

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Рекомендовано
учебно-методическим объединением высших учебных заведений
Республики Беларусь по химико-технологическому образованию
в качестве учебно-методического пособия для студентов
высших учебных заведений, обучающихся
по инженерно-технологическим специальностям

Минск 2008

УДК 546(075.8)
ББК 24.1я7
О-28

Авторы:

И. М. Жарский, В. В. Белоусова, В. Г. Матыс, Л. Н. Новикова

Рецензенты:

кафедра химии Белорусского государственного университета
информатики и радиоэлектроники (заведующий кафедрой
доктор химических наук, профессор *И. В. Боднарь*);
заведующий лабораторией композитов Института общей
и неорганической химии НАН Беларуси
кандидат химических наук *А. Н. Третьяк*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Общая и неорганическая химия : учеб.-метод. пособие для
О-28 студентов инженерно-технологических специальностей / И. М. Жарский [и др.]. – Минск : БГТУ, 2008. – 160 с.
ISBN 978-985-434-833-9.

Учебно-методическое пособие подготовлено в соответствии с типовой программой курса «Общая и неорганическая химия». Рассмотрен краткий теоретический материал, знакомство с которым позволит студентам осмыслить основные вопросы химии. Приведены примеры решения некоторых типовых задач и составления уравнений химических процессов. Предлагается более 500 заданий для самостоятельной работы студентов.

УДК 546(075.8)
ББК 24.1я7

ISBN 978-985-434-833-9

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2008
© Жарский И. М., Белоусова В. В.,
Матыс В. Г., Новикова Л. Н., 2008

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов нехимических специальностей, которые должны изучить курс «Общая и неорганическая химия», предусмотренный соответствующей программой. Поэтому целью данного пособия является:

1) оказать помощь в изучении теоретического материала, для чего в большинстве разделов дается теоретический обзор, изложенный кратко и в доступной форме с формулировкой основных понятий и законов;

2) показать и разъяснить примеры использования теории при выполнении заданий и решении типовых задач;

3) предоставить возможность самостоятельной работы студентам при закреплении теоретического материала и выполнении контрольных заданий на практических занятиях и дома;

4) осуществить текущий контроль степени усвоения учебного материала.

Контрольные задания, вопросы и задачи, приведенные после каждого раздела, охватывают программу курса «Общая и неорганическая химия», которая определяет объем требований, предъявляемых студенту при сдаче экзамена.

Для успешного усвоения большого объема материала и выполнения контрольных заданий необходимо основательно разобраться в теоретических положениях, не ограничиваясь данным учебно-методическим пособием. При изучении курса следует пользоваться рекомендуемыми учебниками и конспектом лекций.

С целью приобретения навыков решения задач нужно обратиться к примерам решения типовых задач с комментариями авторов в предлагаемом пособии или, в случае возникновения затруднений, проконсультироваться по данному вопросу у преподавателя.

1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ И ПОНЯТИЯ ХИМИИ

Состояние газа определяют: P – давление, V – объем, T – температура.

Нормальные условия (н. у.) для газов: давление $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм = 760 мм рт. ст.), температура 273 К (0°C).

Закон Авогадро: в равных объемах V различных газов при одинаковых условиях (температуре T и давлении P) содержится одинаковое число молекул.

Следствия из закона Авогадро.

Следствие 1. Одинаковое число молекул различных газов при одинаковых условиях (P, T) занимает одинаковый объем.

Поскольку 1 моль любого вещества содержит одинаковое число структурных единиц ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), то 1 моль любого газа при нормальных условиях занимает одинаковый объем, равный **22,4 л/моль**. Эта величина называется **молярным объемом V_m** :

$$V_m = \frac{V(X)}{n(X)}, \text{ отсюда } n(X) = \frac{V(X)}{V_m},$$

где $n(X)$ – химическое количество вещества X , моль; $V(X)$ – объем газа X (н. у.), л; V_m – молярный объем газа X , л/моль.

Количество вещества $n(X)$ можно рассчитать также:

$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)} \text{ и } n(X) = \frac{N}{N_A},$$

где $m(X)$ – масса вещества X , г; $M(X)$ – его молярная масса, г/моль; N – число структурных единиц в порции вещества X ; N_A – постоянная Авогадро, равная $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Следствие 2. Относительная плотность одного газа X по другому Y равна отношению их молярных масс M при заданных давлении и температуре:

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

где $D_Y(X)$ – относительная плотность газа X по газу Y ; $M(X)$ и $M(Y)$ – их молярные массы, г/моль.

Объединенный газовый закон: для данной массы газа произведение давления на объем, деленное на абсолютную температуру, есть величина постоянная:

$$\frac{P \cdot V}{T} = \text{const} \quad \text{или} \quad \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{P \cdot V}{T},$$

где P , V , T – соответственно давление, объем, температура при условиях, отличных от нормальных; P_0 , V_0 , T_0 – соответственно давление, объем, температура данной массы газа при нормальных условиях.

Уравнение Менделеева – Клапейрона: для 1 моля любого газа величина $\frac{P_0 \cdot V_0}{T_0}$ одинакова и называется универсальной газовой постоянной R . Для n молей газа:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T.$$

Числовые значения универсальной газовой постоянной R зависят от выбора единиц измерения параметров P , T , V . В Международной системе единиц $R = 8,314$ Дж/(моль · К).

Эквивалент – реальная или условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции равноценна (эквивалентна) одному иону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции – одному электрону.

Фактор эквивалентности – это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Фактор эквивалентности $f_{\text{эkv}} = \frac{1}{z}$ может равняться единице или быть меньше ее.

Молярная масса эквивалента вещества $M\left(\frac{1}{z}X\right)$ равна произведению фактора эквивалентности $f_{\text{эkv}}(X)$ на молярную массу вещества X . Молярные массы эквивалента различных веществ можно рассчитать по следующим формулам:

$$M\left(\frac{1}{z}\text{оксида}\right) = \frac{M(\text{оксида})}{\text{степень окисления элемента} \cdot \text{число его атомов}};$$

$$M\left(\frac{1}{z}\text{кислоты}\right) = \frac{M(\text{кислоты})}{\text{число ионов } H^+, \text{ способных замещаться на металл}};$$

$$M\left(\frac{1}{z}\text{основания}\right) = \frac{M(\text{основания})}{\text{число гидроксогрупп } OH^-};$$

$$M\left(\frac{1}{z}\text{соли}\right) = \frac{M(\text{соли})}{\text{степень окисления металла} \cdot \text{число его атомов}}.$$

Например:

$$M\left(\frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{1}{3} \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4);$$

$$M\left(\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{OH})_2\right) = \frac{1}{2} \cdot M(\text{Ca}(\text{OH})_2);$$

$$M\left(\frac{1}{6}\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\right) = \frac{1}{6} \cdot M(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3).$$

Молярную массу эквивалента элемента в соединении можно вычислить по следующей формуле:

$$M\left(\frac{1}{z}\text{элемента}\right) = \frac{M(\text{элемента})}{\text{степень окисления элемента}}.$$

Например, в оксиде серы (VI) молярная масса эквивалента серы равна

$$M\left(\frac{1}{6}\text{S}\right) = \frac{M(\text{S})}{6} = \frac{32}{6} = 5,33 \text{ г/моль}.$$

Закон эквивалентов: массы взаимодействующих без остатка веществ прямо пропорциональны молярным массам эквивалентов этих веществ:

$$\frac{m(\text{X})}{m(\text{Y})} = \frac{M\left(\frac{1}{z}\text{X}\right)}{M\left(\frac{1}{z}\text{Y}\right)}.$$

Пример 1. Определите плотность сероводорода по воздуху.

Решение.

$$D_{\text{возд}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{M(\text{H}_2\text{S})}{M(\text{возд.})},$$

$$M(\text{H}_2\text{S}) = 34 \text{ г/моль}, M(\text{возд.}) = 29 \text{ г/моль};$$

$$D_{\text{возд}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{34}{29} = 1,17.$$

Пример 2. При нормальных условиях масса 1 л озона равна 2,143 г. Найдите молярную массу озона.

Решение. Используем следствие из закона Авогадро:

$$n(\text{O}_3) = \frac{m(\text{O}_3)}{M(\text{O}_3)} = \frac{V(\text{O}_3)}{V_m}, \text{ откуда}$$

$$M(\text{O}_3) \text{ г/моль} = \frac{m(\text{O}_3) \cdot V_m}{V(\text{O}_3)} = \frac{2,143 \cdot 22,4}{1} = 48$$

Пример 3. Вычислите молярную массу эквивалента фосфора в оксиде, содержащем 56,4 мас. % P.

Решение. Определяем массовую долю (%) кислорода в оксиде фосфора:

$$100 - 56,4 = 43,6\%.$$

Согласно закону эквивалентов, имеем

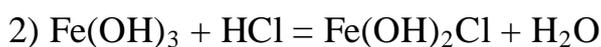
$$\frac{m(\text{P})}{m(\text{O})} = \frac{M\left(\frac{1}{z}\text{P}\right)}{M\left(\frac{1}{z}\text{O}\right)}.$$

Фактор эквивалентности кислорода равен $\frac{1}{2}$, тогда

$$M\left(\frac{1}{z}\text{O}\right) = \frac{1}{2} \cdot 16 = 8 \text{ г/моль};$$

$$\frac{56,4}{43,6} = \frac{M\left(\frac{1}{z}\text{P}\right)}{8}, \quad M\left(\frac{1}{z}\text{P}\right) = 10,35 \text{ г/моль}.$$

Пример 4. Определите молярную массу эквивалента $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в реакциях:



Решение. В первой реакции 1 молю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ соответствует 3 моля ионов водорода, следовательно, фактор эквивалентности равен $\frac{1}{3}$:

$$M\left(\frac{1}{3}\text{Fe}(\text{OH})_3\right) = \frac{1}{3} \cdot M(\text{Fe}(\text{OH})_3) = \frac{1}{3} \cdot 107 = 35,7 \text{ г/моль}.$$

Во второй реакции 1 молю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ соответствует 1 моль ионов водорода, следовательно, фактор эквивалентности равен 1, поэтому молярная масса эквивалента $\text{Fe}(\text{OH})_3$ совпадает с его молярной массой:

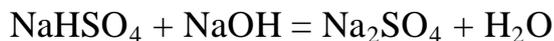
$$M\left(\frac{1}{1}\text{Fe}(\text{OH})_3\right) = \frac{1}{1} \cdot M(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1 \cdot 107 = 107 \text{ г/моль}.$$

Контрольные задания

1. Определите объем 1 кг водорода (н. у.). Сколько молей содержится в нем?
2. Сколько молей и молекул содержится в 6,4 г сернистого газа? Вычислите, какой объем занимает указанное количество газа при н. у.
3. Какой объем (н. у.) занимают $3,01 \cdot 10^{21}$ молекул газа? Найдите молярную массу этого газа, если масса вычисленного объема равна 0,22 г.
4. При н. у. масса 0,5 л газа составляет 0,38 г. Рассчитайте молярную массу и массу молекулы этого газа в граммах.
5. При н. у. масса 0,25 л некоторого газа равна 0,36 г. Вычислите молярную массу и массу молекулы этого газа.
6. Найдите массу 1 л воздуха при температуре 310 К и давлении 83,2 кПа.
7. При каком давлении масса 1 л азота составит 1 г, если температура 273 К?
8. Рассчитайте относительную плотность по воздуху следующих газов: сероводорода, этилена, аммиака.
9. Определите молярную массу серы, если плотность ее паров по водороду равна 32. Сколько атомов серы входит в состав молекулы?
10. Масса 1 л газа равна 1,7 г, а масса 1 л воздуха при тех же условиях составляет 1,29 г. Вычислите плотность газа по воздуху, его молярную массу.
11. При нагревании на воздухе из 25,42 г металла было получено 31,82 г его оксида. Какой металл был взят, если его валентность равна 2?
12. Найдите молярную массу эквивалента хрома, если его оксид содержит 48% кислорода. Какова валентность хрома в этом оксиде?
13. На восстановление 14,18 г оксида двухвалентного металла нужно затратить 4,48 л водорода (н. у.). Рассчитайте молярные массы эквивалента оксида и металла.
14. Металл образует два хлорида с содержанием хлора 37,45 и 54,51%. Определите молярные массы эквивалента металла в каждом из хлоридов.
15. На нейтрализацию 2 г кислоты необходимо израсходовать 2,49 г гидроксида калия. Найдите молярную массу эквивалента кислоты.
16. Из 5,4 г оксида некоторого металла образуется 12,6 г его нитрата. Вычислите молярную массу эквивалента металла.
17. Из 2,6 г гидроксида некоторого металла можно получить 5,7 г его сульфата. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла.

18. Определите молярные массы эквивалентов ортофосфорной кислоты в реакциях образования фосфата калия, гидрофосфата калия, дигидрофосфата калия. Составьте уравнения соответствующих реакций.

19. Найдите молярные массы эквивалентов NaHSO_4 в реакциях:



20. На нейтрализацию 4,2 г фосфористой кислоты H_3PO_3 израсходовано 5,6 г гидроксида калия. Вычислите молярную массу эквивалента фосфористой кислоты и ее основность. Запишите уравнение соответствующей реакции.

21. При взаимодействии 6,48 г трехвалентного металла с кислотой выделилось 8,06 л водорода (н. у.). Рассчитайте молярную массу эквивалента металла и его атомную массу.

2. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Атомы – мельчайшие частицы вещества, которые можно рассматривать как совокупность положительного и отрицательного зарядов. В центре атома находится ядро, оно является носителем положительного заряда. Ядра атомов состоят из протонов p и нейтронов n . **Протоны** – положительно заряженные частицы, количество которых равно порядковому номеру элемента в периодической системе. **Нейтроны** не обладают зарядом, но имеют массу, близкую к массе протона, и их число равно разности между атомной массой и числом протонов. Например, в состав атома Pb, имеющего порядковый номер 82 и массовое число 207, входят 82 p и $207 - 82 = 125$ n . Атомы, содержащие в ядрах одинаковое число протонов, но различное количество нейтронов, называются *изотопами* (${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{17}_8\text{O}$, ${}^{18}_8\text{O}$).

Вокруг ядра движутся отрицательно заряженные электроны. Число электронов равно заряду ядра. Движение электронов вокруг ядра описывается *квантовыми числами*.

n – главное квантовое число, определяет энергию электрона, характеризует электронное облако, его величину, т. е. расстояние электрона от ядра атома. Оно может принимать целочисленные значения: 1, 2, 3, ..., ∞ .

l – орбитальное (побочное) квантовое число, определяет форму электронного облака, принимает значения от 0 до $n - 1$. Электроны могут занимать орбитали четырех различных типов в зависимости от значения l , которые называют s -, p -, d - и f -орбиталями:

l	0	1	2	3
	s	p	d	f

m_l – магнитное квантовое число, определяет пространственную ориентацию электронного облака, принимает значения в интервале $-l \dots 0 \dots +l$. Число значений m_l соответствует числу орбиталей в подуровне. Например: $l = 1$, m_l принимает три значения: -1 , 0 , $+1$, т. е. p -орбиталей в подуровне – три.

s – спиновое квантовое число, характеризует вращение электрона вокруг собственной оси по часовой стрелке и против нее, поэтому принимает два значения: $+1/2$ и $-1/2$.

Каждый электрон имеет набор из четырех квантовых чисел.

Для правильного понимания химических свойств элементов необходимо знать и учитывать электронное строение атомов. Рас-

пределение электронов в атоме по энергетическим уровням и электронным орбиталям происходит в соответствии с принципом Паули, правилом Хунда, принципом наименьшей энергии (правило Клечковского).

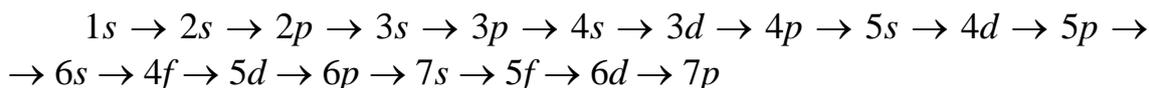
Принцип Паули: в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.

Правило Хунда: электроны в пределах данного подуровня располагаются так, чтобы суммарное спиновое число их было максимальным (по абсолютному значению).

Принцип наименьшей энергии: в невозбужденном атоме электроны располагаются таким образом, чтобы энергия атома была минимальной, т. е. в первую очередь заполняются орбитали с наименьшей энергией.

Правило Клечковского: энергия орбиталей увеличивается в порядке возрастания суммы квантовых чисел $n + l$, а при одинаковой сумме этих чисел – в порядке возрастания главного квантового числа.

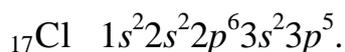
Энергетические уровни и подуровни заполняются в такой последовательности:



Пример 1. Распределите электроны по энергетическим уровням и подуровням для атома хлора.

Решение. Хлор находится в третьем периоде, порядковый номер 17, значит, его 17 электронов распределены на трех энергетических уровнях.

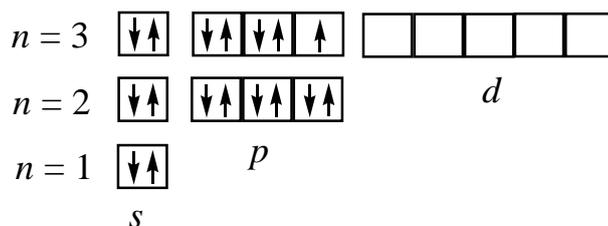
В соответствии с последовательностью заполнения уровней и подуровней электронная формула хлора имеет вид:



Сокращенная электронная формула:

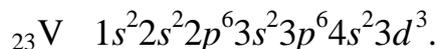


Электронно-графическая формула отражает распределение электронов по квантовым ячейкам:

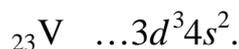


Пример 2. Распределите электроны по энергетическим уровням и подуровням для атома с порядковым номером 23.

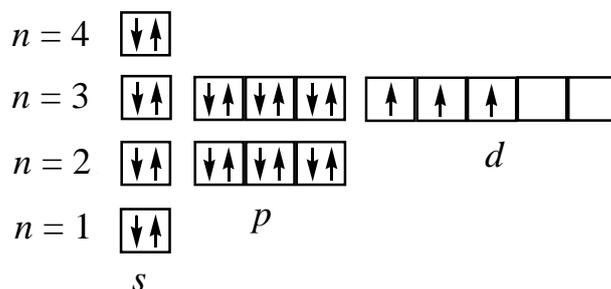
Решение. Элемент с порядковым номером 23 – это ванадий, находящийся в четвертом периоде, следовательно, его 23 электрона распределены на четырех энергетических уровнях:



Сокращенная электронная формула:

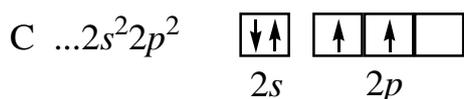


Электронно-графическая формула распределения электронов по квантовым ячейкам для атома ванадия имеет вид:

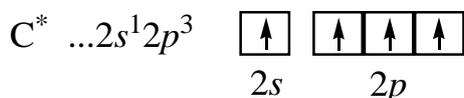


В зависимости от того, на каком энергетическом подуровне располагается последний электрон, элементы делятся на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы. Так, хлор является *p*-элементом, а ванадий – *d*-элементом.

Различают основное (невозбужденное) состояние атома и возбужденное состояние, когда число неспаренных электронов может увеличиться за счет «распаривания» неподеленных пар в пределах данного энергетического уровня:



в возбужденном состоянии:



В этом случае атом способен образовывать большее число связей. «Распаривание» электронов требует затраты энергии, которая компенсируется за счет энергии, выделяющейся при образовании связей. Переход электрона на свободные орбитали другого уровня энергетически невыгоден.

Послойное заполнение электронных оболочек атомов химических элементов объясняет периодическое изменение их физических и

химических свойств. Периодическое изменение свойств элементов с увеличением порядкового номера является следствием периодического изменения числа электронов на внешних энергетических уровнях.

Элементы, имеющие одинаковую электронную конфигурацию внешнего энергетического уровня, составляют группы периодической системы. Номер группы совпадает с числом валентных электронов, находящихся на внешнем энергетическом уровне у *s*- и *p*-элементов (главные А подгруппы) или на внешнем и *d*-предвнешнем подуровнях у *d*-элементов (побочные В подгруппы).

Повторение электронных структур атомов через некоторые промежутки в периодической системе и повторение химических свойств элементов через такие же промежутки позволило более глубоко понять **периодический закон Д. И. Менделеева**. Современная формулировка периодического закона звучит так: *физические и химические свойства элементов, а также формы и свойства образуемых ими соединений находятся в периодической зависимости от порядкового номера элемента, т. е. от величины заряда атомного ядра.*

К числу свойств, которые периодически изменяются по мере роста положительного заряда ядра атома элемента, относятся:

- атомные и ионные радиусы;
- энергия ионизации;
- сродство к электрону;
- электроотрицательность;
- температура плавления и кипения;
- стандартные окислительно-восстановительные потенциалы;
- оптические и магнитные свойства и др.

Рассмотрим важнейшие характеристики атомов и химических элементов.

Радиус атома представляет собой половину межъядерного расстояния в молекулах или в кристаллической решетке простого вещества. Наблюдается определенная периодичность в изменении этой характеристики атома. Основная тенденция в периодах – уменьшение атомных радиусов, а в группах – их увеличение.

Чем больше радиус атома, тем слабее удерживаются валентные электроны и тем сильнее выражены восстановительные свойства элемента. Максимальные радиусы у щелочных металлов, а минимальные – у галогенов.

Энергия ионизации – это минимальная энергия, необходимая для отрыва электрона от невозбужденного атома:

$$\text{Э} - e^- = \text{Э}^+$$

В пределах периода при общей тенденции к увеличению энергии ионизации наблюдается некоторая неравномерность ее изменения. В группах, в основном, отмечается уменьшение энергии ионизации.

Величина потенциала ионизации позволяет судить о том, насколько прочно связаны электроны в атоме, насколько легко данный атом их отдает. Наименьшие первые потенциалы ионизации (I_1) имеют щелочные металлы.

Сродство к электрону характеризует энергетический эффект присоединения электрона к нейтральному атому, находящемуся в основном состоянии:



Сродство к электрону определяет окислительную способность частицы. Наибольшим сродством к электрону обладают атомы галогенов. У большинства металлов и у благородных газов оно невелико или даже отрицательно.

Электроотрицательность – условная величина, характеризующая способность атома в молекуле притягивать к себе электроны. Для оценки этой способности атома введена относительная шкала электроотрицательностей. Наиболее электроотрицательным элементом является фтор.

В периоде с ростом порядкового номера элемента электроотрицательность возрастает, а в группе – убывает (как правило).

Периодичность в изменении свойств сохраняется и для химических соединений. Знание характера изменения свойств элементов и их соединений позволит глубже их изучить и даст возможность объяснять и предсказывать химические реакции, делать расчеты и прогнозы.

Контрольные задания

22. Сколько протонов, нейтронов и электронов содержат атомы Mg, Sb и Pt?

23. Какое число протонов и нейтронов у изотопов урана ${}_{92}^{238}\text{U}$ и ${}_{92}^{235}\text{U}$?

24. Укажите значения всех квантовых чисел (n, l, m_l, s) для валентных электронов атомов Al, C, N и S.

25. Приведите значения всех квантовых чисел (n, l, m_l, s) для электронов атомов Be, B и O.

26. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: а) $5s$ или $4d$; б) $5s$ или $4p$? Составьте электронную формулу элемента с порядковым номером 41.

27. Укажите, какие орбитали атома заполняются электронами раньше: а) $5p$ или $4d$; б) $6s$ или $4f$. Составьте электронную формулу элемента с порядковым номером 75.

28. Составьте полные электронные конфигурации и электронно-графические формулы атома молибдена, свинца, иона кальция, иона брома (с зарядом -1). К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

29. Приведите полные электронные конфигурации и электронно-графические формулы атома марганца, астата, иона галлия, иона серы (с зарядом -2). Укажите, к какому электронному семейству относится каждый из этих элементов.

