному существованию и в растворе.

Пример 1. Определите заряд комплексного иона, координационное число (к.ч.) и степень окисления комплексообразователя в соединениях: а) $K_4[Fe(CN)_6]$; б) $Na[Ag(NO_2)_2]$; в) $K_2[MoF_8]$; г) $[Cr(H_2O)_2(NH_3)_3Cl]Cl_2$.

Решение. Заряд комплексного иона равен заряду внешней сферы, но противоположен ему по знаку. Координационное число комплексообразователя равно числу лигандов, координированных вокруг него. Степень окисления комплексообразователя определяется так же, как степень окисления атома в любом соединении, исходя из того, что сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю. Заряды нейтральных молекул (H_2O , NH_3) равны нулю. Заряды кислотных остатков определяют из формул соответствующих кислот. Отсюда:

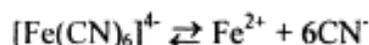
	Заряд иона	К.ч.	Степень окисления
а)	-4	6	+2
б)	-1	2	+1
в)	-2	8	+6
г)	+2	6	+3

Пример 2. Напишите выражение для константы нестойкости комплекса $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Решение. Если комплексная соль гексацианоферрат (II) калия, являясь сильным электролитом, в водном растворе необратимо диссоциирует на ионы внешней и внутренней сфер



то комплексный ион диссоциирует обратимо и в незначительной степени на составляющие его частицы:



Обратимый процесс характеризуется своей константой равновесия, которая в данном случае называется константой нестойкости ($K_{н}$) комплекса:

$$K_{н} = \frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

Чем меньше $K_{н}$, тем более прочен данный комплекс.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

301. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $K_2[PtCl_6]$, $K[Ag(CN)_2]$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

302. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений платины: $PtCl_4 \cdot 6NH_3$; $PtCl_4 \cdot 4NH_3$; $PtCl_4 \cdot 2NH_3$. Координационное число платины (IV) равно шести. Напишите уравнение диссоциации этих соединений в водных растворах. Какое из соединений является комплексным неэлектролитом?

303. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений кобальта: $CoCl_3 \cdot 6NH_3$; $CoCl_3 \cdot 5NH_3$; $CoCl_3 \cdot 4NH_3$. Координационное число кобальта (III) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

304. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число сурьмы в соединениях $Rb[SbBr_6]$; $K[SbCl_6]$; $Na[Sb(SO_4)_2]$. Как диссоциируют эти соединения в водных растворах?

305. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений серебра: $AgCl \cdot 2NH_3$; $AgCN \cdot KCN$; $AgNO_2 \cdot NaNO_2$. Координационное число серебра равно двум. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

306. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_4[TiCl_8]$, $K_2[HgI_4]$. Как диссоциируют эти соединения в водных растворах?

307. Из сочетания частиц Co^{3+} , NH_3 , NO_2^- и K^+ можно составить семь координационных формул комплексных соединений кобальта, одна из которых $[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$. Составьте формулы других шести соединений и напишите уравнения их диссоциации в водных растворах.

308. Определите, чему равен заряд следующих комплексных ионов: $[Cr(H_2O)_4Cl_2]$, $[HgBr_4]$, $[Fe(CN)_6]$, если комплексообразователями являются Cr^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} . Напишите формулы соединений, содержащих эти комплексные ионы.

309. Определите заряд следующих комплексных ионов: $[Cr(NH_3)_3NO_3]$, $[Pt(NH_3)Cl_3]$, $[Ni(CN)_4]$, если комплексообразователями являются Cr^{3+} , Pt^{2+} , Ni^{2+} . Напишите формулы комплексных соединений, содержащих эти ионы.

310. Из сочетания частиц Cr^{3+} , H_2O , Cl^- и K^+ можно составить семь координационных формул комплексных соединений хрома, одна из которых $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Составьте формулы других шести соединений и напишите уравнения их диссоциации в водных растворах.

311. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений кобальта: $3\text{NaNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_3$; $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $2\text{KNO}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_6$. Координационное число кобальта (III) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

312. Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователей в этих ионах?

313. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ соответственно равны $8 \cdot 10^{-20}$; $4 \cdot 10^{-41}$, $1,4 \cdot 10^{-17}$. В каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации ионов CN^- больше?

314. Напишите выражения для констант нестойкости следующих комплексных ионов: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$. Зная, что они соответственно равны $1,0 \cdot 10^{-21}$, $6,8 \cdot 10^{-8}$, $2,0 \cdot 10^{-11}$, укажите, в каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации ионов Ag^+ больше.

315. При прибавлении раствора KCN к раствору $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ образуется растворимое комплексное соединение $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции. Константа нестойкости какого иона, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ или $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, больше? Почему?

316. Напишите уравнения диссоциации солей $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ в водном растворе. К каждой из них прилили раствор щелочи. В каком случае выпадает осадок гидроксида железа (III)? Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. Какие комплексные соединения называют двойными солями?

317. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений платины (II), координационное число

которой равно четырем: $\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$; $\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{KCl}$; $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах. Какое из соединений является комплексным неэлектролитом?

318. Хлорид серебра растворяется в растворах аммиака и тиосульфата натрия. Дайте этому объяснение и напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.

319. Какие комплексные соединения называют двойными солями? Напишите уравнения диссоциации солей $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ в водном растворе. В каком случае выпадает осадок гидроксида железа (II), если к каждой из них прилить раствор щелочи? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции.

320. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ соответственно равны $6,2 \cdot 10^{-36}$, $1,0 \cdot 10^{-37}$, $1,0 \cdot 10^{-44}$. Какой из этих ионов является более прочным? Напишите выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов и формулы соединений, содержащих эти ионы.

Использованная литература

1. Шиманович И.Л. Химия: методические указания, программа, решение типовых задач, программированные вопросы для самопроверки и контрольные задания для студентов-заочников инженерно-технических (нехимических) специальностей вузов/. 3-е издание. – М.: Высш.шк., 2003. – 128 с.