30. Составьте полные и сокращенные электронные конфигурации и электронно-графические формулы атомов элементов с порядковыми номерами 30 и 87. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов, на каких подуровнях расположены их валентные электроны?

31. Приведите полные и сокращенные электронные конфигурации и электронно-графические формулы атомов элементов с порядковыми номерами 48 и 83. Укажите, к какому электронному семейству относится каждый из этих элементов, на каких подуровнях расположены их валентные электроны.

32. Составьте полные и сокращенные электронные конфигурации атомов элементов с порядковыми номерами 34 и 47. У последнего объясните провал одного $5s$ -электрона на $4d$ -подуровень. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов, на каких подуровнях расположены их валентные электроны?

33. Атомы элементов периодической системы имеют следующие сокращенные электронные конфигурации: $\dots 3s^2 3p^3$, $\dots 4d^2 5s^2$. Укажите местоположение этих элементов в периодической системе (не пользуясь периодической таблицей). К каким электронным семействам они относятся?

34. Приведите электронно-графические формулы атомов бора и серы в нормальном и возбужденном состояниях. Какие степени окисления они могут проявлять в соединениях?

35. Составьте полные электронные конфигурации и электронно-графические формулы атомов бериллия и фосфора в нормальном и возбужденном состояниях. Укажите, какие степени окисления они могут проявлять в соединениях.

36. Какие из электронных конфигураций соответствуют возбужденным состояниям: $\dots 4s^2 3d^2$, $\dots 3s^1 3p^3 3d^1$, $\dots 4s^1 3d^5$, $\dots 3s^2 3p^4 3d^1$?

37. Назовите частицы, которые являются изоэлектронными: Ca^{2+} , Si^{4+} , Al, Cl^- .

38. Какой из атомов с электронными конфигурациями: $1s^2 2s^1$, $1s^2 2s^2 2p^2$, $1s^2 2s^2 2p^5$ или $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ имеет наименьший потенциал ионизации?

39. Укажите, какой из указанных элементов: K, Cl, Br, P имеет:
а) самую низкую энергию ионизации; б) самое большое сродство к электрону?

40. Как изменяется электроотрицательность в периоде и группе? Как в ряду F, Cl, Br, I изменяется способность атомов принимать электроны?

41. Атомы элементов периодической системы имеют следующие сокращенные электронные конфигурации: $\dots 3s^2 3p^3$, $\dots 3s^2 3p^5$. Составьте электронно-графические формулы. У какого из них сильнее выражены неметаллические свойства? Почему?

42. Атомы каких элементов содержат наибольшее число неспаренных d -электронов: Cr, Mn, Fe или Ni?

3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Атомы в любой молекуле, ионе, радикале, кристалле связаны определенными силами, которые называются химической связью. Главную роль в образовании связей играют электроны. По характеру распределения электронной плотности химические связи подразделяют на ковалентные, ионные и металлические.

Ковалентная связь – химическая связь между атомами, осуществляемая общей парой электронов. Ковалентные связи бывают *полярные* (HCl, H₂O, NH₃) и *неполярные* (H₂, O₂, N₂, Cl₂).

Ионная связь – результат электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов. Эта связь образуется между металлами и неметаллами (Na⁺Cl⁻, Cs⁺F⁻, Ca²⁺Br₂⁻).

Металлическая связь – связь между положительными ионами металлов и свободными электронами в кристаллической решетке металлов.

Существует особый вид межмолекулярной связи – **водородная связь** – связь между атомом водорода одной молекулы и атомом с большой электроотрицательностью (F, O, N, Cl) другой молекулы.

Для описания ковалентной связи и строения молекул могут быть применены два подхода: метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО).

В основе метода **валентных связей** лежат следующие положения:

1. Ковалентная химическая связь образуется двумя электронами, которые имеют противоположно направленные спины и принадлежат двум атомам. Общая электронная пара может образоваться как в результате спаривания двух неспаренных электронов, принадлежащих разным атомам (обменный, или спин-валентный, механизм), так и за счет пары электронов одного атома – донора – и вакантной орбитали второго атома – акцептора (донорно-акцепторный механизм).

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

В методе ВС используется представление о *гибридизации* орбиталей центрального атома. Образованию химических связей может предшествовать изменение валентных орбиталей: исходные неравноценные атомные орбитали, как бы «перемешиваясь», образуют энергетически равноценные *гибридные орбитали*. В результате

гибридизации электронное облако вытягивается по направлению к взаимодействующему атому, благодаря чему увеличивается его перекрывание с электронным облаком последнего. Это приводит к образованию более прочной связи и, следовательно, к выделению дополнительной энергии, которая и компенсирует затраты энергии на гибридизацию.

Число гибридных орбиталей соответствует числу участвующих в гибридизации исходных атомных орбиталей. Если в гибридизации участвует одна s - и одна p -орбиталь, то возникают две равноценные sp -орбитали, расположенные под углом 180° . Такой вид гибридизации называется *sp-гибридизацией*, причем образуются молекулы линейные по форме, например, это характерно для молекулы BeCl_2 .

При гибридизации одной s - и двух p -орбиталей возникают три равноценные sp^2 -орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° , т. е. направлены к вершинам правильного треугольника. Такой вид гибридизации называется *sp²-гибридизацией*, она характерна, например, для молекулы BF_3 .

При гибридизации одной s - и трех p -орбиталей соответственно возникают четыре sp^3 -орбитали, направленные к вершинам тетраэдра под углом $109^\circ 28'$. Это *sp³-гибридизация*, она реализуется, например, при образовании молекулы CH_4 .

В образовании гибридных орбиталей могут принимать участие и d -орбитали, тогда образуются молекулы с более сложной пространственной структурой. Например, для молекулы SF_6 характерна *sp³d²-гибридизация*, шесть гибридных орбиталей атома серы направлены к вершинам правильного октаэдра.

При установлении типа гибридизации молекулы или иона следует учитывать, что гибридизации подвергаются валентные орбитали центрального атома, участвующие в образовании σ -связей и содержащие неподеленные электронные пары. Орбитали, участвующие в образовании π -связей, гибридизации не подвергаются.

В основе метода *молекулярных орбиталей* (МО) лежит представление о том, что в молекулах, как и в атомах, электроны распределяются по орбиталям. Каждая молекулярная орбиталь характеризуется определенным набором молекулярных квантовых чисел, которые в принципе аналогичны квантовым числам атомных орбиталей. В молекуле при заполнении орбиталей сохраняют свою справедливость принцип Паули, правило Хунда, т. е. те же критерии, что и в случае размещения электронов в атоме. Молекулярные ор-

битали являются общими для нескольких атомных ядер. Метод МО отличается от метода ВС тем, что не предполагает образования локализованных двухцентровых связей в молекулах. В ряде случаев электрон может быть как делокализованным по всей молекуле, так и принимающим участие в образовании двухцентровых молекулярных орбиталей.

Метод МО рассматривает молекулу как систему с обобществленными электронами и ядрами. В простейшем приближении молекулярные орбитали можно представить как линейную комбинацию атомных орбиталей (метод ЛКАО).

Если комбинируются две атомные орбитали, то образуются две молекулярные орбитали, отличные по энергии от исходных атомных. Одна из них соответствует более низкой энергии электронов (*связывающая* МО), а вторая – более высокой энергии электронов (*разрыхляющая* МО) по сравнению с их энергией на атомных орбиталях.

В общем случае из n исходных атомных орбиталей образуется n молекулярных орбиталей. Химическая связь между атомами реализуется в том случае, когда число электронов на связывающих молекулярных орбиталях превышает число электронов на разрыхляющих орбиталях. Под *порядком* (кратностью) *связи* (п. с.) в методе МО понимают полуразность числа связывающих и числа разрыхляющих электронов:

$$\text{п. с.} = \frac{n_{\text{св}} - n_{\text{разр}}}{2}.$$

Порядок связи может принимать как целочисленные, так и дробные значения. Нецелочисленные значения являются следствием делокализации и многоцентровости связей в методе МО. Если п. с. = 0, то система неустойчива и связь не возникает. Чем выше порядок связи, тем меньше длина связи и больше энергия разрыва связи.

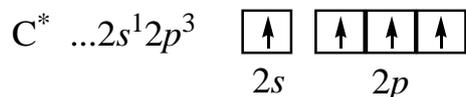
Метод МО предсказывает магнитные свойства веществ. Если на МО имеются неспаренные электроны, то молекула парамагнитна (внешнее магнитное поле втягивает такие вещества), если все электроны спарены – диамагнитна (внешнее магнитное поле их выталкивает). Образование молекулярных орбиталей из атомных и заполнение их электронами обычно иллюстрируют посредством энергетических диаграмм.

Пример 1. Определите пространственную структуру молекул CO_2 и H_2O , используя метод ВС.

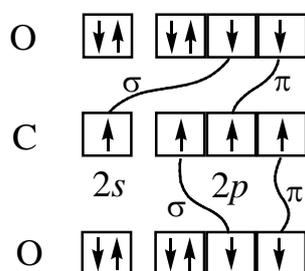
Решение. В молекуле CO_2 центральным является атом углерода, поэтому его орбитали подвергаются гибридизации. Сокращенная электронная формула:



в возбужденном состоянии:



В образовании σ -связей с атомами кислорода принимают участие один s - и один p -электрон атома углерода, что соответствует sp -гибридизации, которая определяет линейную структуру молекулы CO_2 . Оставшиеся два p -электрона расходятся на образование π -связей с атомами кислорода:



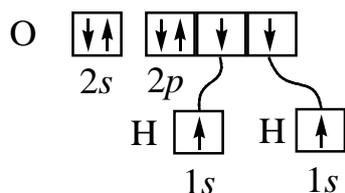
Структура молекулы CO_2 имеет вид:



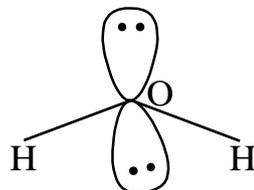
В молекуле H_2O центральным является атом кислорода. Сокращенная электронно-графическая формула атома кислорода:



В образовании σ -связей с двумя атомами водорода принимают участие два неспаренных p -электрона атома кислорода и еще остается две неподеленные электронные пары на s - и p -орбитали, т. е. в гибридизации принимают участие одна s - и три p -орбитали, что соответствует sp^3 -гибридизации атома кислорода:



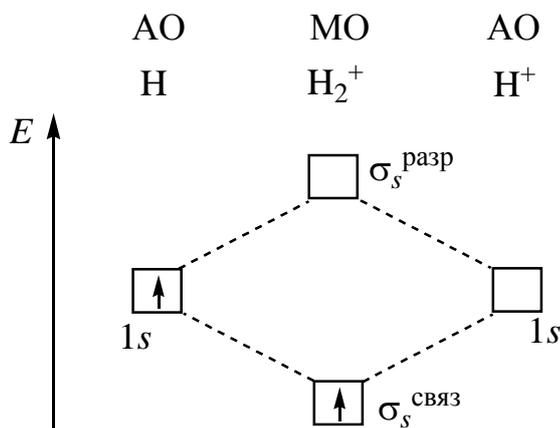
При образовании молекулы воды атомы водорода занимают две вершины тетраэдра, а к еще двум вершинам направлены электронные облака неподеленных пар атома кислорода. Угол связи НОН равен $104,5^\circ$, что несколько отличается от угла правильного тетраэдра, это связано с наличием неподеленных пар электронов. Строение молекулы воды можно представить следующей схемой:



Молекула воды имеет угловую форму.

Пример 2. Объясните с позиций метода МО возможность существования молекулярного иона H_2^+ .

Решение. Энергетическая схема образования молекулярного иона H_2^+ имеет вид:



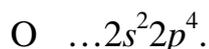
В молекулярном ионе H_2^+ единственный электрон находится на связывающей молекулярной орбитали, следовательно, порядок связи составляет

$$\text{п. с.} = \frac{1-0}{2} = 0,5,$$

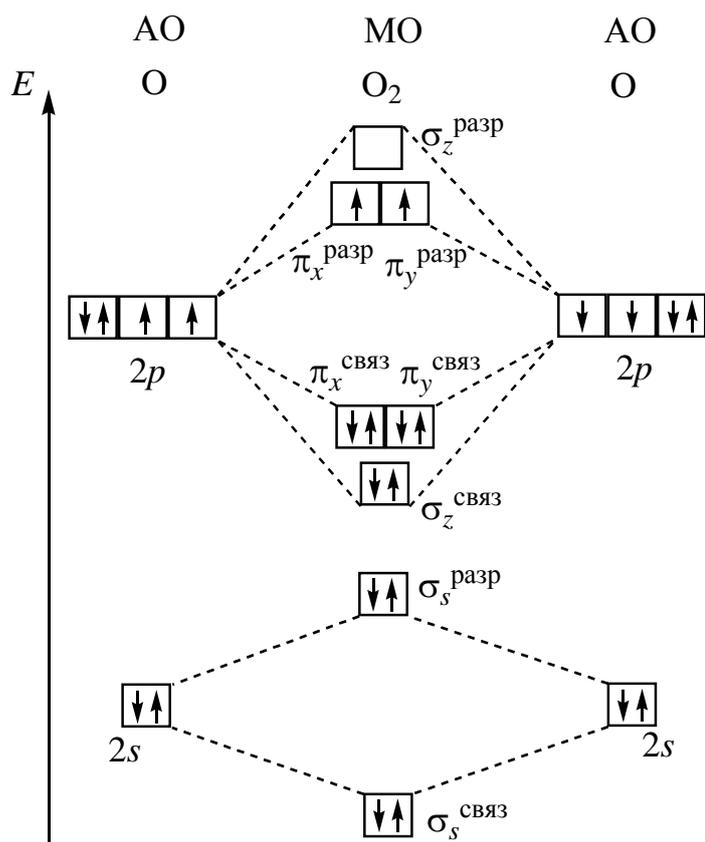
и такой ион существует.

Пример 3. Разъясните на основе метода МО парамагнитные свойства молекулы O_2 .

Решение. Сокращенная электронная формула атома кислорода:



Энергетическая схема образования молекулы кислорода имеет следующий вид:



Порядок связи в молекуле кислорода равен

$$\text{п. с.} = \frac{6 - 2}{2} = 2.$$

Наличие двух неспаренных электронов на разрыхляющих молекулярных орбиталях обуславливает парамагнитные свойства молекулы O_2 .

Контрольные задания

43. Как изменяется степень ионности связи в ряду LiF , BeF_2 , BF_3 , CF_4 ? Ответ мотивируйте.

44. Какая из молекул имеет наибольшую степень ковалентности связи: H_2S , AlH_3 или PH_3 ?

45. Количественные характеристики химической связи: энергия связи, длина связи, валентный угол. Как изменяются валентные углы у молекул: H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te ?

46. Сравните способы образования ковалентных связей в молекуле NH_3 и в ионе NH_4^+ . Как метод ВС объясняет пространственное строение этих частиц?

47. Направленность ковалентной связи. Рассмотрите тип перекрывания атомных орбиталей в молекуле кислорода и азота.

48. В чем сущность и причины гибридизации атомных орбиталей? Какой тип гибридизации осуществляется в молекулах: BeCl_2 , BF_3 , SO_3 , CCl_4 , PCl_5 , XeF_4 ? Укажите их строение.

49. Что такое дипольный момент? У каких из нижеприведенных молекул дипольный момент равен нулю: BF_3 , H_2O , CO_2 , PH_3 , CCl_4 , SO_2 ?

50. Какой тип гибридизации атомных орбиталей углерода осуществляется в молекулах: CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 ?

51. Укажите тип гибридизации центрального атома и пространственную структуру молекул и ионов: SF_4 , PO_4^{3-} , NF_3 , PO_3^- , AlF_6^{3-} .

52. При взаимодействии SiH_4 с HF образуется кислота H_2SiF_6 . Отметьте тип гибридизации атомных орбиталей кремния в ионе SiF_6^{2-} . Может ли подобным образом протекать реакция между CF_4 и HF ?

53. Молекула BF_3 имеет плоскую структуру, а NF_3 – объемную (пирамидальную). В чем причина различия в строении этих молекул?

54. Что такое связывающие и разрыхляющие орбитали? Каковы энергии электронов на них по сравнению с энергиями на исходных атомных орбиталях? Какая из частиц He_2 или He_2^+ более устойчива?

55. Как метод ВС объясняет строение молекулы азота? Составьте энергетическую диаграмму молекулы азота, определите в ней порядок связи.

56. Что такое диамагнетизм и парамагнетизм? Какие из приведенных молекул обладают парамагнитными свойствами: C_2 , NO , CN ? Объяснения дайте с позиций метода МО. Возможно ли это сделать с помощью метода ВС?

57. Какая из частиц в ряду $\text{Be}_2^+ - \text{Be}_2 - \text{Be}_2^-$ наиболее устойчива, каков порядок связи в этих частицах? Объясните это с позиций метода МО.

58. Составьте энергетические диаграммы молекул: Li_2 , B_2 , C_2 , F_2 , Ne_2 , определите в них порядок связи. Какие из приведенных молекул не могут существовать?

59. Как в ряду частиц $\text{O}_2^+ - \text{O}_2 - \text{O}_2^- - \text{O}_2^{2-}$ меняется длина связи и энергия связи? Объяснения дайте с позиций метода МО.

60. Составьте энергетические диаграммы молекулярных орбиталей молекул азота и оксида углерода (II). Что общего у этих молекул?

61. Какая из частиц NO^+ , NO или NO^- характеризуется наименьшей длиной связи? Мотивируйте ответ с позиций метода МО.

62. Почему отрыв одного электрона от молекулы CO приводит к ослаблению связи, а от молекулы NO – к ее усилению? Объяснения дайте с позиций метода МО.

63. Что такое водородная связь, на какие свойства веществ она оказывает влияние? Какое из указанных веществ имеет более высо-

кую температуру кипения: H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te ? Почему?

4. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Неорганические соединения по составу делятся на гомо- и гетеросоединения. Гомосоединения – это вещества, состоящие из атомов одного элемента. Они подразделяются на металлы и неметаллы. Гетеросоединения, или сложные вещества, состоят из атомов двух или более элементов. Они делятся на классы: оксиды, основания, кислоты, соли.

Основания и кислородсодержащие кислоты часто рассматриваются как гидраты оксидов и объединяются в единый класс *гидроксидов*, имеющих основной, амфотерный или кислотный характер.

Оксидами называются бинарные соединения, в которых один из элементов – кислород со степенью окисления –2. Например: $K_2^{+1}O^{-2}$, $S^{+4}O_2^{-2}$.

Название оксида состоит из слова «оксид» и названия элемента в родительном падеже. Переменная степень окисления указывается в скобках:

Fe_2O_3 – оксид железа (III);

FeO – оксид железа (II);

SO_2 – оксид серы (IV).

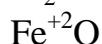
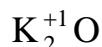
Оксиды делятся:

– на несолеобразующие, или безразличные (N_2O , NO , CO , SiO);

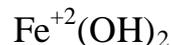
– солеобразующие: а) основные; б) амфотерные; в) кислотные.

Основные оксиды – это оксиды металлов со степенью окисления металла +1, +2. Исключение составляют оксиды BeO , ZnO , SnO , PbO , являющиеся амфотерными. Основным оксидам отвечают гидроксиды – основания. Например:

Основной оксид



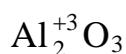
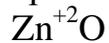
Основание



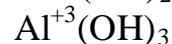
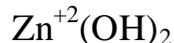
Амфотерные оксиды – оксиды металлов со степенью окисления металла +3, +4 и BeO , ZnO , SnO , PbO со степенью окисления +2.

Амфотерным оксидам отвечают гидроксиды, проявляющие как свойства кислот, так и свойства оснований. Например:

Амфотерный оксид



Основание

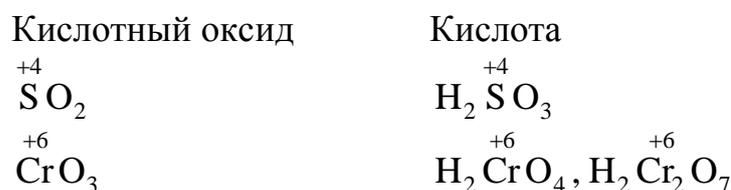


Кислота

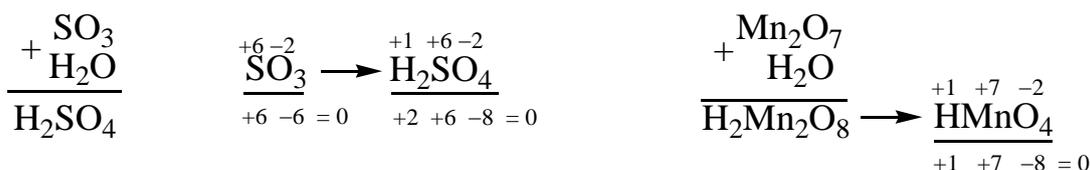


Кислотные оксиды – оксиды неметаллов с любой степенью окисления и оксиды металлов с высокими степенями окисления (выше +4).

Кислотным оксидам отвечают гидроксиды – кислоты. Например:

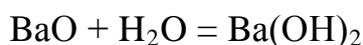


Чтобы правильно написать формулу кислоты, соответствующую данному оксиду, к оксиду добавляем H_2O и подсчитываем число атомов каждого элемента:



Химические свойства:

1. Основные оксиды (только оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов) при взаимодействии с водой дают основания – щелочи:

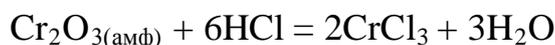
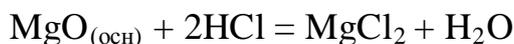


Кислотные оксиды (кроме SiO_2 и некоторых других) при взаимодействии с водой образуют кислоты:

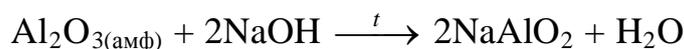


Амфотерные оксиды с водой не взаимодействуют.

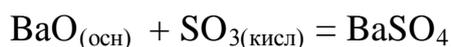
2. Основные и амфотерные оксиды реагируют с кислотами, образуя соль и воду:



3. Кислотные и амфотерные оксиды взаимодействуют с основаниями (амфотерные только со щелочами), образуя соль и воду:

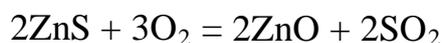


4. Основные оксиды реагируют с кислотными, образуя соли:

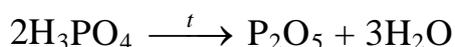
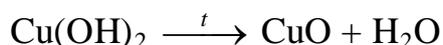
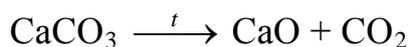


Получение:

1. Окисление простых и сложных веществ кислородом:



2. Разложение кислородсодержащих солей, оснований, кислот при нагревании:



Основаниями называются вещества, образующие при диссоциации анионы одного вида, анионы гидроксила (OH^-).

Основания делятся:

– на хорошо растворимые в воде щелочи (гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов: NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.) и малорастворимые в воде основания ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и др.);

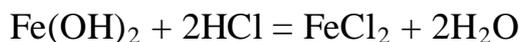
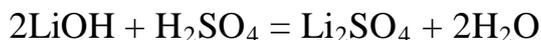
– однокислотные (LiOH , NH_4OH) и многокислотные ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Sc}(\text{OH})_3$).

Кислотность оснований определяют по числу гидроксогрупп, связанных с металлом.

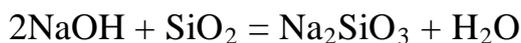
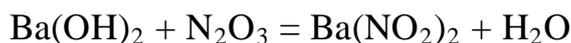
Название основания образуется из слова «гидроксид» и названия металла в родительном падеже, причем для металла с переменной степенью окисления указывается степень окисления. Например, KOH – гидроксид калия, но $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – гидроксид железа (II).

Химические свойства:

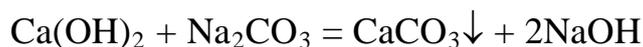
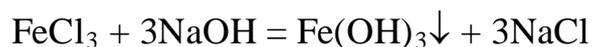
1. Основания взаимодействуют с кислотами (реакция нейтрализации):



2. Основания реагируют с кислотными оксидами:



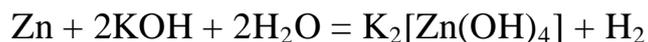
3. Щелочи взаимодействуют с растворами солей, если в результате реакции выпадает осадок:



4. Основания (щелочи) реагируют с неметаллами:

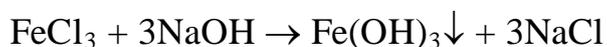


5. Основания (щелочи) взаимодействуют с металлами, оксиды и гидроксиды которых амфотерны:



Получение:

1. Нерастворимые основания получают при взаимодействии растворов солей и щелочей:

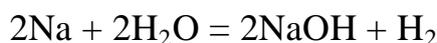


2. Щелочи получают:

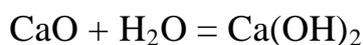
а) преимущественно электролизом водных растворов солей:



б) путем взаимодействия металлов с водой:



в) при взаимодействии оксидов с водой:



Кислотами называются вещества, образующие при диссоциации катионы одного вида, катионы водорода (H^+).

Кислоты делятся:

– на бескислородные (HCl , H_2S) и кислородсодержащие (HNO_3 , H_2SO_4);

– одноосновные (HNO_3 , HClO_4) и многоосновные (H_2SO_3 , H_3PO_4).

Основность кислоты определяют по числу атомов водорода в кислоте, способных замещаться на атомы металла.

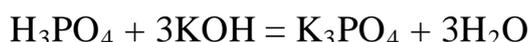
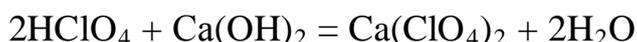
Название кислородсодержащей кислоты дают по названию образующего ее элемента. Если данный элемент образует несколько кислот, в которых проявляет разные степени окисления, то в названиях этих кислот используют разные суффиксы. Названия кислот, соответствующих высшей степени окисления элемента, содержат суффикс «-н» или «-ов»: HNO_3 – азотная, H_3AsO_4 – мышьяковая. В названии

кислот, в которых элемент имеет меньшую степень окисления, добавляют суффикс «-ист»: HNO_2 – азотистая, H_3AsO_3 – мышьяковистая.

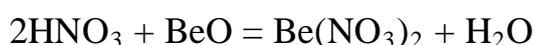
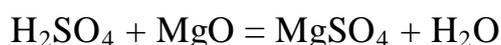
Название бескислородной кислоты дают по названию образующего ее элемента с добавлением слова «водородная»: HF – фтороводородная кислота, H_2S – сероводородная кислота.

Химические свойства:

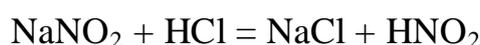
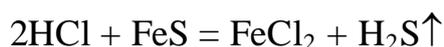
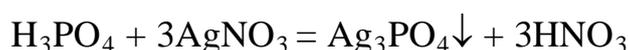
1. Кислоты взаимодействуют с основаниями (нейтрализация):



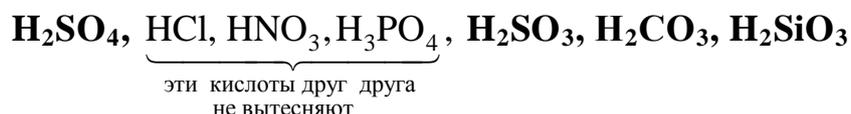
2. Кислоты реагируют с основными и амфотерными оксидами:



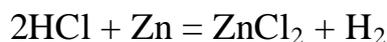
3. Кислоты взаимодействуют с солями, если в результате реакции образуется осадок, газ или более слабая кислота:



Более сильная и менее летучая кислота вытесняет слабые, малорастворимые и более летучие кислоты из их солей. Сила кислот уменьшается в следующем ряду:



4. Кислоты реагируют с металлами, которые расположены в ряду напряжений до водорода, с выделением водорода (кроме HNO_3 и $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$):



но:



(подробнее см. разд. 11).

5. Кислоты взаимодействуют с неметаллами (концентрированные)

кислоты при нагревании):

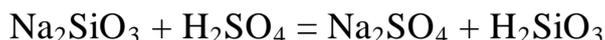


Получение:

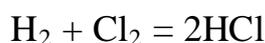
1. Растворение кислотных оксидов в воде:



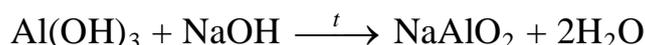
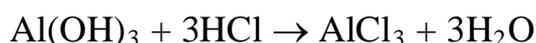
2. Вытеснение из солей действием более сильной кислоты:



3. Бескислородные кислоты получают, растворяя в воде продукт взаимодействия простых веществ с водородом:



Амфотерные гидроксиды проявляют как основные, так и кислотные свойства, реагируя с кислотами и щелочами:



или



Солями называются соединения, состоящие из катионов металла и анионов кислотного остатка.

Средние соли – продукты полного замещения водорода кислоты на металл или гидроксогрупп основания на кислотный остаток: Na_2CO_3 , CaCl_2 , CuSO_4 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

Кислые соли – продукты неполного замещения водорода многоосновных кислот на металл: NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Основные соли – продукты неполного замещения гидроксогрупп многокислотных оснований на кислотный остаток: $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, FeOHSO_4 .

Двойные соли – это соли, образованные разными катионами и анионами одного вида: $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$.

Смешанные соли – это соли одного и того же катиона и различных анионов: $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$.

Комплексные соли – это соли, содержащие комплексные ионы: $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Название средней соли состоит из латинского названия кислот-

ного остатка и названия металла в родительном падеже, причем для металлов, проявляющих разные степени окисления, указывают степень окисления. Кислотные остатки кислородсодержащих кислот содержат суффикс «-ат», если образующий кислоту элемент имеет высшую степень окисления, и «-ит» – в случае более низкой степени окисления элемента, например: $Mg(N^{+5}O_3)_2$ – нитрат магния, $Mg(N^{+3}O_2)_2$ – нитрит магния.

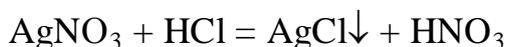
Названия кислотных остатков бескислородных кислот содержат суффикс «-ид», например: Ag_2S – сульфид серебра, $CaCl_2$ – хлорид кальция.

Номенклатура кислых солей состоит из названия кислотного остатка и приставки «гидро-», «дигидро-» и т. д., которая отражает число незамещенных на металл атомов водорода: $KHSO_4$ – гидросульфат калия, $Ca(H_2PO_4)_2$ – дигидрофосфат кальция.

Названия основных солей содержат приставку «гидроксо-», «дигидроксо-» и т. д. перед названием металла, которая отражает число незамещенных на кислотный остаток гидроксогрупп: $(CuOH)_2SO_4$ – сульфат гидроксомеди, $Fe(OH)_2ClO_4$ – перхлорат дигидроксожелеза (III).

Химические свойства:

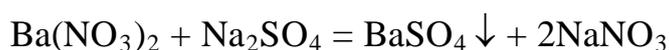
1. Соли реагируют с кислотами:



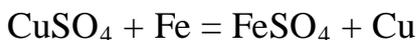
2. Соли взаимодействуют в растворах со щелочами:



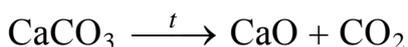
3. Растворы солей реагируют между собой, если образуется осадок:



4. Соли взаимодействуют с металлами. Более активные металлы вытесняют менее активные из растворов солей:



5. Некоторые соли разлагаются при нагревании:

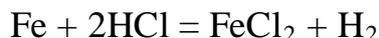


Получение:

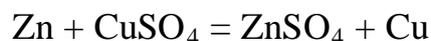
1. Взаимодействие металлов с неметаллами:



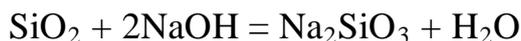
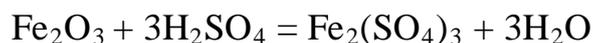
2. Взаимодействие металлов с кислотами:



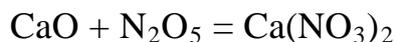
3. Взаимодействие металлов с растворами солей:



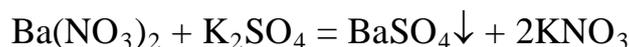
4. Взаимодействие оксидов с кислотами и щелочами:



5. Взаимодействие оксидов между собой:



6. Соли получают по реакциям обмена в растворах между солями и кислотами, солями и щелочами, солями и солями, кислотами и основаниями:



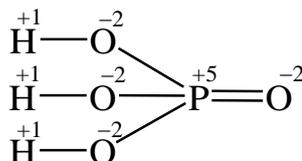
Графическое изображение формул показывает порядок соединения атомов в молекуле согласно их степеням окисления. При составлении графических формул исходят из степени окисления атомов, входящих в состав веществ. Количество черточек, соединяющих атомы, должно совпадать с их степенями окисления. Следует помнить, что степень окисления атома кислорода -2 и атома водорода $+1$, а молекула в целом электронейтральна.

Например, **основания** Na^{+1}OH , $\text{Ca}^{+2}(\text{OH})_2$ имеют следующее графическое изображение формул:



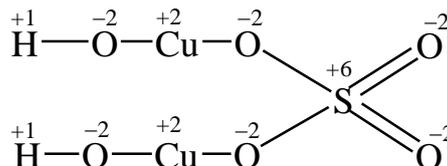
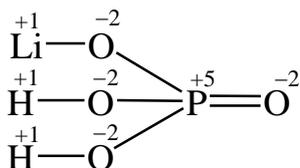
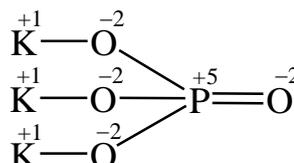
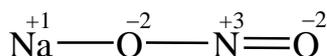
Центральный атом металла соединяется с таким числом гидроксогрупп, какова степень окисления этого металла.

Кислоты HN^{+3}O_2 , $\text{H}_3\text{P}^{+5}\text{O}_4$:



Каждый атом водорода соединяется с атомом неметалла через кислород. Если в молекуле есть избыточные атомы кислорода, они соединяются с центральным атомом с помощью двойной связи.

Соли $\text{NaN}^{3+}\text{O}_2$, $\text{K}_3\text{P}^{5+}\text{O}_4$, $\text{LiH}_2\text{P}^{5+}\text{O}_4$, $(\text{Cu}^{+2}\text{OH})_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$:



Для графического изображения формул солей за основу берут формулы соответствующих кислот, заменяя в них ионы водорода на ионы металла или основного катиона.

Контрольные задания

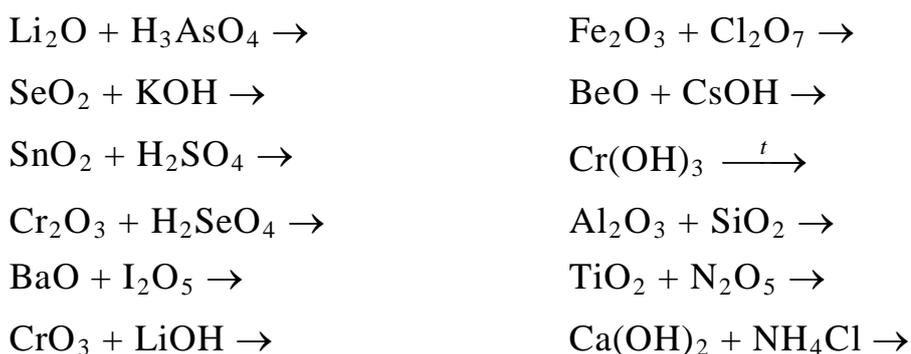
64. Исходя из положения элементов Rb, Se, Sn, V, Mn в периодической системе, напишите формулы высших оксидов и гидратов оксидов, укажите их характер.

65. Установите характер оксидов: Li_2O , Mn_2O_7 , Al_2O_3 , BaO , N_2O_3 , CrO_3 , MnO_2 . Какие из указанных оксидов взаимодействуют с водой? Напишите уравнения реакций.

66. Какие из приведенных оксидов: BeO , Cl_2O , Cr_2O_3 , CO , Li_2O , SnO_2 , WO_3 реагируют с кислотами? Напишите уравнения реакций их взаимодействия с соляной кислотой.

67. Какие из оксидов: Cl_2O , N_2O , Ag_2O , Fe_2O_3 , BeO , I_2O_5 , SiO_2 реагируют со щелочами? Приведите уравнения реакций их взаимодействия с гидроксидом бария.

68. Закончите уравнения реакций:

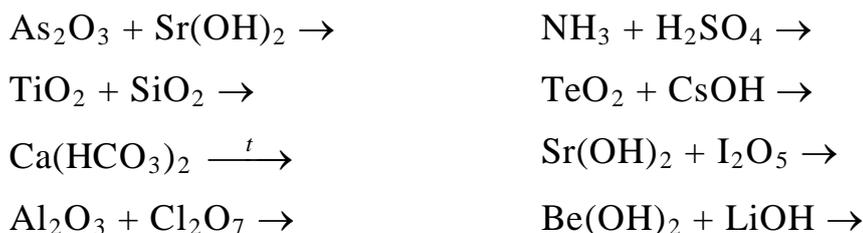


69. Приведите формулы оксидов, отвечающих гидроксидам: H_2SnO_3 , H_3BO_3 , CuOH , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HMnO_4 , H_6TeO_6 .

70. Напишите формулы гидроксидов, отвечающих оксидам: Mn_2O_7 , Rb_2O , Cr_2O_3 , SeO_3 , CdO , PbO_2 , P_2O_5 .

71. Приведите уравнения реакций, отражающие амфотерные свойства соединений: оксид олова (IV), гидроксид цинка.

72. Закончите уравнения реакций:



73. Напишите молекулярные и графические формулы оксидов хрома в степенях окисления +2, +3, +6. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов в зависимости от степени окисления хрома? Приведите уравнения реакций, характеризующие их свойства.

74. Напишите формулы следующих кислот и определите их основность: ортофосфорная, азотистая, марганцовая, хлорноватистая, селеновая. Какие оксиды соответствуют этим кислотам? Какие из перечисленных кислот могут дать кислые соли? Приведите уравнения реакций получения кислых солей.

75. Какие из гидроксидов: LiOH , $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ могут образовывать основные соли? Напишите уравнения реакций получения основных солей при их взаимодействии с серной кислотой. Назовите эти соли.

76. Приведите уравнения реакций, характеризующие амфотерные свойства оксида железа (III) и гидроксида бериллия.

77. Напишите уравнения реакций, отражающие следующие

превращения: сульфат меди \rightarrow сульфат гидроксомеди \rightarrow гидроксид меди.

78. Приведите уравнения реакций, отражающие следующие превращения: дигидрофосфат магния \rightarrow гидрофосфат магния \rightarrow ортофосфорная кислота.

79. Напишите молекулярные и графические формулы следующих соединений: дифосфат бария, гидросульфит алюминия, дигидрофосфат ртути (II), нитрит магния, перхлорат дигидроксосвинца (IV).

80. Составьте молекулярные и графические формулы следующих соединений: нитрит цинка, гидрокарбонат магния, хлорат железа (III), ортоарсенат лития, сульфат гидроксортуты.

81. Назовите соединения, укажите заряды катионов и анионов: CaHPO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{SO}_3$. Составьте графические формулы.

82. Напишите не менее 5 уравнений реакций получения солей: нитрат меди, сульфат алюминия.

83. Приведите уравнения реакций получения солей (не менее 5 способов): ортофосфат калия, нитрат цинка, хлорид железа (III).

5. ТЕРМОХИМИЯ

Протекание химических реакций сопровождается выделением или поглощением теплоты, т. е. тепловыми эффектами. Реакции, протекающие с *выделением* теплоты, называют *экзотермическими*, а реакции, протекающие с *поглощением* теплоты, – *эндотермическими*.

Большинство химических реакций протекают при постоянном давлении. Из термодинамики известно, что количество теплоты, переданное системе при постоянном давлении, равно изменению функции состояния системы – *энтальпии Н*. Энтальпия имеет размерность энергии и обычно выражается в килоджоулях (кДж) или килокалориях (ккал). Энтальпию системы можно представить как *теплосодержание*. Поэтому если в ходе реакции энтальпия системы реагирующих веществ увеличивается ($\Delta H > 0$), то теплота поглощается системой из внешней среды, а если энтальпия уменьшается ($\Delta H < 0$), то теплота выделяется системой во внешнюю среду. Для экзотермических реакций $\Delta H < 0$, а для эндотермических – $\Delta H > 0$.

Тепловой эффект химической реакции – количество теплоты, которое выделяется или поглощается при полном превращении исходных веществ в продукты реакции в количествах, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Верхний индекс 0 в обозначении теплового эффекта реакции означает, что он отнесен к стандартным состояниям веществ: чистое вещество при давлении 1 атм. Нижний индекс указывает температуру. Например, ΔH_{298}^0 – стандартное изменение энтальпии химической реакции при температуре 298 К, где 298 К – это стандартная температура.

В термохимии пользуются *термохимическими уравнениями реакций*, в которых отмечают агрегатные состояния реагирующих веществ и тепловые эффекты реакций. Например:



Агрегатное состояние указывают скобками: квадратными [] – твердое; круглыми () – газ; фигурными { } – жидкость.

Стандартной теплотой (энтальпией) образования вещества $\Delta H_{f,298}^0$ называют тепловой эффект реакции образования 1 моля вещества из простых веществ, устойчивых при стандартных условиях. Нижний индекс *f* указывает на энтальпию образования. Значения $\Delta H_{f,298}^0$ выражаются обычно в килоджоулях на моль (кДж/моль) или килокалориях на моль (ккал/моль) и приводятся в справочниках. Теплоты образования простых веществ, устойчивых при стандартных условиях, равны 0.

Термохимические расчеты основаны на *законе Гесса*: тепловой эффект реакции определяется природой исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от промежуточных стадий реакции.

Для практических расчетов стандартных тепловых эффектов реакций используют *следствие из закона Гесса*: тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов n :

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_{i=\text{продукты}} n(i) \cdot \Delta H_{f,298}^0(i) - \sum_{j=\text{исх. вещества}} n(j) \cdot \Delta H_{f,298}^0(j). \quad (5.1)$$

Кроме энтальпии H , термодинамика вводит и другие функции состояния системы. Наиболее важные из них, которые широко используются для характеристики химических реакций, – это *энтропия* S и *энергия Гиббса* G . Эти функции применяются для определения направления протекания химических реакций. В изолированной системе все процессы идут в направлении увеличения энтропии (второй закон термодинамики). Химические реакции чаще всего проводят в неизолированной системе, т. е. в условиях обмена теплотой с окружающей средой, а также при постоянном давлении. Для таких условий все процессы протекают в направлении уменьшения энергии Гиббса. Энергия Гиббса, энтропия и энтальпия связаны следующим соотношением:

$$G = H - T \cdot S. \quad (5.2)$$

Энергия Гиббса имеет размерность энергии и обычно выражается в килоджоулях (кДж) или килокалориях (ккал), а энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру, и выражается в джоулях на кельвин (Дж/К) или калориях на кельвин (кал/К).

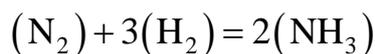
Аналогично тепловому эффекту реакции можно ввести изменение энтропии и изменение энергии Гиббса химической реакции, которые также относят к стандартным условиям: ΔS_{298}^0 – стандартное изменение энтропии химической реакции; ΔG_{298}^0 – стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции, или просто энергия Гиббса химической реакции.

Энтропия является мерой неупорядоченности системы. Энтропия газообразного вещества всегда больше энтропии жидкости, а энтропия жидкости больше энтропии твердого вещества. Энтропия увеличивается ($\Delta S > 0$) при плавлении (переход из твердого агрегатного состояния в жидкое) и испарении (переход из жидкого агрегатного

состояния в газообразное). При обратных процессах, кристаллизации (переход из жидкого в твердое состояние) и конденсации (переход из газообразного в жидкое состояние) энтропия уменьшается ($\Delta S < 0$). Энтропия возрастает ($\Delta S > 0$), если протекание реакции сопровождается увеличением объема ($\Delta V > 0$):



Если протекание реакции сопровождается снижением объема ($\Delta V < 0$)



то энтропия уменьшается ($\Delta S < 0$).

Чем ниже температура, тем меньше движение молекул вещества и меньше энтропия. При абсолютном нуле температуры энтропия чистого вещества равна нулю (третий закон термодинамики). Поэтому для энтропии вещества, в отличие от энтальпии и энергии Гиббса, можно определить абсолютное значение. В справочниках приводятся значения *абсолютных стандартных энтропий* 1 моля веществ при стандартной температуре S_{298}^0 , которые имеют размерность Дж/(моль · К) или кал/(моль · К). Расчет изменения энтропии химической реакции с использованием справочных данных производится аналогично расчету теплового эффекта химической реакции (5.1): изменение энтропии химической реакции равно сумме абсолютных стандартных энтропий продуктов реакции за вычетом суммы абсолютных стандартных энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов n :

$$\Delta S_{298}^0 = \sum_{i=\text{продукты}} n(i) \cdot S_{298}^0(i) - \sum_{j=\text{исх. вещества}} n(j) \cdot S_{298}^0(j). \quad (5.3)$$

Стандартной энергией Гиббса образования вещества $\Delta G_{f,298}^0$ называют изменение энергии Гиббса реакции образования 1 моля вещества из простых веществ, устойчивых при стандартных условиях, и выражают обычно в килоджоулях на моль (кДж/моль) или килокалориях на моль (ккал/моль). Энергии Гиббса образования простых веществ равны нулю. Значения этих величин также приводятся в справочниках. Расчет изменения энергии Гиббса химической реакции проводится аналогично расчетам теплового эффекта реакции (5.1) и изменения энтропии химической реакции (5.3): изменение энергии Гиббса химической реакции равно сумме энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов n :

$$\Delta G_{298}^0 = \sum_{i=\text{продукты}} n(i) \cdot \Delta G_{f,298}^0(i) - \sum_{j=\text{исх. вещества}} n(j) \cdot \Delta G_{f,298}^0(j). \quad (5.4)$$

Энергию Гиббса химической реакции чаще рассчитывают не по уравнению (5.4), а используя связь энергии Гиббса, энтальпии и энтропии (5.2):

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0. \quad (5.5)$$

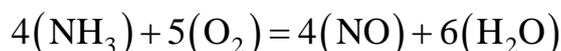
Поскольку энтальпия и энтропия зависят от температуры значительно меньше, чем энергия Гиббса, то для расчета энергии Гиббса химической реакции при температуре T можно использовать следующее приближенное соотношение:

$$\Delta G_T^0 \approx \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0. \quad (5.6)$$

Энергия Гиббса химической реакции является критерием *термодинамической возможности (термодинамической вероятности)* протекания реакции: если $\Delta G_T^0 < 0$ – реакция термодинамически возможна, а если $\Delta G_T^0 > 0$ – реакция термодинамически невозможна. Чем меньше ΔG_T^0 , тем больше термодинамическая вероятность протекания реакции.

Для обратимых реакций энергия Гиббса химической реакции служит *критерием направления* протекания реакции: если $\Delta G_T^0 < 0$ – реакция может протекать слева направо (в прямом направлении), а если $\Delta G_T^0 > 0$ – реакция протекает справа налево (в обратном направлении).

Пример 1. Вычислите тепловой эффект реакции горения аммиака:



Напишите термохимическое уравнение реакции.

Решение. Записываем табличные значения теплот образования исходных веществ и продуктов реакции (см. табл. 1 в прил.) под формулами веществ в уравнении реакции:

$4(\text{NH}_3) + 5(\text{O}_2) = 4(\text{NO}) + 6(\text{H}_2\text{O})$				
$\Delta H_{f,298}^0, \text{кДж/моль}$	-45,9	0	91,3	-241,8

Рассчитываем тепловой эффект реакции, используя следствие из закона Гесса (5.1):

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \left(4 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{NO}) + 6 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}) \right) - \\ &\quad - \left(4 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{NH}_3) + 5 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{O}_2) \right) = \\ &= \left(4 \cdot 91,3 + 6 \cdot (-241,8) \right) - \left(4 \cdot (-45,9) + 5 \cdot 0 \right) = -902,0 \end{aligned}$$

Термохимическое уравнение реакции будет иметь вид:

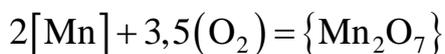


Поскольку $\Delta H_{298}^0 < 0$, следовательно, реакция экзотермическая.

Пример 2. Рассчитайте стандартную теплоту образования $\{\text{Mn}_2\text{O}_7\}$, исходя из следующих термохимических уравнений:



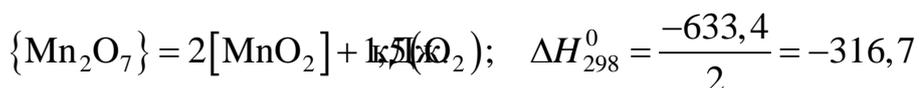
Решение. Для решения задачи берем только данные условия и не используем табличные значения теплот образования веществ. Теплота образования $\{\text{Mn}_2\text{O}_7\}$ представляет собой тепловой эффект реакции, выражаемой следующим уравнением:



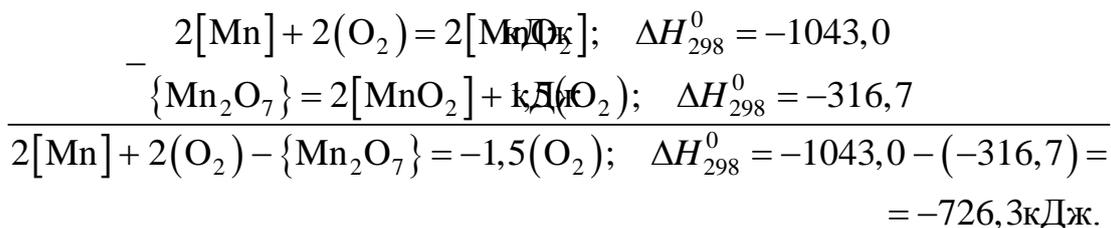
Это уравнение можно получить комбинацией уравнений, приведенных в условии задачи, а именно: из второго уравнения, умноженного на 2, вычесть первое уравнение, деленное на 2. Тепловые эффекты реакции комбинируем также как уравнения. Умножаем второе уравнение на 2:



Делим первое уравнение на 2:



Производим вычитание:

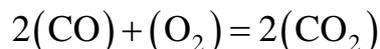


Если в полученном уравнении перенести $\{\text{Mn}_2\text{O}_7\}$ в правую часть, а $1,5(\text{O}_2)$ – в левую часть, то имеем в итоге искомое термохимическое уравнение реакции образования 1 моля $\{\text{Mn}_2\text{O}_7\}$:



Тепловой эффект этой реакции и есть по определению теплота образования $\{Mn_2O_7\}$.

Пример 3. Найдите тепловой эффект реакции



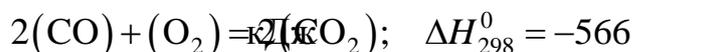
Сколько теплоты выделится при сжигании 10 л CO (н. у.)?

Решение. Рассчитываем тепловой эффект реакции:

$2(CO) + (O_2) = 2(CO_2)$			
$\Delta H_{f,298}^0, \text{кДж/моль}$	-110,5	0	-393,5

$$\Delta H_{298}^0 = 2 \cdot (-393,5) - (2 \cdot (-110,5) + 0) = -566$$

Термохимическое уравнение реакции имеет вид:



Из уравнения видно, что при сгорании 2 молей CO выделится 566 кДж теплоты. Находим, сколько молей составляют 10 л CO при н. у.:

$$n(CO) = \frac{V}{V_m} = \frac{10}{22,4} = 0,446 \text{ моль.}$$

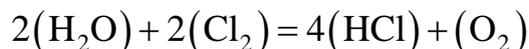
Составляем пропорцию:

при сгорании 2 молей CO выделится 566 кДж теплоты
 » » 0,446 молей CO » x кДж теплоты

$$x = \frac{0,446 \cdot 566}{2} = 126,2 \text{ кДж.}$$

Следовательно, при сжигании 10 л CO (н. у.) выделится 126,2 кДж теплоты.

Пример 4. Установите, возможна ли реакция взаимодействия водяного пара с хлором:



а) при стандартных условиях; б) при 1000 К? Определите температуру, при которой реакция становится термодинамически возможной.

Решение.

а) Для установления термодинамической возможности протекания реакции при стандартных условиях нужно вычислить энергию Гиббса реакции при температуре 298 К. Ее можно рассчитать по уравнению (5.4). Записываем табличные значения энергий Гиббса образо-

вания исходных веществ и продуктов реакции (см. табл. 1 в прил.) под формулами веществ в уравнении реакции:

$$2(\text{H}_2\text{O}) + 2(\text{Cl}_2) = 4(\text{HCl}) + (\text{O}_2)$$

$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль	-228,6	0	-95,3	0
---------------------------------	--------	---	-------	---

Вычисляем энергию Гиббса реакции при 298 К по уравнению (5.4):

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= (4 \cdot \Delta G_{f,298}^0(\text{HCl}) + \Delta G_{f,298}^0(\text{O}_2)) - \\ &\quad - (2 \cdot \Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}) + 2 \cdot \Delta G_{f,298}^0(\text{Cl}_2)) = \\ &= (4 \cdot (-95,3) + 0) - (2 \cdot (-228,6) + 2 \cdot 0) = 76,0 \end{aligned}$$

Поскольку $\Delta G_{298}^0 > 0$, значит, при стандартных условиях реакция термодинамически невозможна.

б) Для определения термодинамической возможности протекания реакции при 1000 К нужно вычислить энергию Гиббса реакции при этой температуре. Ее можно рассчитать по уравнению (5.6), используя значения энтальпии и энтропии реакции при стандартной температуре. Записываем табличные значения теплот образования и абсолютных стандартных энтропий исходных веществ и продуктов реакции (см. табл. 1 в прил.) под формулами веществ в уравнении реакции:

$$2(\text{H}_2\text{O}) + 2(\text{Cl}_2) = 4(\text{HCl}) + (\text{O}_2)$$

$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	-241,8	0	-92,3	0
S_{298}^0 , Дж/(моль К)	188,8	223,1	186,9	205,2

Рассчитываем энтальпию реакции при 298 К по уравнению (5.1):

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= (4 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{HCl}) + \Delta H_{f,298}^0(\text{O}_2)) - \\ &\quad - (2 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}) + 2 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{Cl}_2)) = \\ &= (4 \cdot (-92,3) + 0) - (2 \cdot (-241,8) + 2 \cdot 0) = 144,4 \end{aligned}$$

Вычисляем энтропию реакции при 298 К по уравнению (5.3):

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= (4 \cdot S_{298}^0(\text{HCl}) + S_{298}^0(\text{O}_2)) - (2 \cdot S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) + 2 \cdot S_{298}^0(\text{Cl}_2)) = \\ &= (4 \cdot 186,9 + 205,2) - (2 \cdot 188,8 + 2 \cdot 223,1) = 129,0 \end{aligned}$$

Находим энергию Гиббса реакции при 1000 К по уравнению (5.6):

$$\Delta G_{1000}^0 \approx 114\,400 - 1000 \cdot 129,0 = \text{Дж} \cdot 600$$

Поскольку $\Delta G_{1000}^0 < 0$, следовательно, при температуре 1000 К реакция термодинамически возможна.

в) Для определения температуры, при которой реакция становится термодинамически возможной, используем условие:

$$\Delta G_T^0 < 0,$$

или

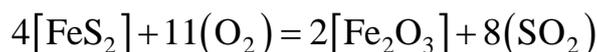
$$\Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 < 0,$$

откуда

$$T > \frac{\Delta H_{298}^0}{\Delta S_{298}^0} = \frac{114\,400}{129,0} = 886,8 \text{ К}.$$

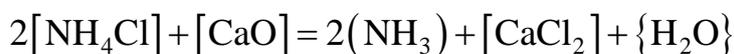
Контрольные задания

84. На основании какого закона рассчитывается стандартный тепловой эффект реакции? Вычислите тепловой эффект реакции сгорания пирита:



Запишите термохимическое уравнение реакции.

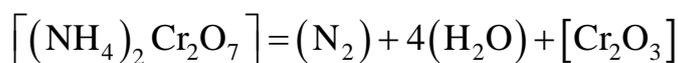
85. Определите тепловой эффект реакции



Какое количество теплоты необходимо затратить для получения 10 л аммиака (н. у.) по данной реакции?

86. Рассчитайте тепловой эффект реакции сгорания 1 моля жидкого метанола с образованием жидкой воды и газа CO_2 . Запишите термохимическое уравнение реакции. Вычислите количество теплоты, которое выделяется при сгорании 10 г метанола.

87. При разложении 5 г дихромата аммония по реакции



выделилось 5960 Дж теплоты. Определите по этим данным тепловой эффект реакции. Запишите термохимическое уравнение реакции.

88. Рассчитайте стандартную теплоту образования озонида калия KO_3 , исходя из термохимического уравнения реакции



и стандартных теплот образования CO_2 и K_2CO_3 .

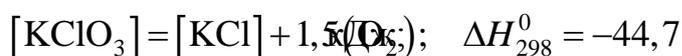
89. Что называется стандартной теплотой образования вещества? Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования N_2O ? Вычислите стандартную теплоту образования N_2O на основании следующих термохимических уравнений:



90. Определите тепловой эффект реакции разложения $KClO_3$ по типу диспропорционирования:



исходя из следующих термохимических уравнений:



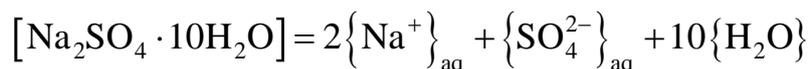
91. На основании термохимических уравнений процесса гидратации:



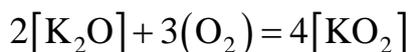
и процесса растворения Na_2SO_4 :



рассчитайте тепловой эффект процесса растворения $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$:



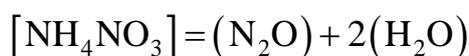
92. Вычислите тепловой эффект реакции

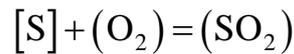
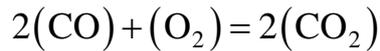


исходя из следующих термохимических уравнений:



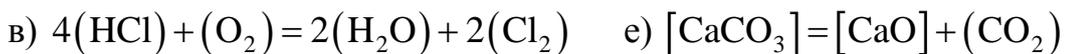
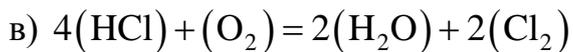
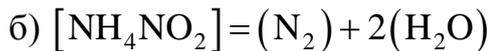
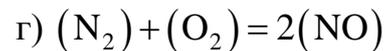
93. Как рассчитать стандартное изменение энтропии химической реакции? Найдите стандартное изменение энтропии для следующих реакций:



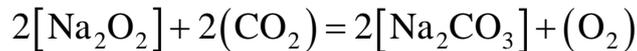


Почему в этих реакциях $\Delta S_{298}^0 > 0$; $\Delta S_{298}^0 < 0$; $\Delta S_{298}^0 \approx 0$?

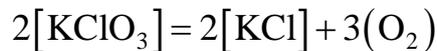
94. Мерой чего является энтропия? Как соотносятся по величине стандартные энтропии газа, жидкости и твердого вещества? Не производя вычислений, определите знак ΔS для следующих реакций:



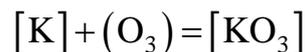
95. Определите термодинамическую возможность процесса регенерации воздуха в закрытых помещениях с помощью пероксида натрия при стандартных условиях:



96. Что является критерием термодинамической возможности протекания реакции? Установите термодинамическую возможность протекания при стандартных условиях реакции разложения бертолевой соли:



97. Определите термодинамическую возможность образования при стандартных условиях озонида калия по реакции:



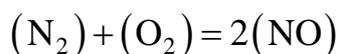
Как изменится термодинамическая вероятность протекания реакции с понижением температуры (знак ΔS^0 определить, не производя вычислений)?

98. Установите возможность разложения карбоната кальция:



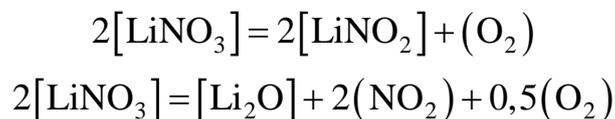
при 500°C . Как изменится термодинамическая вероятность протекания реакции с увеличением температуры?

99. Определите, при какой температуре начнется реакция взаимодействия азота с кислородом:



100. Проведите термодинамический анализ возможности получения оксидов азота NO и NO₂ взаимодействием азота с кислородом. Какой из оксидов может быть получен при высоких температурах? Ответ подтвердите расчетом стандартных энтальпий и энтропий реакций.

101. Чем определяется термодинамическая вероятность протекания реакции? Для какой из двух реакций разложения нитрата лития:



термодинамическая вероятность протекания реакции при 400 К больше?

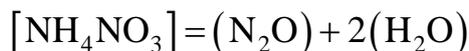
102. Установите, при какой температуре начнется реакция разложения гидрокарбоната натрия:



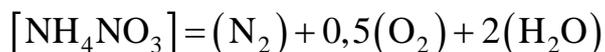
103. Определите возможность разложения гидрокарбоната калия при 100°C по следующей реакции:



104. Установите, какая из реакций разложения нитрата аммония:



или

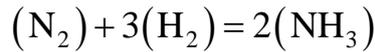


термодинамически более вероятна при стандартных условиях.

105. Сопоставьте основные свойства оксидов натрия, калия и кальция, вычислив и сравнив ΔG_{298}^0 реакций взаимодействия 1 моля оксида металла с газообразным диоксидом углерода с образованием соответствующих карбонатов.

6. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

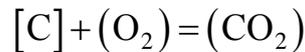
Скорость химической реакции определяется изменением концентраций реагирующих веществ в единицу времени. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ описывается *законом действующих масс*: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Например, для реакции



$$v = k \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{N}_2}^3,$$

где k – константа скорости реакции. Константа скорости химической реакции зависит от температуры и не зависит от концентраций реагирующих веществ.

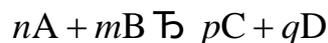
Если в реакции участвует твердое вещество, то реакция протекает на его поверхности. Скорость реакции зависит от площади поверхности твердого вещества или от степени его измельчения, которая входит в константу скорости реакции. Поэтому для таких реакций закон действующих масс записывается без учета твердых веществ. Например, для реакции



выражение для скорости реакции будет иметь вид

$$v = k \cdot C_{\text{O}_2}.$$

Все химические реакции можно условно разбить на две группы: необратимые и обратимые. Обратимые реакции протекают одновременно в двух противоположных направлениях. В общем случае для реакции



применим закон действующих масс. Скорость прямой реакции равна

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} \cdot C_{\text{A}}^n \cdot C_{\text{B}}^m, \quad (6.1)$$

а скорость обратной реакции –

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} \cdot C_{\text{C}}^p \cdot C_{\text{D}}^q. \quad (6.2)$$

Совокупность реагирующих веществ и продуктов их взаимодействия в обратимой реакции образует химическую систему, которая

является частным случаем термодинамической системы. Термодинамические системы бывают гетерогенными и гомогенными. Соответственно, разделяют и химические реакции. *Гетерогенными* называют реакции, в которых реагирующие вещества находятся в нескольких фазах и реакция идет на границе раздела фаз. *Гомогенными* называют реакции, в которых все реагирующие вещества находятся в одной фазе.

Состояние системы, в котором скорости прямой и обратной реакций равны, называют **химическим равновесием**. В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакции постоянны (не меняются во времени), а значит, постоянны и концентрации реагирующих веществ. Концентрации реагирующих веществ в состоянии равновесия называют **равновесными концентрациями**.

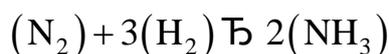
Для состояния равновесия можно записать

$$k_{\text{пр}} \cdot C_A^n \cdot C_B^m = k_{\text{обр}} \cdot C_C^p \cdot C_D^q. \quad (6.3)$$

Откуда можно выразить отношение константы скорости прямой и обратной реакций через равновесные концентрации реагирующих веществ. Это отношение называется **константой равновесия**:

$$K_{\text{равн}} = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{C_C^p \cdot C_D^q}{C_A^n \cdot C_B^m}. \quad (6.4)$$

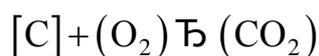
Константа равновесия так же, как и константа скорости, зависит от природы реагирующих веществ и от температуры и не зависит от концентраций реагирующих веществ. Константу равновесия, выраженную через молярные концентрации реагирующих веществ, обозначают K_C , а через парциальные давления реагирующих газообразных веществ – K_P . В общем случае константа равновесия равна отношению произведения равновесных концентраций (парциальных давлений) *продуктов реакции* в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, к произведению равновесных концентраций (парциальных давлений) *исходных веществ* в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Например, для гомогенной реакции



выражение константы равновесия имеет такой вид

$$K_C = \frac{C_{\text{NH}_3}^2}{C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{H}_2}^3}, \quad K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}.$$

Для гетерогенной реакции



выражение константы равновесия запишется в таком виде

$$K_C = \frac{C_{CO_2}}{C_{O_2}}, \quad K_P = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}}.$$

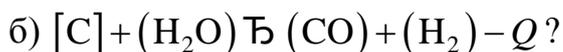
Состояние равновесия сохраняется до тех пор, пока на систему не оказано внешнее воздействие: изменение температуры, концентраций реагирующих веществ или давления. При этом нарушается равенство скоростей прямой и обратной реакций, но через некоторое время скорости снова выравниваются. Однако новое состояние равновесия смещено относительно старого в направлении той реакции, которая временно протекала с большей скоростью. В новом состоянии равновесия равновесные концентрации будут другими. Такой переход от одного равновесного состояния к другому называется **смещением равновесия**. Направление смещения равновесия можно определить, руководствуясь **принципом Ле Шателье**: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия. Внешнее воздействие на систему и на положение химического равновесия оказывают следующие факторы:

– *давление* (повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением числа молекул газа);

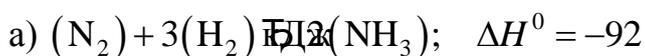
– *температура* (увеличение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции);

– *концентрация* (возрастание концентрации одного из реагирующих веществ смещает равновесие в сторону реакции, по которой это вещество расходуется).

Пример 1. Какими изменениями температуры, давления и концентрации H_2 можно повысить выход продуктов в системах:



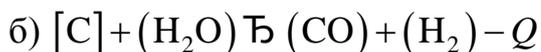
Решение. Чтобы повысить выход продуктов, нужно так изменить температуру, давление и концентрацию H_2 , чтобы химическое равновесие сместилось в сторону прямой реакции, т. е. вправо.



Согласно принципу Ле Шателье, повышение *температуры* смещает равновесие в сторону эндотермической реакции. Поскольку прямая реакция экзотермическая ($\Delta H^0 < 0$), то обратная реакция эндотермическая, и повышение температуры сместит равновесие влево. Следовательно, для смещения равновесия вправо *температуру* нужно *уменьшить*.

Повышение *давления* смещает равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением числа молекул газа. В левой части уравнения реакции 4 молекулы газа, в правой – 2. Значит, прямая реакция идет со снижением числа молекул газа, и для смещения равновесия вправо *давление* нужно *увеличить*.

Повышение *концентрации* реагирующих веществ смещает равновесие в сторону реакции, по которой это вещество расходуется. H_2 – исходное вещество, которое расходуется при протекании прямой реакции, следовательно, для смещения равновесия вправо *концентрацию* H_2 нужно *увеличить*.



Поскольку прямая реакция эндотермическая ($Q < 0$), то для смещения равновесия вправо *температуру* нужно *увеличить*.

В левой части уравнения 1 молекула газа, в правой – 2. Следовательно, прямая реакция идет с увеличением числа молекул газа, и для смещения равновесия вправо *давление* нужно *уменьшить*.

H_2 – продукт реакции, который расходуется при протекании обратной реакции. Поэтому для смещения равновесия вправо *концентрацию* H_2 нужно *уменьшить*.

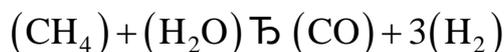
Ответ: а) $T \downarrow$ (уменьшить), $P \uparrow$ (увеличить), $C(H_2) \uparrow$ (увеличить); б) $T \uparrow$ (увеличить), $P \downarrow$ (уменьшить), $C(H_2) \downarrow$ (уменьшить).

Ниже приведены примеры вычисления равновесных концентраций веществ, констант равновесия и исходных (начальных) концентраций веществ, т. е. концентраций в момент смешивания исходных веществ, когда продукты реакции отсутствуют. Равновесные концентрации веществ обозначим символом C , исходные концентрации – C_0 , а изменения концентраций исходных веществ к моменту наступления равновесия – ΔC . При решении задач предполагаем, что объем системы постоянен и, значит, количества веществ пропорциональны их молярным концентрациям C . Поэтому для упрощения рассуждений принимается, что объем системы равен 1 л, тогда количества веществ равны концентрациям. Равновесные концентрации продуктов реакции и ΔC исходных веществ будут пропорциональны

стехиометрическим коэффициентам соответствующих веществ в уравнении реакции. C , C_0 и ΔC исходных веществ реакции связаны соотношением

$$C_0 = C + \Delta C.$$

Пример 2. Найдите равновесные концентрации CH_4 , H_2O и H_2 в системе



если известно, что начальные концентрации CH_4 и H_2O равны 0,1 и 0,2 моль/л соответственно, а равновесная концентрация CO составляет 0,08 моль/л. Определите константу равновесия K_C .

Дано:

$$C_0(\text{CH}_4) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$C_0(\text{H}_2\text{O}) = 0,2 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{CO}) = 0,08 \text{ моль/л}$$

$$K_C = ?$$

Решение. По условию задачи к моменту наступления равновесия образовалось 0,08 моля CO . Составляем пропорцию, согласно коэффициентам в уравнении реакции:

при образовании 1 моля CO образуется 3 моля H_2

» » 0,08 моля CO » x молей H_2

$$x = \frac{0,08 \cdot 3}{1} = 0,24 \text{ моль,}$$

$$C(\text{H}_2) = 0,24 \text{ моль/л.}$$

Аналогично находим ΔC для CH_4 и H_2O :

на образование 1 моля CO расходуется 1 моль CH_4

» » 0,08 моля CO » x молей CH_4

$$x = \frac{0,08 \cdot 1}{1} = 0,08 \text{ моль,}$$

$$\Delta C(\text{CH}_4) = 0,08 \text{ моль/л;}$$

на образование 1 моля CO расходуется 1 моль H_2O

» » 0,08 моля CO » x молей H_2O

$$x = \frac{0,08 \cdot 1}{1} = 0,08 \text{ моль,}$$

$$\Delta C(\text{H}_2\text{O}) = 0,08 \text{ моль/л.}$$

Тогда равновесные концентрации исходных веществ ($C = C_0 - \Delta C$) составляют:

$$C(\text{CH}_4) = 0,1 - 0,08 = 0,02 \text{ моль/л;}$$

$$C(\text{H}_2\text{O}) = 0,2 - 0,08 = 0,12 \text{ моль/л.}$$

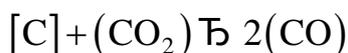
Если коэффициенты в уравнении реакции невелики, то вычисления C и ΔC часто проводят в уме и представляют их в форме таблицы:

	(CH ₄)	+	(H ₂ O)	□	(CO)	+	3(H ₂)
C ₀	0,1		0,2		–		–
ΔC	0,08		0,08		–		–
C	0,02		0,12		0,08		0,24

Константа равновесия рассматриваемой реакции будет равна

$$K_C = \frac{C(\text{CO}) \cdot C^3(\text{H}_2)}{C(\text{CH}_4) \cdot C(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,08 \cdot (0,24)^3}{0,02 \cdot 0,12} = 0,4608.$$

Пример 3. При некоторой температуре константа равновесия реакции



равна 0,1. Найдите равновесные концентрации CO₂ и CO в системе, если исходная концентрация CO₂ составляет 0,01 моль/л.

Решение. Поскольку коэффициенты реакции невелики, представим вычисление значений C и ΔC в табличной форме. Принимаем, что к моменту наступления равновесия прореагировало x молей CO₂, т. е. ΔC(CO₂) = x моль/л:

	[C]	+	(CO ₂)	□	2(CO)
C ₀	–		0,01		–
ΔC	–		x		–
C	–		0,01 – x		2 · x

Поскольку содержание твердых веществ в системе не оказывает влияния на химическое равновесие и концентрации веществ в твердом состоянии не входят в выражение константы равновесия, то для углерода [C] в таблице не приведено значений. Записываем выражение константы равновесия для рассматриваемой реакции:

$$K_C = \frac{C^2(\text{CO})}{C(\text{CO}_2)}.$$

Из этого уравнения находим x:

$$0,1 = \frac{(2 \cdot x)^2}{0,01 - x},$$

$$4 \cdot x^2 + 0,1 \cdot x - 0,001 = 0,$$

$$D = 0,01 + 4 \cdot 4 \cdot 0,001 = 0,026;$$

$$x_1 = \frac{-0,1 - \sqrt{0,026}}{2 \cdot 4} = -0,0327 \text{ (не подходит),}$$

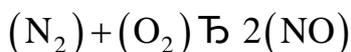
$$x_2 = \frac{-0,1 + \sqrt{0,026}}{2 \cdot 4} = 0,00766 \text{ (подходит).}$$

Следовательно, равновесные концентрации веществ будут равны:

$$C(\text{CO}_2) = 0,01 - 0,00766 = 0,00234 \text{ моль/л;}$$

$$C(\text{CO}) = 2 \cdot 0,00766 = 0,01532 \text{ моль/л.}$$

Пример 4. Исходные концентрации N_2 и O_2 в системе



равны 0,03 и 0,01 моль/л соответственно. К моменту наступления равновесия в реакцию вступило 5% N_2 . Определите равновесные концентрации веществ в системе и константу равновесия.

Решение. Вычисляем количество N_2 , вступившего в реакцию:

$$0,03 \text{ моля } \text{N}_2 - 100\%$$

$$x \text{ молей } \text{N}_2 - 5\%$$

$$x = \frac{0,03 \cdot 5}{100} = 0,0015 \text{ моль,} \quad \Delta C(\text{N}_2) = 0,0015 \text{ моль/л.}$$

Представляем значения C и ΔC в табличном виде:

	(N_2)	+	(O_2)	\rightleftharpoons	$2(\text{NO})$
C_0	0,03		0,01		–
ΔC	0,0015		0,0015		–
C	$0,03 - 0,0015$		$0,01 - 0,0015$		$2 \cdot 0,0015$

Равновесные концентрации веществ будут равны:

$$C(\text{N}_2) = 0,0285 \text{ моль/л; } C(\text{O}_2) = 0,0085 \text{ моль/л; } C(\text{NO}) = 0,003 \text{ моль/л.}$$

Константа равновесия данной реакции составит:

$$K_C = \frac{C^2(\text{NO})}{C(\text{N}_2) \cdot C(\text{O}_2)} = \frac{(0,003)^2}{0,0285 \cdot 0,0085} = 0,0372.$$

Энергия Гиббса химической реакции связана с константой равновесия реакции уравнением

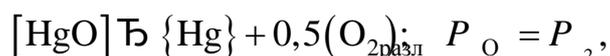
$$\Delta G_T^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p, \quad (6.5)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · К); K_p – константа равновесия реакции, выраженная через парциальные давления.

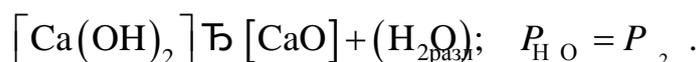
Если в уравнении (6.5) перейти от натурального логарифма к десятичному и подставить постоянную R , то получим следующее выражение:

$$\Delta G_T^0 = -8,31 \cdot T \cdot 2,303 \cdot \lg K_p = -19,14 \cdot T \cdot \lg K_p. \quad (6.6)$$

Уравнения (6.5) или (6.6) используются для вычисления константы равновесия реакции и давления разложения веществ. **Давление разложения вещества $P_{\text{разл}}$** – это равновесное давление газообразных продуктов обратимой реакции разложения вещества. Например, для реакции



а для реакции



Пример 5. Рассчитайте давление разложения PbO_2 по реакции



при температуре 200°C.

Решение. Давление разложения для данной реакции будет равно давлению кислорода:

$$P_{\text{разл}} = P_{\text{O}_2}.$$

Для определения давления разложения используем уравнение (6.5) и выражение константы равновесия для данной реакции:

$$K_p = P_{\text{O}_2}^{0,5}.$$

Из последней формулы находим давление кислорода:

$$P_{\text{O}_2} = K_p^2.$$

Константу равновесия K_p можно выразить из уравнения (6.6), зная энергию Гиббса реакции при данной температуре. Переводим температуру в градусы Кельвина:

$$T = 273 + 200 = 473 \text{ К.}$$

Вычисляем энергию Гиббса реакции при 473 К:

	[PbO ₂] ⇌ [PbO] + 0,5(O ₂)		
$\Delta H_{f,298}^0, \text{кДж/моль}$	-277,4	-219,0	0
$S_{298}^0, \text{Дж/(моль К)}$	68,6	66,5	205,2

$$\Delta H_{298}^0 = (-219,0 + 0,5 \cdot 0) - (-277,4) = 58,4 \text{ Дж}; =$$

$$\Delta S_{298}^0 = (66,5 + 0,5 \cdot 205,2) - 68,6 = 100,5 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G_{473}^0 \approx 58\,400 - 473 \cdot 100,5 = 10\,863,5 \text{ Дж}$$

Выражаем из уравнения (6.6) константу равновесия реакции:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{19,14 \cdot T} = -\frac{10\,863,5}{19,14 \cdot 473} = -1,2000$$

(расчет $\lg K_p$ проводится до 4-го знака после запятой);

$$K_p = 10^{-1,2000} = 6,31 \cdot 10^{-2}.$$

Тогда давление разложения будет равно:

$$P_{\text{разл}} = P_{\text{O}_2} = K_p^2 = (6,31 \cdot 10^{-2})^2 = 3,98 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$$

Пример 6. Рассчитайте давление разложения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по реакции



при температуре 300 К и определите температуру, при которой давление разложения будет равно 101 325 Па.

Решение.

а) Находим давление разложения при температуре 300 К аналогично предыдущему примеру:

	[CuSO ₄ · 5H ₂ O] ⇌ [CuSO ₄] + 5(H ₂ O)		
$\Delta H_{f,298}^0, \text{кДж/моль}$	-2280	-771,4	-241,8
$S_{298}^0, \text{Дж/(моль К)}$	301	109,2	188,8

$$\Delta H_{298}^0 = (-771,4 + 5 \cdot (-241,8)) - (-2280) = 292,6 \text{ Дж}; =$$

$$\Delta S_{298}^0 = (109,2 + 5 \cdot 188,8) - 301 = 762,2 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G_{300}^0 \approx 299\,600 - 300 \cdot 752,2 = -73\,940$$

$$\lg K_P = -\frac{73\,940}{19,14 \cdot 300} = -12,8770;$$

$$K_P = 10^{-12,8770} = 1,33 \cdot 10^{-13};$$

$$K_P = P_{\text{H}_2\text{O}}^5;$$

$$P_{\text{разл}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = \sqrt[5]{K_P} = \sqrt[5]{1,33 \cdot 10^{-13}} = 2,66 \cdot 10^{-3}$$

б) Определяем температуру, при которой давление разложения составит 101 325 Па. Задача решается в обратной последовательности к пункту а):

$$P_{\text{разл}} = 101\,325 \text{ Па} = 1 \text{ атм};$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P = 1 \text{ атм};$$

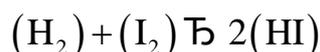
$$K_P = P_{\text{H}_2\text{O}}^5 = 1^5 = 1;$$

$$\Delta G_T^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_P = -R \cdot T \cdot \ln 1 = -R \cdot T \cdot 0 = 0;$$

$$\Delta G_T^0 \approx \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 = 0;$$

$$T = \frac{\Delta H_{298}^0}{\Delta S_{298}^0} = \frac{299\,600}{752,2} = 398 \text{ К}.$$

Пример 7. Рассчитайте парциальные давления H_2 , I_2 и HI в системе



при 100°C , если общее давление равно 2 атм и количество вещества H_2 и I_2 одинаково в системе.

Решение. Находим константу равновесия данной реакции K_P при 100°C по уравнению (6.6):

	$(\text{H}_2) + (\text{I}_2) \rightleftharpoons 2(\text{HI})$		
$\Delta H_{f,298}^0, \text{кДж/моль}$	0	62,4	26,5
$S_{298}^0, \text{Дж/(моль К)}$	130,7	260,7	206,6

$$\Delta H_{298}^0 = 2 \cdot 26,5 - (0 + 62,4) = -9,4 \text{ кДж} = -$$

$$\Delta S_{298}^0 = 2 \cdot 206,6 - (130,7 + 260,7) = -78,8 \text{ Дж/К}$$

$$T = 273 + 100 = 373$$

$$\Delta G_{373}^0 \approx -9400 - 373 \cdot 21,8 = -17531,4$$

$$\lg K_p = -\frac{-17531,4}{19,14 \cdot 373} = 2,4556;$$

$$K_p = 10^{2,4556} = 285,5.$$

Поскольку содержание H_2 и I_2 одинаково, то можно записать

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = x.$$

Если общее давление равно 2 атм, то

$$P_{\text{HI}} = 2 - P_{\text{H}_2} - P_{\text{I}_2} = 2 - x - x = 2 - 2 \cdot x.$$

Зная константу равновесия для данной системы, вычисляем x :

$$K_p = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}} = \frac{(2 - 2 \cdot x)^2}{x \cdot x} = 0,664;$$

$$\frac{2 - 2 \cdot x}{x} = \sqrt{0,664} = 0,815;$$

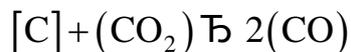
$$x = \frac{2}{2 + 0,815} = 0,71.$$

Следовательно, парциальные давления H_2 , I_2 и HI равны:

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = 0,71 \text{ атм}; \quad P_{\text{HI}} = 2 - 2 \cdot 0,71 = 0,58 \text{ атм}.$$

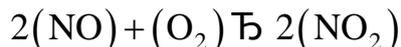
Контрольные задания

106. Запишите выражения для скорости прямой и обратной реакций на основании закона действующих масс в следующей системе:



Как и во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакций при повышении давления в 3 раза?

107. Во сколько раз следует увеличить концентрацию NO в системе



чтобы скорость прямой реакции возросла в 100 раз?

108. Напишите математические выражения констант равновесия K_C и K_P для следующих систем:

- а) $[S] + (O_2) \rightleftharpoons (SO_2)$ г) $(N_2) + (O_2) \rightleftharpoons 2(NO)$
 б) $2(SO_2) + (O_2) \rightleftharpoons 2(SO_3)$ д) $[HgO] \rightleftharpoons \{Hg\} + 0,5(O_2)$
 в) $(N_2) + 3(H_2) \rightleftharpoons 2(NH_3)$ е) $(CO) + (Cl_2) \rightleftharpoons (COCl_2)$

109. Запишите выражения констант равновесия K_P и K_C для следующих реакций:

- а) $(H_2) + (I_2) \rightleftharpoons 2(HI)$ г) $[AgNO_3] \rightleftharpoons [Ag] + (NO_2) + 0,5(O_2)$
 б) $2(NO_2) \rightleftharpoons (N_2O_4)$ д) $2(NO) + (O_2) \rightleftharpoons 2(NO_2)$
 в) $[C] + (CO_2) \rightleftharpoons 2(CO)$ е) $(CO) + (H_2O) \rightleftharpoons (CO_2) + (H_2)$

110. В каком направлении произойдет смещение равновесия при повышении температуры в системах:

- а) $(N_2) + 3(H_2) \rightleftharpoons 2(NH_3); \Delta H^0 = -92$
 б) $[CaCO_3] \rightleftharpoons [CaO] + (CO_2) - 178$
 в) $(H_2) + [S] \rightleftharpoons (H_2S) + Q?$

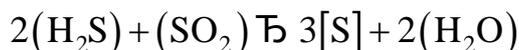
Ответ мотивируйте.

111. Укажите, в каком направлении сместится химическое равновесие при понижении давления в системах:

- а) $2(NH_3) + 2,5(O_2) \rightleftharpoons 2(NO) + 3\{H_2O\}$
 б) $(H_2) + [Se] \rightleftharpoons (H_2Se)$
 в) $(N_2O) + 0,5(O_2) \rightleftharpoons 2(NO)$

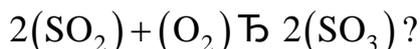
Ответ мотивируйте.

112. В каком направлении сместится равновесие системы



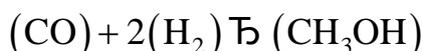
если: а) уменьшить концентрацию паров воды; б) увеличить температуру; в) повысить давление? Ответ мотивируйте.

113. Какими изменениями концентрации кислорода, температуры и общего давления можно повысить выход триоксида серы в процессе



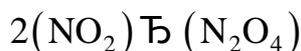
Ответ мотивируйте.

114. Вычислите равновесные концентрации CO и H₂ в реакции



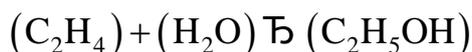
если их начальные концентрации составляли 0,014 и 0,028 моль/л соответственно, а равновесная концентрация CH_3OH – 0,01 моль/л. Рассчитайте константу равновесия K_C .

115. Равновесие в системе



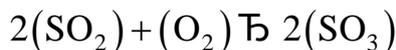
установилось при концентрациях веществ: NO_2 – 0,03 моль/л; N_2O_4 – 0,01 моль/л. Найдите константу равновесия K_C и исходную концентрацию NO_2 .

116. Константа равновесия K_C системы



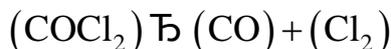
при некоторой температуре равна 40. Определите равновесные концентрации реагирующих веществ, если исходные концентрации C_2H_4 и H_2O одинаковы и равны 0,1 моль/л.

117. Исходные концентрации SO_2 и O_2 в системе



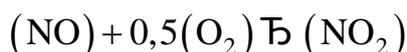
составляли 0,1 и 0,2 моль/л соответственно. Вычислите равновесные концентрации реагирующих веществ и константу равновесия K_C , если к моменту наступления равновесия прореагировало 90% SO_2 .

118. Рассчитайте степень разложения фосгена к моменту наступления равновесия



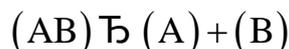
если исходная концентрация COCl_2 составляет 0,05 моль/л, а константа равновесия K_C равна 20.

119. Определите степень превращения NO в NO_2 в системе



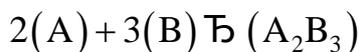
если равновесные концентрации NO и NO_2 одинаковы и составляют 0,01 моль/л.

120. В замкнутом сосуде протекает реакция



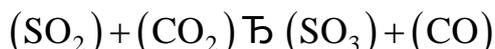
Константа равновесия реакции равна 0,04, а равновесная концентрация вещества B составляет 0,02 моль/л. Найдите начальную концентрацию вещества AB .

121. Исходные концентрации веществ A и B в системе



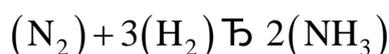
равны соответственно 1,5 и 2 моль/л. Равновесная концентрация вещества А составила 0,7 моль/л. Определите константу равновесия.

122. Вычислите константу равновесия в системе



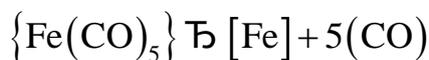
если исходные концентрации SO_2 и CO_2 равны по 1 моль/л, а равновесная концентрация CO – 0,001 моль/л.

123. При некоторой температуре константа равновесия реакции



равна 100. Найдите равновесную концентрацию NH_3 и исходные концентрации N_2 и H_2 , если равновесные концентрации N_2 и H_2 равны соответственно 2,35 и 1,44 моль/л.

124. Рассчитайте давление разложения карбонила железа по реакции



при 20°C и определите температуру, при которой давление разложения составит 101 325 Па.

125. Вычислите давление разложения оксида серебра по реакции



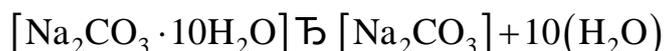
при стандартных условиях и установите температуру, при которой давление разложения будет 101 325 Па.

126. Найдите давление разложения бромида меди по реакции



при стандартных условиях и определите температуру, при которой давление разложения составит 1 атм.

127. Рассчитайте давление разложения кристаллической соды



при 40°C и установите температуру, при которой давление разложения будет 0,1 атм.

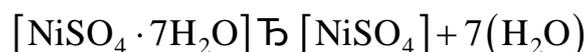
128. Сравните давление разложения Cu_2O и Ag_2O при стандартных условиях по приведенной ниже схеме



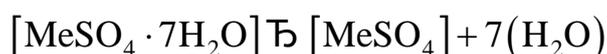
129. Сопоставьте давление разложения CaSO_3 и CaCO_3 при температуре 300°C по приведенной схеме



130. Вычислите давление разложения кристаллогидрата сульфата никеля при 100°C по реакции

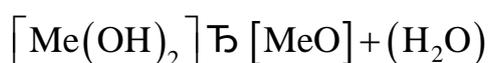


131. Сопоставьте давление разложения кристаллогидратов $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при стандартных условиях по приведенной ниже схеме



Какая из солей (MgSO_4 или FeSO_4) лучше поглощает воду?

132. Сравните давление разложения гидроксидов $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при стандартных условиях по нижеприведенной схеме



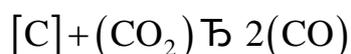
Какой оксид (MgO или CaO) лучше поглощает влагу?

133. Вычислите давление разложения азида натрия



при стандартных условиях.

134. Рассчитайте парциальные давления CO и CO_2 в следующей системе:



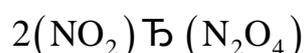
при 600°C, если общее давление равно 2 атм.

135. Определите общее давление в системе



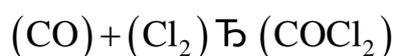
при 700°C, если начальное давление водяного пара равно 1 атм и количества CO и H_2 в системе одинаковы.

136. Найдите парциальные давления NO_2 и N_2O_4 в системе



при 60°C, если общее давление равно 1 атм.

137. Вычислите общее давление в системе



при 500°C, если начальные количества CO и Cl_2 одинаковы и начальное давление смеси CO и Cl_2 равно 1 атм.

7. РАСТВОРЫ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

Раствор – однородная система переменного состава, содержащая два и большее число компонентов. Компонент, взятый в избытке и в том же агрегатном состоянии, что и сам раствор, принято считать растворителем, а компонент, взятый в недостатке, – растворенным веществом.

Количественный состав растворов выражается разными способами.

1. **Массовая доля растворенного вещества $\omega(X)$** – безразмерная величина, равная отношению массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ра}}} \text{ или } \omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%,$$

где $m(X)$ – масса вещества X в растворе; $m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора.

Массовая доля выражается в процентах или долях единицы.

Например, форма записи «раствор NaOH с массовой долей $\omega(\text{NaOH}) = 5\%$ » означает, что 5 г NaOH содержится в 100 г раствора. Масса воды в нем равна 95 г.

2. **Молярная концентрация $C(X)$** – это концентрация, которая показывает число молей вещества, содержащегося в 1 л раствора. Например, форма записи $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/л, или 2 М H_2SO_4 , означает, что 2 моля H_2SO_4 содержится в 1 л раствора. Молярная концентрация рассчитывается как:

$$C(X) = \frac{n(X)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{р-ра}}},$$

где $C(X)$ – молярная концентрация растворенного вещества X , моль/л; $n(X)$ – количество растворенного вещества X , моль; $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л; $m(X)$ – масса растворенного вещества, г; $M(X)$ – молярная масса вещества, г/моль.

3. **Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) $C\left(\frac{1}{z}X\right)$** – это концентрация, которая показывает количество вещества эквивалента, содержащегося в 1 л раствора. Например, форма записи 0,5 н. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, или $C\left(\frac{1}{z}\text{Ca}(\text{OH})_2\right) = 0,5$ моль/л, означает, что 0,5 моля эквивалента $\text{Ca}(\text{OH})_2$ содержится в 1 л раствора. Эта концентрация рассчитывается как:

$$C\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}X\right)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V_{\text{р-ра}}},$$

где $C\left(\frac{1}{z}X\right)$ – нормальная концентрация, моль/л; $n\left(\frac{1}{z}X\right)$ – количество вещества эквивалента, моль; $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л; $m(X)$ – масса растворенного вещества, г; $M\left(\frac{1}{z}X\right)$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль.

4. **Моляльная концентрация $b(X)$** – это концентрация, которая показывает число молей растворенного вещества в 1 кг растворителя и выражается в молях на килограмм (моль/кг). Форма записи 0,2 м NaCl означает, что 0,2 моля NaCl содержится в 1 кг растворителя (например, воды). Моляльная концентрация рассчитывается как:

$$b(X) = \frac{n(X)}{m(\text{растворителя})},$$

где $b(X)$ – моляльная концентрация раствора, моль/кг; $n(X)$ – число молей растворенного вещества, моль; $m(\text{растворителя})$ – масса растворителя, кг.

5. **Молярная доля растворенного вещества x** – отношение химического количества вещества X к общему числу молей всех веществ в растворе:

$$x(X) = \frac{n(X)}{\sum n_i},$$

где $n(X)$ – количество вещества X в растворе, моль; n_i – количество вещества каждого компонента раствора, моль.

Молярная доля выражается в долях единицы или процентах.

Пример 1. Какие массы кристаллогидрата сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и воды надо взять, чтобы получить 200 г раствора с массовой долей Na_2SO_4 20%?

Решение. Особенности растворения кристаллогидратов в воде состоят в том, что кристаллизационная вода отщепляется и следует рассчитывать массовую долю безводной соли в растворе.

Вычисляем массу безводной соли Na_2SO_4 , необходимую для приготовления 200 г раствора:

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%;$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot m}{100\%} = \frac{20 \cdot 200}{100} = 40$$

Рассчитываем массу кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления раствора:

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 322 \text{ г/моль}.$$

Составляем пропорцию:

$$322 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \text{ содержит } 142 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_4$$

$$m \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \quad \gg \quad 40 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_4$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{322 \cdot 40}{142} = 90,7 \text{ г}.$$

Вычисляем массу воды, необходимую для приготовления раствора безводной соли Na_2SO_4 :

$$m_{\text{р-ра}} = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O});$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 200 - 90,7 = 109,3 \text{ г}.$$

Значит, для приготовления 200 г раствора, где $\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 20\%$, надо взять 90,7 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и 109,3 г H_2O .

Пример 2. Вычислите молярную и нормальную концентрации серной кислоты в растворе с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 40\%$. Плотность раствора $\rho_{\text{р-ра}} = 1,303 \text{ г/см}^3$.

Решение. Принимаем объем раствора за 1 л или 1000 мл.

Определяем массу 1 л раствора:

$$m_{\text{р-ра}} = 1000 \cdot 1,303 = 1303 \text{ г}.$$

Находим массу H_2SO_4 в этом растворе:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m}{100\%} = \frac{40 \cdot 1303}{100} = 521,2 \text{ г}.$$

Рассчитываем молярную концентрацию раствора:

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V} = \frac{521,2}{98 \cdot 1} = 5,3 \text{ моль/л}.$$

Определяем нормальную концентрацию раствора H_2SO_4 . Фактор эквивалентности H_2SO_4 равен $\frac{1}{2}$:

$$C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V}.$$

Молярная масса эквивалента H_2SO_4 составляет

$$M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{1}{2} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 = 49$$

$$C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{521,2}{49 \cdot 1} = 10,6 \quad .$$

Пример 3. Какой объем раствора фосфорной кислоты с $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85\%$ ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,84 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 0,5 л 3 н. раствора H_3PO_4 ?

Решение. Вычисляем массу H_3PO_4 в 0,5 л раствора:

$$C\left(\frac{1}{z}\text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M\left(\frac{1}{z}\text{H}_3\text{PO}_4\right) \cdot V};$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{р-ра}} = C\left(\frac{1}{z}\text{H}_3\text{PO}_4\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}\text{H}_3\text{PO}_4\right) \cdot V \quad ;$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3 \cdot \frac{1}{3} \cdot 98 \cdot 0,5 = 49$$

где $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г/моль}$; $\frac{1}{z}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3}$.

Определяем, какая масса раствора H_3PO_4 с $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85\%$ содержит 49 г фосфорной кислоты:

$$\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{m_{\text{р-ра}}};$$

$$m_{\text{р-ра}} = \frac{49}{0,85} = 57,6 \text{ г}.$$

Зная плотность раствора, находим его объем:

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{57,6}{1,74} = 33,1 \text{ см}^3.$$

Контрольные задания

138. Растворили 9 г Na_3PO_4 в 100 мл воды. Получили раствор с плотностью $1,1 \text{ г/см}^3$. Найдите молярную, нормальную и моляльную

концентрации этого раствора. Рассчитайте массовую и молярную долю соли в растворе.

139. Сульфат натрия растворили в воде и получили раствор с $\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 10\%$ ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,08 \text{ г/см}^3$). Найдите: а) молярную концентрацию; б) нормальную концентрацию; в) молярную концентрацию; г) молярную долю соли в растворе.

140. В 900 г воды растворили 50 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Вычислите массовую долю безводной соли FeSO_4 в растворе.

141. Какую массу кристаллогидрата $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ необходимо растворить в воде для приготовления 420 мл раствора с $\omega(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) = 2\%$ ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,02 \text{ г/см}^3$)?

142. Рассчитайте, какая масса $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и какой объем воды необходимы для приготовления 80 мл раствора с массовой долей безводной соли $\omega(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 12\%$ ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,08 \text{ г/см}^3$).

143. Какую массу $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ следует растворить в воде для получения 500 мл раствора с массовой долей безводной соли 10% ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,08 \text{ г/см}^3$)?

144. Определите, какую массу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ надо растворить в 1 л воды, чтобы получить раствор с массовой долей CuSO_4 , равной 15%.

145. К 300 мл раствора серной кислоты с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,84 \text{ г/см}^3$) прибавили 800 мл воды. Вычислите массовую долю кислоты в полученном растворе.

146. Рассчитайте молярную и нормальную концентрации: а) 12%-ного раствора CuSO_4 ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,13 \text{ г/см}^3$); б) 40%-ного раствора FeCl_3 ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,42 \text{ г/см}^3$); в) 8%-ного раствора Na_3PO_4 ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,1 \text{ г/см}^3$).

147. Какой объем 0,1 н. раствора H_3PO_4 можно приготовить из 200 мл фосфорной кислоты с $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 9\%$ ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,05 \text{ г/см}^3$)?

148. Вычислите массовую долю H_2SO_4 в 10 н. растворе серной кислоты ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,29 \text{ г/см}^3$).

149. К 40 мл раствора серной кислоты с массовой долей $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20\%$ ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,14 \text{ г/см}^3$) прилили 60 мл раствора с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 48\%$ ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,38 \text{ г/см}^3$). Рассчитайте массовую долю серной кислоты и молярную концентрацию полученного раствора.

150. Какой объем 0,5 н. раствора H_2SO_4 можно приготовить из 120 мл раствора с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 60\%$ ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,5 \text{ г/см}^3$)?

151. Установите, какой объем 0,1 н. раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ следует прибавить к 200 г раствора гидрокарбоната кальция с массовой долей соли 5% для получения карбоната кальция.

152. Оксид серы (VI) массой 20 г растворили в 400 мл воды. Оп-

ределите массовую долю кислоты в полученном растворе.

153. Какой объем воды нужно прибавить к 400 мл раствора с $\omega(\text{NaOH}) = 30\%$ ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,33 \text{ г/см}^3$) для получения раствора щелочи с массовой долей NaOH, равной 10%?

154. Вычислите молярную и нормальную концентрации раствора с массовой долей H_3PO_4 , равной 49% ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,33 \text{ г/см}^3$).

155. Какой объем бромоводорода (н. у.) необходим для приготовления 200 мл раствора бромоводородной кислоты с $\omega(\text{HBr}) = 5\%$ ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,03 \text{ г/см}^3$)?

156. Рассчитайте, какой объем раствора фосфорной кислоты с $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 80\%$ ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,72 \text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 2 л 0,3 н. раствора H_3PO_4 .

157. Оксид серы (VI) массой 20 г растворили в 200 мл воды. Получился раствор с плотностью $1,12 \text{ г/см}^3$. Найдите массовую долю растворенного вещества и молярную концентрацию раствора.

158. Какой объем CO_2 (н. у.) потребуется для взаимодействия с 1,2 л 10 н. раствора NaOH, чтобы образовался гидрокарбонат натрия?

159. Определите, какой объем воды надо прибавить к 200 мл раствора щелочи с $\omega(\text{KOH}) = 40\%$ ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,41 \text{ г/см}^3$), чтобы получить раствор щелочи с массовой долей KOH, равной 15%.

8. ЭЛЕКТРОЛИТЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Распад растворенного вещества на ионы под действием молекул растворителя называется *электролитической диссоциацией*. Вещества, распадающиеся в растворах или расплавах на положительно и отрицательно заряженные ионы, называются *электролитами*. Положительно заряженные ионы называют *катионами*, отрицательно заряженные – *анионами*. Кислоты, основания и соли являются электролитами.

Степень диссоциации α – отношение числа молекул электролита, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул электролита. По значению степени диссоциации электролиты делят на сильные и слабые. К *сильным* электролитам относят электролиты, у которых $\alpha \rightarrow 1$. Все растворенные молекулы сильного электролита распадаются на ионы. К *слабым* электролитам относят электролиты, у которых $\alpha \rightarrow 0$. К сильным электролитам в водных растворах принадлежат почти все соли, некоторые кислоты (HCl , HBr , HI , HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_3 , H_2SeO_4) и гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов (LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2).

Электролитическую диссоциацию можно рассматривать как химическую реакцию и выражать уравнением реакции. Диссоциация сильных электролитов – необратимая реакция:



Диссоциация слабых электролитов – обратимая реакция:



Диссоциация слабых многоосновных кислот и многокислотных оснований происходит ступенчато. Например, для слабой сернистой кислоты:



В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между молекулами электролита и ионами. Для диссоциации слабого бинарного электролита КА



на основании закона действующих масс можно записать выражение константы равновесия:

$$K_C = \frac{C_{K^+} \cdot C_{A^-}}{C_{KA}}$$

Константу равновесия K_C в данном случае называют *константой диссоциации* и обозначают K . Константа диссоциации бинарного электролита связана со степенью диссоциации соотношением

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{1 - \alpha},$$

где C_0 – молярная концентрация растворенного электролита, моль/л.

Если $\alpha = 1$, то это выражение упрощается

$$K \approx \alpha^2 \cdot C_0.$$

Константы диссоциации слабых электролитов (кислот и оснований) приводятся в справочниках. Зная значение константы диссоциации и концентрацию растворенного электролита, можно вычислить степень диссоциации. Если $\alpha = 1$, то

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C_0}}.$$

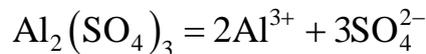
Зная α , можно рассчитать концентрации ионов слабого электролита в растворе:

$$C_{K^+} = C_{A^-} = \alpha \cdot C_0.$$

Для сильного электролита концентрации его ионов можно выразить через концентрацию растворенного электролита по формуле

$$C_{\text{иона}} = \alpha \cdot n \cdot C_0,$$

где n – число ионов, на которые распадается одна «молекула» сильного электролита. Например, для раствора сульфата алюминия:



$$C_{Al^{3+}} = 1 \cdot 2 \cdot C_0 = 2 \cdot C_0,$$

$$C_{SO_4^{2-}} = 1 \cdot 3 \cdot C_0 = 3 \cdot C_0.$$

Наибольшее значение имеют растворы электролитов в воде. Вода является слабым электролитом и диссоциирует согласно уравнению



Для чистой воды и разбавленных водных растворов произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов – величина постоянная и называется **ионным произведением воды**:

$$K_W = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 10^{-14} \text{ (при } 20^\circ\text{C)}.$$

Для водных растворов важное значение имеет оценка кислотности раствора. Для этого используют **водородный показатель** – отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода в растворе

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$$

или гидроксильный показатель

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-}.$$

Для воды и разбавленных водных растворов справедливо соотношение

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Для чистой воды $\text{pH} = 7$. Растворы, для которых pH близок к 7, называют нейтральными. Если $\text{pH} < 7$, то раствор будет кислым, а если $\text{pH} > 7$ – щелочным.

Пример 1. Вычислите концентрацию ионов H^+ , OH^- и pH в растворе: а) 0,1 М HNO_2 ; б) 0,1 н. H_2SO_4 ; в) NaOH плотностью 1 г/мл с массовой долей NaOH , равной 0,04%.

а) Дано: $C_0 = 0,1$ моль/л $C_{\text{H}^+}, C_{\text{OH}^-}, \text{pH} - ?$	Решение. Записываем уравнение диссоциации кислоты $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$
--	---

Поскольку кислота *слабая*, степень диссоциации находим по формуле

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_0}} = \sqrt{\frac{5,62 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = \sqrt{56,2 \cdot 10^{-4}} = 7,50 \cdot 10^{-2}.$$

При диссоциации кислоты образуются ионы H^+ . Их концентрацию определяем по формуле

$$C_{\text{H}^+} = \alpha \cdot C_0 = 7,50 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 7,50 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Концентрацию ионов OH^- рассчитываем из выражения для ионного произведения воды:

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{K_W}{C_{\text{H}^+}} = \frac{10^{-14}}{7,50 \cdot 10^{-3}} = 1,33 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Находим pH:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg(7,50 \cdot 10^{-3}) = 3 - \lg(7,50) = 3 - 0,88 = 2,12.$$

б) Дано:	Решение. H_2SO_4 – сильная кислота: $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
$C\left(\frac{1}{z}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0,5 \text{ моль/л}$	
$C_{\text{H}^+}, C_{\text{OH}^-}, \text{pH} - ?$	Для сильных электролитов $\alpha = 1$. Концентрация ионов H^+ будет равна

$$C_{\text{H}^+} = \alpha \cdot n \cdot C_0 = 1 \cdot 2 \cdot C_0 = 2 \cdot C_0 \text{ (в реакции образуется 2 иона } \text{H}^+ \text{).}$$

Определяем C_0 (молярную концентрацию H_2SO_4):

$$C_0 = C(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{z} \cdot C\left(\frac{1}{z}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{1}{2} \cdot 0,1 = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Тогда

$$C_{\text{H}^+} = 2 \cdot 0,05 = 0,1 \text{ моль/л;}$$

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{K_W}{C_{\text{H}^+}} = \frac{10^{-14}}{0,1} = 1 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л;}$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg(0,1) = 1.$$

в) Дано:	Решение. NaOH – сильный электролит: $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^- \quad (\alpha = 1)$
$\omega(\text{NaOH}) = 0,04\%$, или $0,0004$	
$\rho_{\text{р-ра}} = 1 \text{ г/мл}$	образует ионы OH^- . Тогда
$C_{\text{H}^+}, C_{\text{OH}^-}, \text{pH} - ?$	

$$C_{\text{OH}^-} = \alpha \cdot n \cdot C_0 = 1 \cdot 1 \cdot C_0 = C_0.$$

Находим C_0 (молярную концентрацию NaOH):

$$\text{пусть } V_{\text{р-ра}} = 1 \text{ л} = 1000 \text{ мл;}$$

$$m_{\text{р-ра}} = \rho_{\text{р-ра}} \cdot V_{\text{р-ра}} = 1 \cdot 1000 = 1000 \text{ г;}$$

$$m(\text{NaOH}) = m_{\text{р-ра}} \cdot \omega = 1000 \cdot 0,0004 = 0,4 \text{ г;}$$

$$C_0 = C(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,4}{40 \cdot 1} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Тогда

$$C_{\text{OH}^-} = 0,01 \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{H}^+} = \frac{K_W}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{10^{-14}}{0,01} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg(1 \cdot 10^{-12}) = 12.$$

Пример 2. Определите степень диссоциации угольной кислоты в 0,01 М растворе, учитывая только первую ступень диссоциации, если pH этого раствора равен 4,17.

Дано:
 $C(\text{H}_2\text{CO}_3)$
 0,01 моль/л
 pH = 4,17
 α – ?

Решение. Уравнение диссоциации кислоты по первой ступени имеет вид:



Вычисляем концентрацию ионов H^+ :

$$C_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,17} = 6,76 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Степень диссоциации находим так

$$C_{\text{H}^+} = \alpha \cdot C_0, \Rightarrow \alpha = \frac{C_{\text{H}^+}}{C_0} = \frac{6,76 \cdot 10^{-5}}{0,01} = 6,76 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Контрольные задания

160. Напишите уравнения диссоциации электролитов: сульфат алюминия, хлорид магния, гидрокарбонат натрия, серная кислота, сероводородная кислота, гидроксид бария, гидроксид аммония, сульфат кальция, фосфат бария.

161. Запишите уравнение диссоциации хлорида алюминия. Вычислите концентрации хлорид-ионов и ионов алюминия в 1 М растворе.

162. Приведите уравнение диссоциации карбоната натрия и найдите концентрации карбонат-ионов и ионов натрия в 1 н. растворе соли.

163. Как зависит степень диссоциации слабого электролита от его концентрации? Определите степень диссоциации 0,01 и 0,001 М растворов угольной кислоты, учитывая только I ступень диссоциации.

164. Вычислите степень диссоциации 0,001 М раствора фтороводородной кислоты, учитывая, что условие $\alpha = 1$ не выполняется.

165. Рассчитайте концентрацию ионов H^+ и OH^- в растворе, pH которого равен: а) 2,8; б) 5,5; в) 11,2.

166. Найдите pH раствора, в котором концентрация ионов OH^- составляет: а) $2,3 \cdot 10^{-3}$; б) $5,5 \cdot 10^{-6}$; в) $1,8 \cdot 10^{-12}$.
167. Вычислите pH 0,01 М раствора NH_4OH .
168. Рассчитайте pH раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 , равной 1%. Плотность раствора равна 1,005 г/мл.
169. Найдите pH 0,02 М раствора хлорноватистой кислоты HClO .
170. Чему равен pH раствора гидроксида натрия с $\omega(\text{NaOH}) = 1\%$, плотность которого составляет 1,01 г/мл?
171. Рассчитайте pH раствора: а) 0,03 н. H_3PO_4 ; б) 0,1 М NH_4OH ; в) 0,02 н. H_2SO_4 ; г) 0,02 н. KOH .
172. Определите pH раствора уксусной кислоты с $\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,5\%$. Плотность раствора принять равной 1,0 г/мл.
173. Найдите pH раствора аммиака с массовой долей NH_3 , равной 2%. Плотность раствора составляет 992 г/л.
174. Вычислите pH: а) 0,005 М раствора гидроксида бария; б) 0,01 н. раствора серной кислоты. Диссоциацию соединений считать полной.
175. В 250 мл раствора содержится 0,135 г синильной кислоты. Рассчитайте концентрацию ионов OH^- , H^+ и pH этого раствора.
176. При какой концентрации аммиака (моль/л) pH его раствора будет равен 10?
177. pH 0,01 н. раствора слабой одноосновной кислоты равен 4,39. Определите степень диссоциации и константу диссоциации кислоты.
178. 1,8 мл раствора соляной кислоты с массовой долей HCl , равной 36%, плотность которого составляет 1,18 г/мл, разбавили водой до 1 л. Найдите pH полученного раствора.
179. Смешали равные объемы щелочей с pH = 13 и pH = 12. Вычислите pH полученного раствора.
180. Рассчитайте pH насыщенного раствора углекислого газа в воде, если его растворимость составляет 0,1688 г/100 г воды. Плотность раствора принять равной 1 г/мл.
181. Растворимость сероводорода при 0°C и давлении 1 атм составляет 0,462 л/100 г воды. Определите pH насыщенного раствора сероводорода, приняв плотность раствора равной 1 г/мл.
182. Найдите pH 0,05 М раствора синильной кислоты. Увеличится или уменьшится pH после введения в раствор цианида калия?
183. Рассчитайте pH раствора, полученного растворением 0,2 г NaOH в 500 мл воды. Сколько грамм NaOH нужно еще внести в раствор для увеличения pH раствора на 1?
184. Определите степень диссоциации селенистоводородной кислоты H_2Se в 0,01 М растворе, учитывая только I ступень диссоциации,

если рН этого раствора равен 2,94. Вычислите константу диссоциации этой кислоты по I ступени.

185. 2 мл концентрированного раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 , равной 96%, и плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ разбавили водой до объема 500 мл. Найдите рН полученного раствора, считая диссоциацию серной кислоты полной.

186. 7,8 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей NaOH , равной 20%, и плотностью $1,225 \text{ г/см}^3$ разбавили водой до объема 500 мл. Рассчитайте рН полученного раствора.

187. Вычислите константу диссоциации слабого однокислотного основания, если рН его 0,01 М раствора равен 8,45.

9. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ. ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКОВ

Применение закона действующих масс к гетерогенной системе – насыщенному раствору малорастворимого электролита, находящегося в равновесии со своим осадком:



дает выражение константы равновесия, которая и называется *произведением растворимости* (ПР):

$$\text{ПР} = K_C = C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n.$$

Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентраций его ионов в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам при данных ионах, при данной температуре, – величина постоянная. Зная ПР малорастворимого электролита, можно вычислить его растворимость S (моль/л, г/л или г/100 мл раствора).

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

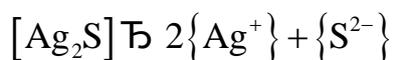
Если произведение концентраций ионов в растворе $\text{ПС} = C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n$ малорастворимого электролита меньше ПР, то осадок не образуется, в этом случае раствор является ненасыщенным. Если $\text{ПС} = \text{ПР}$, раствор становится насыщенным по отношению к данному малорастворимому соединению. Образование осадка происходит в том случае, когда произведение концентраций ионов в растворе больше ПР, т. е. условие образования осадка следующее:

$$C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n > \text{ПР}$$

Растворимость малорастворимого электролита уменьшается, если его раствор содержит хорошо растворимый электролит, имеющий одготипный ион, согласно принципу Ле Шателье. Исключение составляют случаи образования комплексных соединений.

Пример 1. Рассчитайте концентрацию ионов серебра и сульфид-ионов в насыщенном растворе сульфида серебра. $\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{S}) = 7,2 \cdot 10^{-50}$ (см. табл. 3 в прил.).

Решение. В насыщенном растворе Ag_2S устанавливается равновесие:



Из уравнения следует, что в растворе концентрация ионов Ag^+ в 2 раза больше, чем ионов S^{2-} .

$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{S}) = C_{\text{Ag}^+}^2 \cdot C_{\text{S}^{2-}} = 7,2 \cdot 10^{-50}$. Тогда, если $C_{\text{Ag}^+} = 2 \cdot C_{\text{S}^{2-}}$, то

$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{S}) = (2 \cdot C_{\text{S}^{2-}})^2 \cdot C_{\text{S}^{2-}} = 4 \cdot C_{\text{S}^{2-}}^3.$$

Выражаем концентрацию ионов S^{2-} :

$$C_{\text{S}^{2-}} = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{S})}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7,2 \cdot 10^{-50}}{4}} = \sqrt[3]{18 \cdot 10^{-51}} = 2,62 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л},$$

тогда $C_{\text{Ag}^+} = 2,62 \cdot 10^{-17} \cdot 2 = 5,24 \cdot 10^{-17}$

Пример 2. Растворимость сульфата кальция при 25°C равна 0,955 г/л. Определите величину $\text{ПР}(\text{CaSO}_4)$.

Решение. Записываем уравнение равновесия, устанавливающегося в растворе CaSO_4 :



тогда $\text{ПР}(\text{CaSO}_4) = C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}}$.

Из уравнения диссоциации видно, что

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{SO}_4^{2-}} = S \text{ (где } S \text{ – растворимость } \text{CaSO}_4, \text{ моль/л)}.$$

Выразим растворимость соли в молях на литр:

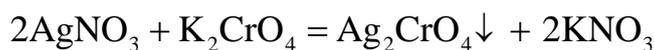
$$S(\text{CaSO}_4) = \frac{0,955 \text{ моль/л}}{M(\text{CaSO}_4)} = \frac{0,955}{136} = 7 \cdot 10^{-3},$$

где $M(\text{CaSO}_4)$ – молярная масса CaSO_4 , г/моль.

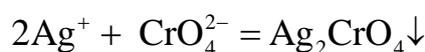
Тогда $\text{ПР}(\text{CaSO}_4) = S^2 = (7 \cdot 10^{-3})^2 = 4,9 \cdot 10^{-5}$.

Пример 3. Будет ли выпадать осадок при смешивании равных объемов раствора нитрата серебра, молярная концентрация которого составляет 0,01 моль/л (0,01 М), и раствора хромата калия, молярная концентрация эквивалента которого равна 0,02 моль/л (0,02 н.)? $\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,12 \cdot 10^{-12}$ [15].

Решение. При сливании растворов нитрата серебра и хромата калия в осадок может выпасть труднорастворимый хромат серебра:



В ионно-молекулярной форме:

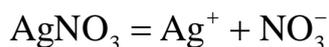


Условие образования осадка следующее:

$$ПС = C_{Ag^+}^2 \cdot C_{CrO_4^{2-}} > ПР(Ag_2CrO_4).$$

Чтобы рассчитать ПС, надо найти концентрации ионов серебра и хромат-ионов в растворе при смешивании. Но сначала вычисляем молярные концентрации интересующих нас ионов в исходных растворах.

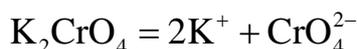
Ионы серебра в растворе появляются при электролитической диссоциации $AgNO_3$:



$$C_{Ag^+} = C_0 \cdot \alpha \cdot n; \quad \alpha = 1, n = 1,$$

тогда $C_{Ag^+} = C_0 = 0,01$ моль/л.

Хромат-ионы появляются в растворе при электролитической диссоциации K_2CrO_4 :



$$C_{CrO_4^{2-}} = C_0 \cdot \alpha \cdot n; \quad \alpha = 1, n = 1, \quad C_0 = \frac{1}{z} \cdot C\left(\frac{1}{z} K_2CrO_4\right),$$

тогда $C_{CrO_4^{2-}} = \frac{0,02}{2} = 0,01$ моль/л.

При сливании растворов объем раствора увеличивается, при этом концентрация каждого вещества уменьшается во столько раз, во сколько раз увеличится объем раствора. В данном случае при сливании равных объемов растворов объем общего раствора увеличивается в 2 раза, т. е. концентрация каждого раствора и соответственно концентрации ионов, участвующих в образовании хромата серебра, уменьшаются в 2 раза.

При смешивании растворов

$$C_{Ag^+} = \frac{0,01}{2} = 0,005 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$C_{CrO_4^{2-}} = \frac{0,01}{2} = 0,005 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Находим произведение концентраций ионов:

$$ПС = C_{Ag^+}^2 \cdot C_{CrO_4^{2-}} = (5 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 125 \cdot 10^{-9} = 1,25 \cdot 10^{-7}.$$

Видно, что $ПС = 1,25 \cdot 10^{-7} > ПР = 1,12 \cdot 10^{-12}$, следовательно, осадок Ag_2CrO_4 будет выпадать.

Пример 4. Сравните растворимость иодида серебра в чистой воде и в 0,1 М растворе иодида калия. $PP(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

Решение. В насыщенном растворе AgI устанавливается равновесие:



$PP(\text{AgI}) = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{I}^-} = S^2$ (где S – растворимость AgI), тогда растворимость иодида серебра в чистой воде составит:

$$S = \sqrt{8,3 \cdot 10^{-17}} = 9,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Увеличение концентрации иодид-ионов в растворе за счет присутствия иодида калия (сильный электролит) приведет к смещению равновесия влево, т. е. к уменьшению растворимости AgI.

Пусть равновесная концентрация ионов Ag^+ в растворе – x моль/л, равновесная концентрация ионов I^- будет складываться из концентрации ионов, образующихся при диссоциации иодида серебра, т. е. x моль/л, и ионов, образующихся при диссоциации иодида калия:



$$C_{\text{I}^-} = C_0 \cdot \alpha \cdot n = 0,1 \cdot 1 \cdot 1 = 0,1 \text{ моль/л,}$$

тогда суммарная концентрация иодид-ионов составит $(0,1 + x)$ моль/л.

Выражение произведения растворимости запишется:

$$PP(\text{AgI}) = x \cdot (0,1 + x).$$

Поскольку $x \ll 0,1$, то данной величиной можно пренебречь в сумме и тогда получаем:

$$8,3 \cdot 10^{-17} = 0,1 \cdot x \Rightarrow x = 8,3 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л.}$$

Отсюда видно, что растворимость иодида серебра в 0,1 М растворе KI ($8,3 \cdot 10^{-16}$ моль/л) гораздо меньше растворимости в чистой воде ($9,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л).

Контрольные задания

188. Что такое произведение растворимости? Напишите выражения произведения растворимости для хромата бария, сульфата серебра, гидроксида железа (III), сульфида висмута (III).

189. Вычислите концентрации ионов в насыщенном растворе карбоната стронция.

190. Рассчитайте концентрации ионов в насыщенном растворе фторида кальция.

191. Определите концентрации ионов в насыщенном растворе гидроксида алюминия.

192. Растворимость иодида серебра при 25°C составляет $2,14 \cdot 10^{-7}$ г/100 мл раствора. Вычислите произведение растворимости AgI.

193. Растворимость гидроксида сурьмы (III) равна $3,39 \cdot 10^{-10}$ г/л. Рассчитайте произведение растворимости $\text{Sb}(\text{OH})_3$.

194. В 200 мл насыщенного раствора фосфата цинка содержится $1,18 \cdot 10^{-5}$ г соли. Найдите произведение растворимости данной соли.

195. В $1 \cdot 10^{-3}$ м³ насыщенного раствора ортофосфата серебра содержится $4,68 \cdot 10^{-6}$ моля ионов PO_4^{3-} . Определите произведение растворимости ортофосфата серебра.

196. В $0,1$ м³ насыщенного раствора иодида свинца (II) содержится $0,0135$ кг свинца в виде ионов. Вычислите произведение растворимости иодида свинца (II).

197. Произведение растворимости гидроксида марганца (II) составляет $2,3 \cdot 10^{-13}$. Рассчитайте, в каком объеме насыщенного раствора содержится 500 мг $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

198. Определите, в каком объеме насыщенного раствора ортофосфата алюминия содержится 100 мг соли.

199. Сколько граммов сульфида меди (II) содержится в 1 м³ его насыщенного раствора?

200. Вычислите объем воды, необходимый для растворения 1 г ортофосфата бария.

201. Рассчитайте объем воды, необходимый для растворения 1 г сульфата кальция.

202. Определите объем воды, необходимый для растворения 50 мг гидроксида железа (III).

203. Будет ли выпадать осадок при смешивании равных объемов $0,01$ М раствора хлорида бария и $0,002$ н. раствора хромата калия?

204. Образуется ли осадок, если к 50 мл $0,02$ н. раствора нитрата серебра добавить 50 мл $0,02$ н. раствора сульфата натрия?

205. Концентрация ионов F^- в растворе составляет $0,001$ моль/л. При какой концентрации ионов Pb^{2+} в растворе начнется образование осадка?

206. Произойдет ли осаждение гидроксида железа (III), если к 200 мл раствора нитрата железа (III) с концентрацией $C(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 0,001$ моль/л добавить 200 мл раствора гидроксида натрия, содержащего 40 мг NaOH?

207. Будет ли выпадать осадок при смешивании равных объемов 0,04 н. раствора нитрата свинца (II) и 0,01 М раствора хлорида кальция?

208. Образуется ли осадок, если к 50 мл раствора хлорида цинка с концентрацией $C(\text{Zn}^{2+}) = 0,003$ моль/л добавить 100 мл раствора карбоната натрия с $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,002$ моль/л?

209. Вычислите растворимость сульфида марганца (II) в чистой воде и в растворе сульфида натрия с $C(\text{Na}_2\text{S}) = 0,1$ моль/л.

210. Как изменится растворимость фторида стронция при добавлении в $0,01 \text{ м}^3$ насыщенного раствора 12,2 г фторида натрия?

211. Будет ли выпадать осадок при смешивании 1 м^3 0,04 н. раствора нитрата свинца (II) и $0,75 \text{ м}^3$ раствора хлорида кальция, содержащего $11,1 \cdot 10^{-3}$ кг хлорида кальция?

10. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Обменное взаимодействие соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита, называется *гидролизом солей*.

Гидролизу подвергаются растворимые соли, образованные:

- слабой кислотой и сильным основанием;
- слабым основанием и сильной кислотой;
- слабым основанием и слабой кислотой.

В водных растворах солей, образованных сильными основаниями и сильными кислотами, таких как NaCl, K₂SO₄, Ba(NO₃)₂ и др., происходит только распад соли на ионы, которые не образуют с ионами H⁺ и OH⁻ воды малодиссоциированных частиц, поэтому эти соли не подвергаются гидролизу, и, следовательно, pH растворов имеет ту же величину, что и pH воды.

В гидролизе участвуют катионы слабого основания и анионы слабой кислоты, в большинстве случаев гидролиз – процесс обратимый, протекает ступенчато. Гидролиз приводит к изменению pH среды.

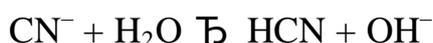
Уравнения реакций гидролиза составляют в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Ниже приводятся примеры гидролиза солей.

Пример 1. Рассмотрим гидролиз раствора цианида калия. Соль KCN образована сильным основанием KOH и слабой кислотой HCN. В растворе соль диссоциирует:



Гидролизу подвергается анион слабой кислоты:

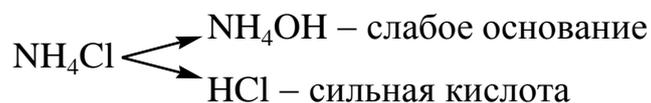


Учитывая, что в растворе присутствуют катионы калия (K⁺), получаем уравнение гидролиза в молекулярной форме:



В растворе накапливаются ионы OH⁻, следовательно, реакция среды щелочная, pH > 7.

Пример 2. Гидролиз раствора соли хлорида аммония:



Гидролизу подвергается катион слабого основания:



Поскольку в растворе присутствуют анионы Cl^- , уравнение гидролиза в молекулярной форме имеет вид:



В растворе накапливаются ионы H^+ , следовательно, реакция среды кислая, $\text{pH} < 7$.

Пример 3. Гидролиз раствора соли ацетата аммония:



Гидролизу подвергаются катионы слабого основания и анионы слабой кислоты:

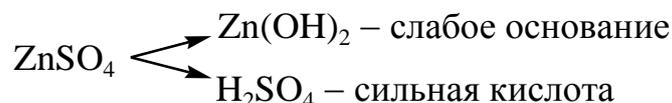


Уравнение гидролиза в молекулярной форме имеет вид:



Образуется два слабых электролита, реакция среды будет близка к нейтральной, $\text{pH} \approx 7$.

Пример 4. Гидролиз раствора сульфата цинка:



Гидролизу подвергается катион слабого основания:



В данном случае катион многозарядный ($2+$), поэтому гидролиз протекает ступенчато, причем преимущественно гидролиз ZnSO_4 проходит по первой ступени, так как образуется наиболее устойчивая в водном растворе форма (ZnOH^+). Учитывая, что в растворе присутствуют анионы SO_4^{2-} , получаем уравнение гидролиза в молекулярной форме:



Вторая ступень гидролиза возможна, но она протекает незначительно, так как образуется более диссоциированная форма Zn(OH)_2 :

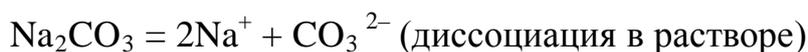
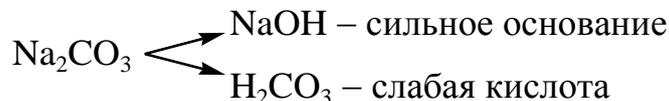


В молекулярной форме:



В растворе ZnSO_4 накапливаются ионы H^+ , следовательно, реакция среды кислая, $\text{pH} < 7$.

Пример 5. Гидролиз раствора карбоната натрия:



Гидролизу подвергается многозарядный анион слабой кислоты:



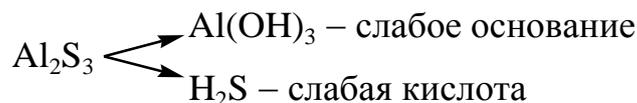
В молекулярной форме:



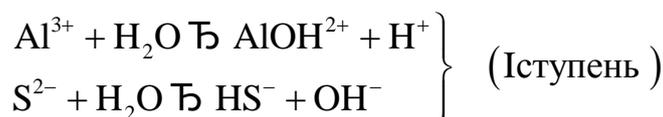
Вторая ступень протекает незначительно, поэтому можем ограничиться рассмотрением первой ступени гидролиза.

В растворе Na_2CO_3 накапливаются ионы OH^- , следовательно, реакция среды щелочная, $\text{pH} > 7$.

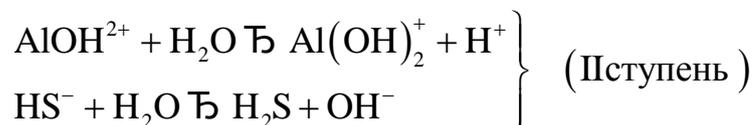
Пример 6. Гидролиз раствора сульфида алюминия:



Гидролизу подвергаются катионы слабого основания и анионы слабой кислоты:



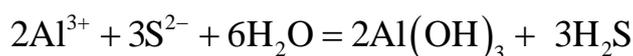
Образующиеся ионы H^+ и OH^- нейтрализуют друг друга, исчезновение этих ионов из сферы реакции в виде малодиссоциированной воды смещает оба равновесия вправо, что приводит к активизации следующей ступени гидролиза:



Из сказанного выше следует, что будет протекать и третья ступень гидролиза:



Суммарное ионно-молекулярное уравнение имеет вид:



или в молекулярной форме:

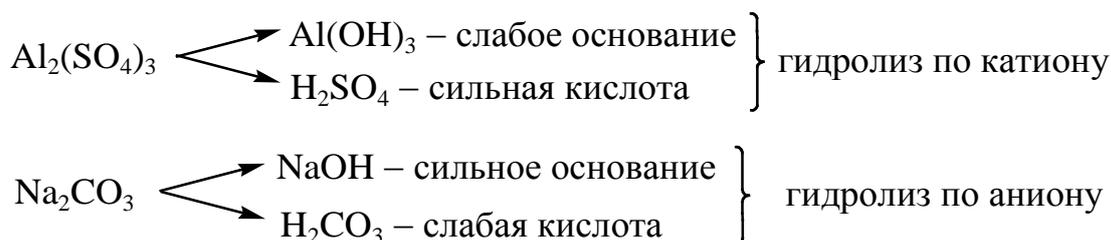


Сульфид алюминия в растворе полностью и необратимо гидролизуется с образованием нерастворимого гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$ и слабой кислоты H_2S .

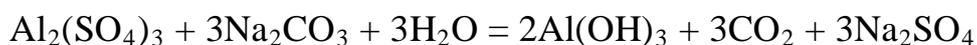
10.1. Совместный гидролиз двух солей

При сливании водных растворов двух солей, имеющих разную природу, т. е. одна образована слабой кислотой и сильным основанием, а другая – слабым основанием и сильной кислотой, происходит совместный гидролиз этих солей. У одной соли гидролиз идет по аниону, у другой – по катиону. Образующиеся ионы OH^- и H^+ нейтрализуют друг друга, и равновесие каждой из ступеней гидролиза смещается вправо, т. е. гидролиз усиливается и в некоторых случаях идет до конца.

Рассмотрим гидролиз раствора солей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 :



В ионно-молекулярной форме уравнение гидролиза имеет вид:



Продуктами совместного гидролиза солей могут быть нерастворимые основания (или NH_4OH), слабые кислоты и соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотами.

10.2. Количественные характеристики гидролиза

Количественными характеристиками процессов гидролиза являются степень гидролиза h и константа гидролиза K_{Γ} .

Степень гидролиза – отношение количества прогидролизованной соли к общему количеству соли в растворе:

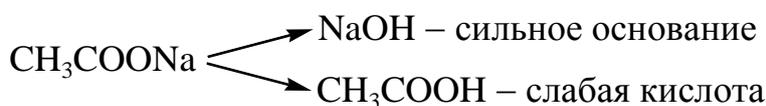
$$h = \frac{C_{\text{гидр}}}{C_0}.$$

Константа гидролиза – константа равновесия процесса гидролиза.

Выражение константы гидролиза в общем виде можно записать через ионное произведение воды и константу диссоциации образующегося слабого электролита:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K(\text{слабого электролита})}.$$

Рассмотрим гидролиз соли CH_3COONa :



Гидролизу подвергается анион слабой кислоты:



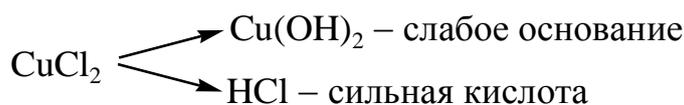
В молекулярной форме:



Выражение константы гидролиза имеет следующий вид:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K(\text{CH}_3\text{COOH})}.$$

Гидролиз соли CuCl_2 идет по следующей схеме:

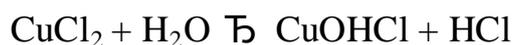


Гидролиз этой соли протекает преимущественно по I ступени, и образующимся слабым электролитом является катион CuOH^+ .

Выражение константы гидролиза имеет следующий вид:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K(\text{CuOH}^+)} = \frac{K_w}{K_2(\text{Cu}(\text{OH})_2)}.$$

В молекулярной форме уравнение гидролиза имеет вид:



Константу гидролиза соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, можно записать следующим образом:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K(\text{слабой кислоты}) \cdot K(\text{слабого основания})}$$

Степень гидролиза с константой гидролиза связана выражением

$$K_{\Gamma} = \frac{C_0 \cdot h^2}{1 - h}$$

Для случая, когда степень гидролиза мала ($h \ll 1$), получаем

$$K_{\Gamma} = C_0 \cdot h^2 \text{ или } h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0}}$$

Важной характеристикой процесса гидролиза является рН среды. Растворы средних солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями, имеют щелочную реакцию среды ($\text{pH} > 7$), растворы средних солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями, – кислую ($\text{pH} < 7$). Если соль образована слабой кислотой и слабым основанием, характер среды определяется электролитом, у которого константа диссоциации больше.

В некоторых случаях необходимо рассчитать рН раствора. Концентрацию ионов, накапливающихся в растворе (H^+ или OH^-), можно найти по формуле

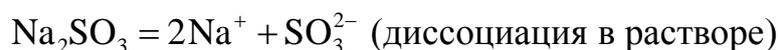
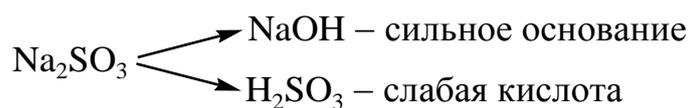
$$C_{\text{иона}} = C_0 \cdot h,$$

если $h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0}}$, тогда $C_{\text{иона}} = C_0 \cdot \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0}}$, или $C_{\text{иона}} \cdot C_0 = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot C_0}$.

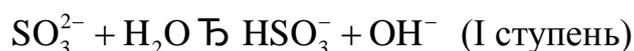
Зная C_{H^+} или C_{OH^-} , можно определить рН раствора.

Пример 1. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и рН 0,2 М раствора Na_2SO_3 .

Решение. Рассмотрим гидролиз раствора Na_2SO_3 .



Гидролизу подвергается анион слабой кислоты:



В молекулярной форме:



Константу гидролиза рассчитываем, используя формулу

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K(\text{HSO}_3^-)} = \frac{K_w}{K_2(\text{H}_2\text{SO}_3)},$$

где K_w – величина постоянная, равная 10^{-14} ; K (слабых электролитов) – табличные значения [15]. Тогда

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-8}} = 1,59 \cdot 10^{-7}.$$

Поскольку константа гидролиза невелика ($<10^{-5}$), для расчета степени гидролиза воспользуемся следующей формулой:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0}} = \sqrt{\frac{1,59 \cdot 10^{-7}}{0,2}} = 8,92 \cdot 10^{-4}.$$

Для определения pH раствора нужно вычислить равновесную концентрацию ионов OH^- в растворе, образующихся в результате гидролиза Na_2SO_3 :

$$C_{\text{OH}^-} = C_0 \cdot h \quad \text{или} \quad C_{\text{OH}^-} C_0 = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot C_0};$$

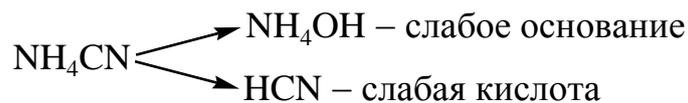
$$C_{\text{OH}^-} = \sqrt{1,59 \cdot 10^{-7} \cdot 0,2} = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л, тогда}$$

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg(1,78 \cdot 10^{-4}) = -\lg(1,78) - \lg(10^{-4}) = \\ &= -0,25 + 4 = 3,75; \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,75 = 10,25.$$

Пример 2. Рассчитайте константу гидролиза цианида аммония.

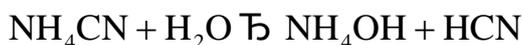
Решение. Рассмотрим гидролиз раствора NH_4CN :



Гидролизу подвергается катион слабого основания и анион слабой кислоты. Цианид аммония гидролизуется практически полностью:



В молекулярной форме:



Константу гидролиза находим по формуле

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot K(\text{HCN})} = \frac{10^{-14}}{1,78 \cdot 10^{-5} \cdot 6,17 \cdot 10^{-10}} = 0,91.$$

10.3. Факторы, влияющие на глубину протекания гидролиза

Глубина протекания гидролиза определяется константой гидролиза K_{Γ} и степенью гидролиза h и зависит от следующих факторов:

1) *природа соли* – чем слабее электролит, образующий соль (чем меньше K (кислоты) или K (основания)), тем сильнее идет гидролиз соли. Этот вывод следует из выражения константы гидролиза:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K(\text{слабого электролита})};$$

2) *температура* – повышение температуры способствует усилению гидролиза, так как, во-первых, гидролиз – процесс эндотермический, и, во-вторых, усиливается диссоциация воды;

3) *концентрация соли* – при разбавлении раствора, т. е. уменьшении концентрации соли в растворе, степень гидролиза увеличивается, это следует из следующего выражения:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0}};$$

4) *введение в раствор ионов H^+ или OH^-* – введение ионов, одноименных тем, которые присутствуют в растворе, приводит к смещению равновесия в соответствии с принципом Ле Шателье влево, т. е. к подавлению гидролиза. Если в раствор вводить ионы, противоположные образующимся, то гидролиз усилится, так как из сферы реакции выводятся продукты гидролиза за счет образования слабого электролита (H_2O).

Рассмотрим влияние указанных факторов на глубину протекания гидролиза раствора соли сульфита натрия. Гидролиз Na_2SO_3 идет по аниону и преимущественно по I степени:



В молекулярной форме:



Чтобы усилить гидролиз этой соли, следует:

- повысить температуру;
- разбавить раствор;
- подкислить раствор, т. е. ввести катионы водорода H^+ , противоположные ионам OH^- , которые накапливаются при гидролизе раствора Na_2SO_3 .

Чтобы подавить гидролиз Na_2SO_3 , следует:

- а) охладить раствор;
- б) увеличить концентрацию соли в растворе;
- в) подщелочить раствор, т. е. ввести ионы OH^- , одноименные образующимся при гидролизе.

Контрольные задания

212. Какие из перечисленных солей подвергаются гидролизу в водных растворах: фторид натрия, сульфат магния, нитрат бария, карбонат алюминия, сульфит калия, хлорид железа (III)? Запишите для этих солей уравнения гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной формах, укажите реакцию среды.

213. Укажите, какие из перечисленных солей подвергаются гидролизу в водных растворах: фосфат натрия, хлорид меди (II), нитрит натрия, сульфат калия, ацетат магния, сульфат алюминия. Запишите для этих солей уравнения гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной формах, укажите реакцию среды.

214. Какие из перечисленных солей подвергаются гидролизу в водных растворах: нитрат железа (III), перхлорат калия, сульфит натрия, сульфид алюминия, сульфат цинка, хлорит натрия? Запишите для этих солей уравнения гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной формах, укажите реакцию среды.

215. Отметьте, какие из перечисленных солей подвергаются гидролизу в водных растворах: хлорид стронция, гипохлорит натрия, нитрат алюминия, сульфит хрома (III), силикат калия,

сульфат никеля (II). Запишите для этих солей уравнения гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной формах, укажите реакцию среды.

216. В растворе каких солей лакмус приобретает красную окраску: сульфат аммония, нитрит бария, нитрат цезия, карбонат рубидия, хлорид железа (III)? Ответ подтвердите молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

217. Запишите в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнения процессов, происходящих при сливании водных растворов хлорида алюминия и сульфида калия, сульфата меди (II) и ацетата натрия.

218. Приведите в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнения процессов, происходящих при сливании водных растворов хлорида олова (II) и сульфита калия, ортофосфата натрия и сульфата аммония.

219. Напишите в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнения процессов, происходящих при сливании водных растворов нитрата железа (III) и карбоната калия, сульфата алюминия и сульфида натрия.

220. Приведите в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнения процессов, происходящих при сливании водных растворов сульфата хрома (III) и сульфида калия, иодида кобальта (II) и фторида натрия.

221. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,2 М раствора гипохлорита натрия.

222. Рассчитайте константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,5 н. раствора хлорида цинка.

223. Определите константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,1 М раствора ортофосфата натрия.

224. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза 0,1 М раствора гидрофосфата натрия.

225. Рассчитайте константу гидролиза, степень гидролиза 0,1 М раствора дигидрофосфата натрия.

226. Определите константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,75 н. раствора сульфата железа (III).

227. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,06 М раствора силиката натрия.

228. В каком из растворов солей (BeCl_2 или MgCl_2) одинаковой концентрации при одинаковых условиях гидролиз будет протекать глубже? Ответ обоснуйте, не прибегая к расчетам.

229. Для какой из солей (нитрата цинка или нитрата магния) при равной концентрации раствора степень гидролиза выше? Ответ мотивируйте.

230. В каком из растворов солей (Na_2S , Na_2SO_3 , Na_2SO_4) одинаковой концентрации рН будет больше?

231. Укажите, в какую сторону сместится равновесие процесса гидролиза солей: нитрата бериллия, сульфида калия, сульфата железа (II) при добавлении к раствору щелочи.

232. В какую сторону сместится равновесие процесса гидролиза солей: селенида натрия, иодида цинка, карбоната калия при добавлении к раствору сильной кислоты?

233. Назовите, в какую сторону сместится равновесие процесса гидролиза сульфата алюминия: а) при разбавлении раствора, б) охлаждении раствора; в) добавлении к раствору серной кислоты.

11. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Степень окисления – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что молекула состоит из ионов и в целом является электронейтральной.

Для определения степени окисления элемента следует учитывать следующие положения.

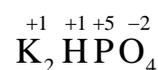
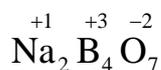
1. Степени окисления атомов в простых веществах равны нулю ($\overset{0}{\text{Na}}; \overset{0}{\text{H}_2}$).

2. Постоянную степень окисления имеют атомы металлов IA группы (+1), атомы металлов IIA группы (+2), алюминия (+3), водорода (+1) (кроме гидридов NaH , CaH_2 и др., где степень окисления водорода -1), кислорода (-2) (за исключением $\overset{-1}{\text{F}}_2\overset{+2}{\text{O}}$ и пероксидов, в которых степень окисления кислорода -1), фтора (-1).

3. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, всегда равна нулю, а в сложном ионе эта сумма равна заряду иона.

4. Для элементов положительная степень окисления не может превышать величину, равную номеру группы периодической системы.

Степень окисления одного из элементов в соединении вычисляется через известные степени окисления других элементов. Например:



$$2 \cdot x + 5 \cdot (-2) = 0; \quad 2 \cdot 1 + 4 \cdot x + 7 \cdot (-2) = 0; \quad 2 \cdot 1 + 1 + x + 4 \cdot (-2) = 0;$$

$$x = +5$$

$$x = +3$$

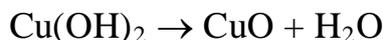
$$x = +5$$

Классификацию химических реакций можно проводить по разным признакам. По числу и составу исходных веществ и продуктов реакции различают:

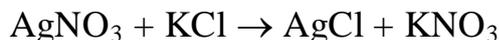
– реакции присоединения



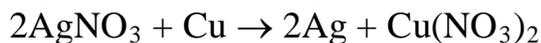
– реакции разложения



– реакции обмена

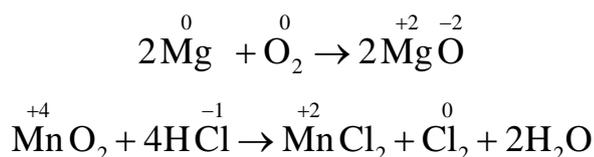


– реакции замещения

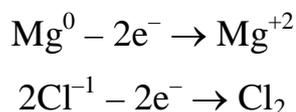


Также все реакции можно разделить на два типа: реакции без изменения степени окисления и реакции с изменением степени окисления.

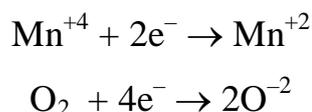
Реакции, в которых происходит изменение степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих соединений, называются **окислительно-восстановительными (ОВР)**:



Восстановителями называют вещества (атомы, ионы), отдающие электроны. Степень окисления атома-восстановителя *повышается*:



Окислителями называют вещества (атомы, ионы), принимающие электроны. Степень окисления атома-окислителя *понижается*:



где Mg и HCl – восстановители, окисляются; O₂ и MnO₂ – окислители, восстанавливаются.

При протекании ОВР атомы в высшей степени окисления являются только окислителями, в низшей – только восстановителями. Атомы в промежуточной степени окисления в зависимости от типа реакции и условий ее протекания могут быть окислителями или восстановителями, т. е. проявляют окислительно-восстановительную двойственность. Например:

H₂SO₄ – проявляет только окислительные свойства, является окислителем (степень окисления серы +6 – высшая);

H₂SO₃ – проявляет окислительно-восстановительную двойственность, является и окислителем, и восстановителем (степень окисления серы +4 – промежуточная);

H₂S – проявляет только восстановительные свойства, является восстановителем (степень окисления серы –2 – низшая).

На протекание ОВР могут оказывать воздействие следующие факторы:

- концентрация окислителя;
- природа окислителя и восстановителя;
- температура;
- характер среды (кислая, нейтральная или щелочная).

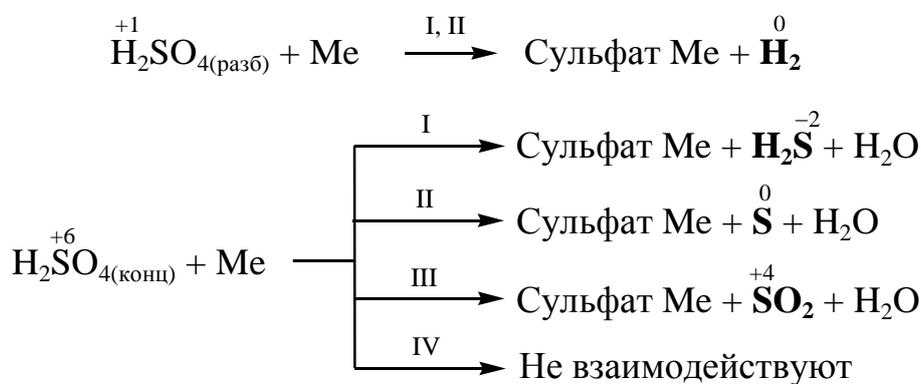
Окислительные свойства серной кислоты. В зависимости от концентрации серная кислота ведет себя различным образом. В *разбавленных* растворах окислительные свойства серной кислоты проявляются только по отношению к металлам, находящимся в электрохи-

мическом ряду напряжений металлов до водорода. При этом выделяется водород и образуется соль.

В *концентрированных* растворах серной кислоты окислительные свойства проявляет сера в степени окисления +6. Продукты восстановления серной кислоты определяются активностью взаимодействующих с ней металлов, согласно ряду напряжений:



Схемы процессов взаимодействия серной кислоты с металлами можно представить следующим образом:



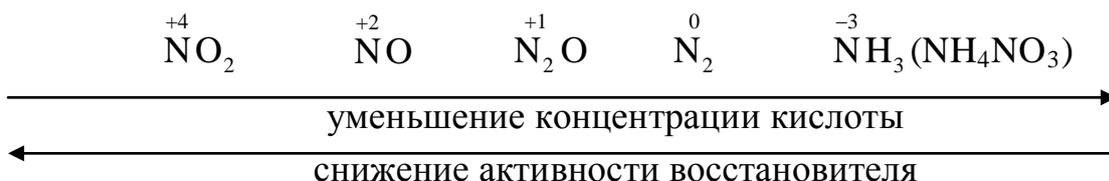
Исключением из приведенной схемы являются **Al, Cr, Fe**, которые не реагируют без нагревания с $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ ввиду пассивации.

Некоторые *неметаллы* взаимодействуют с концентрированной серной кислотой, при этом они восстанавливают ее до SO_2 :

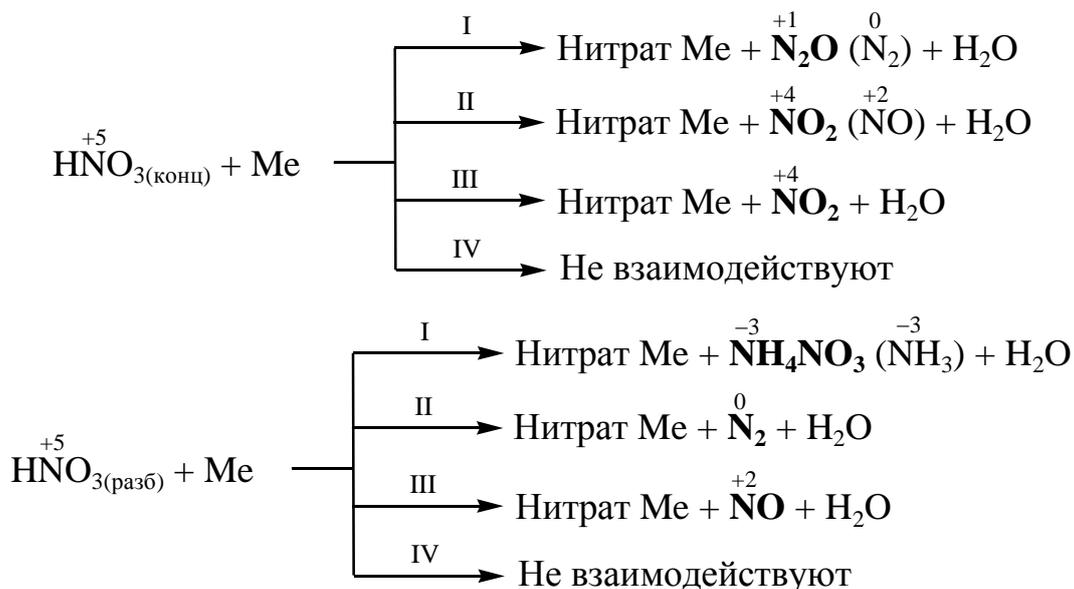


P окисляется до H_3PO_4 ; As – до H_3AsO_4 ; C – до H_2CO_3 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$).

Окислительные свойства азотной кислоты. Окислителем в молекуле азотной кислоты является ион NO_3^- (N^{+5}), который в зависимости от концентрации HNO_3 и активности восстановителя (например, металла) принимает от 1 до 8 электронов, образуя:

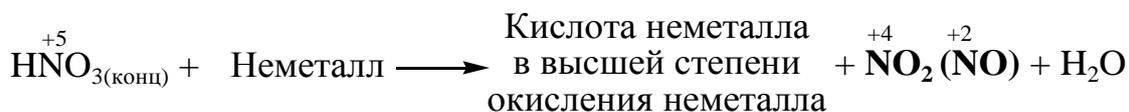


Схемы процессов взаимодействия азотной кислоты с металлами можно представить следующим образом:

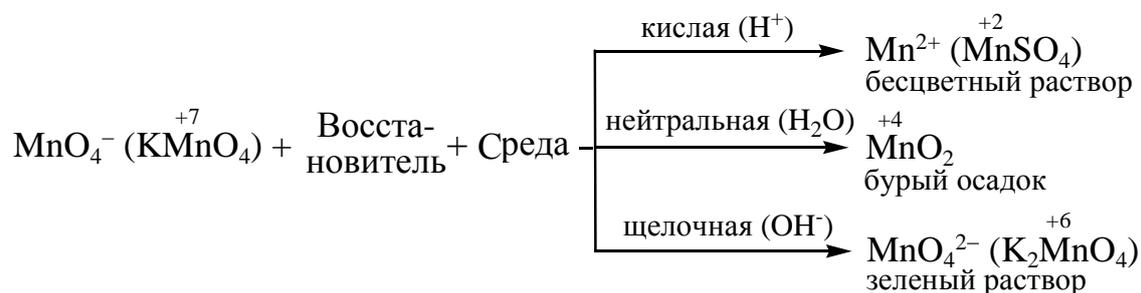


Так же, как и для концентрированной серной кислоты, **Al, Cr, Fe** не реагируют без нагревания с $\text{HNO}_3^{+5}_{\text{(конц)}}$ ввиду пассивации.

Неметаллы восстанавливают концентрированную азотную кислоту до NO_2 или NO , при этом сами окисляются, как правило, до своей кислоты в высшей степени окисления:



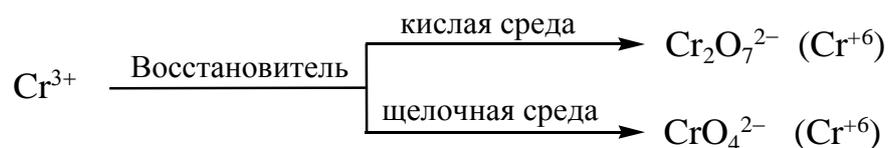
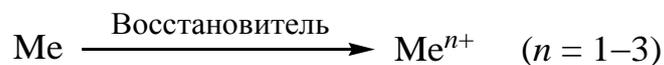
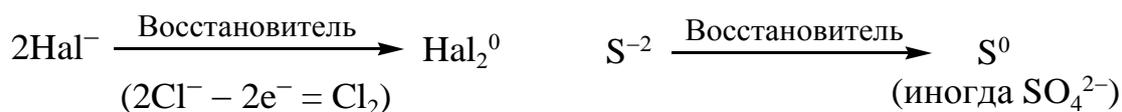
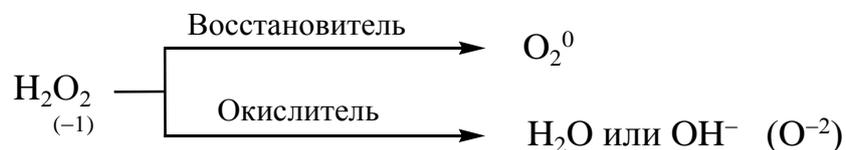
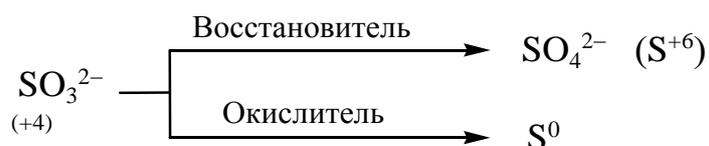
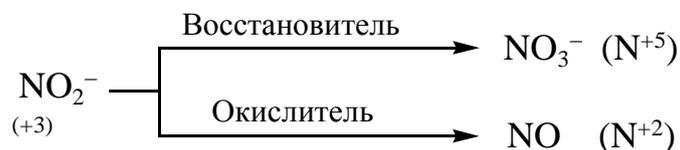
Окислительные свойства перманганата калия. При взаимодействии KMnO_4 с восстановителем образуются различные продукты восстановления в зависимости от кислотности среды в соответствии со следующей схемой:



Окислительные свойства дихромата и хромата калия. При восстановлении $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и K_2CrO_4 степень окисления хрома понижается с +6 до +3 в соответствии с представленными ниже схемами:

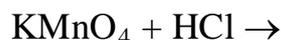


Схемы окислительно-восстановительных превращений некоторых ионов и молекул.



Электронный баланс – метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами, изменяющими свою степень окисления. Число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, полученных окислителем.

Рассмотрим метод электронного баланса на примере реакции

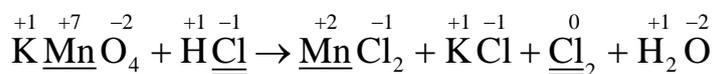


Уравнение составляется в несколько стадий.

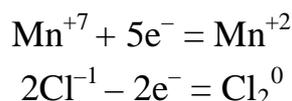
1. Записывают схему реакции:



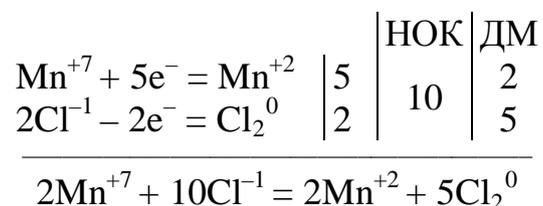
2. Указывают степени окисления над символами элементов и выделяют элементы, изменяющие степени окисления:



3. Определяют число электронов, приобретаемых окислителем и отдаваемых восстановителем:



4. Уравнивают число приобретаемых и отдаваемых электронов, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степень окисления:



где НОК – наименьшее общее кратное; ДМ – дополнительные множители.

5. Подбирают коэффициенты для всех остальных участников реакции:



Электронно-ионный баланс (метод полуреакций) – метод нахождения коэффициентов, в котором рассматривается обмен электронами между реальными частицами в растворе с учетом характера среды.

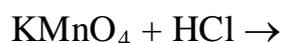
Для уравнивания кислорода в ионно-молекулярных полуреакциях используют молекулы H_2O , катионы H^+ в кислой среде, гидроксид-ионы OH^- в щелочной среде.

Правило кислой среды: в ту часть полуреакции, где не хватает кислорода, на каждый недостающий кислород добавляется по одной молекуле H_2O , а в противоположную часть – необходимое для уравнивания водорода число катионов H^+ .

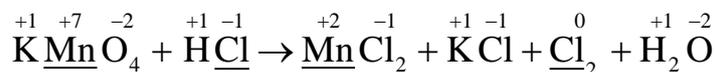
Правило щелочной среды: в ту часть полуреакции, где не хватает кислорода, на каждый недостающий кислород добавляется по два гидроксид-иона OH^- , а в противоположную часть – необходимое для уравнивания водорода число молекул H_2O .

В *нейтральной среде* в зависимости от продуктов реакции используется или правило кислой среды, или правило щелочной среды.

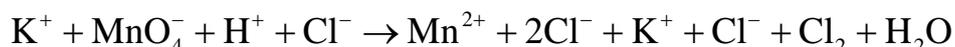
Рассмотрим пример расстановки коэффициентов этим методом для реакции



1. Записывают схему реакции с указанием степеней окисления элементов и выделяют элементы, которые изменили свои степени окисления:



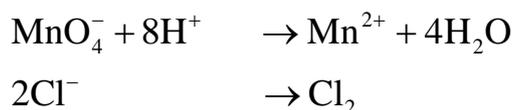
2. Приводят эту схему в ионно-молекулярной форме, чтобы определить реальные частицы, существующие в растворе:



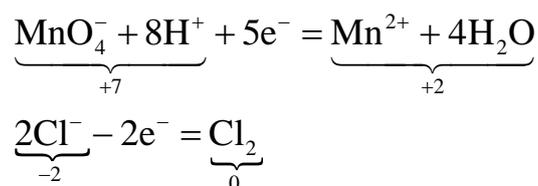
3. Выделяют частицы, в состав которых входят элементы, изменяющие свои степени окисления:



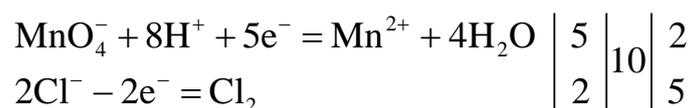
4. Чтобы получить полуреакции, следует соблюдать баланс по числу атомов каждого элемента. Поскольку в данном примере среда кислая, для уравнивания полуреакций пользуются правилом кислой среды. В первой полуреакции в правой части не хватает четырех атомов кислорода, следовательно, в эту часть записывают четыре молекулы воды. Для баланса по водороду в левую часть добавляют восемь катионов водорода. Во второй полуреакции уравнивают только число атомов хлора:



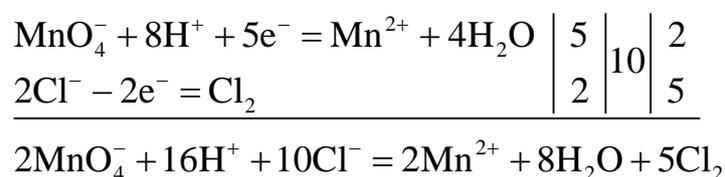
5. Определяют суммарные заряды в левых и правых частях полуреакций и добавлением или вычитанием электронов уравнивают полуреакции по зарядам:



6. Устанавливают дополнительные множители для окислителя и восстановителя на основании того, что число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем:



7. Первую полуреакцию умножают на 2, вторую – на 5 и складывают левые и правые части полуреакций, в результате чего получают суммарное ионно-молекулярное уравнение реакции:



8. Записывают окончательное уравнение в молекулярной форме:

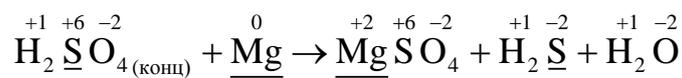


Пример 1. Закончите уравнение реакции следующего процесса:

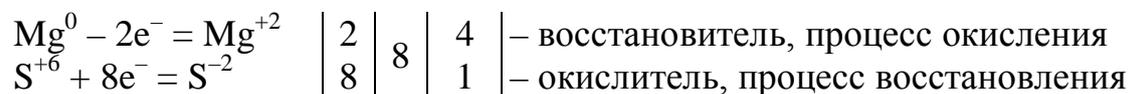


Уравняйте электронным и ионно-электронным способами.

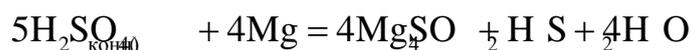
Решение. Поскольку магний относится к активным металлам, то концентрированная серная кислота будет восстанавливаться до H_2S :



Электронный баланс:

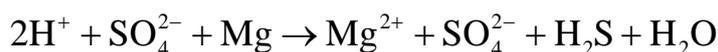


Окончательное уравнение:

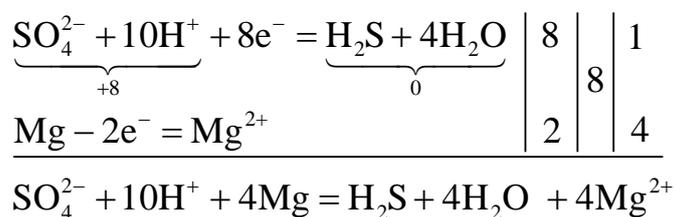


Метод полуреакций.

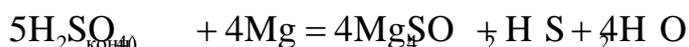
Схема реакции в ионно-молекулярной форме:



Записываем полуреакции в соответствии с правилом кислой среды и электронным балансом:

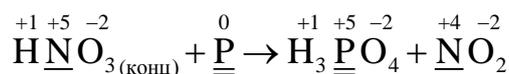


В молекулярной форме:

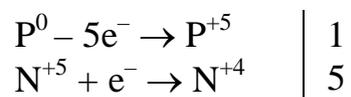


Пример 2. Запишите уравнение реакции взаимодействия концентрированной азотной кислоты с фосфором и уравняйте электронным и ионно-электронным способами. Вычислите молярную массу эквивалента окислителя.

Решение. Фосфор (неметалл) восстанавливает $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ до NO_2 , а сам окисляется до кислоты в максимальной степени окисления (H_3PO_4):



Электронный баланс:

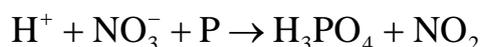


Окончательное уравнение:

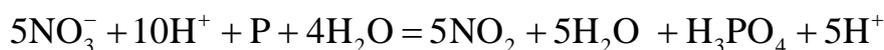
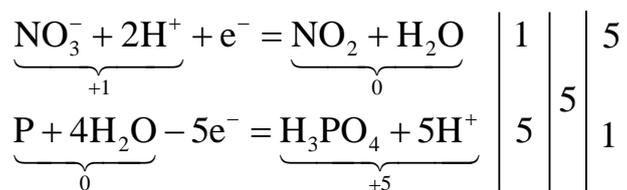


Метод полуреакций.

Схема реакции в ионно-молекулярной форме:



Записываем полуреакции, как описано выше:



Приводим подобные и получаем сокращенное уравнение:



Окончательное уравнение в молекулярной форме имеет вид:



Молярную массу эквивалента окислителя (HNO_3) рассчитываем по формуле

$$M\left(\frac{1}{z}\text{HNO}_3\right) = \frac{M(\text{HNO}_3)}{\text{число электронов}} = \frac{63}{3} = 21 \text{ г/моль.}$$

Пример 3. Запишите уравнение реакции взаимодействия перманганата калия с нитритом натрия в присутствии гидроксида калия. Уравняйте ионно-электронным способом, укажите окислитель и восстановитель. Каковы внешние признаки протекающей реакции?

Решение. Окислителем является KMnO_4 , поскольку имеет в своем составе атом Mn^{+7} , находящийся в максимальной степени окисления. NaNO_2 – восстановитель, так как у атома азота промежуточная степень окисления +3. KOH является средой. В щелочной среде ион MnO_4^- (Mn^{+7}) восстанавливается до MnO_4^{2-} (Mn^{+6}). Анион NO_2^- (N^{+3}) будет окисляться до NO_3^- (N^{+5}). Схема реакции имеет вид:

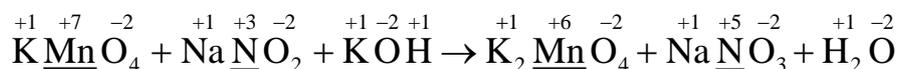
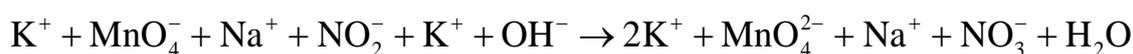
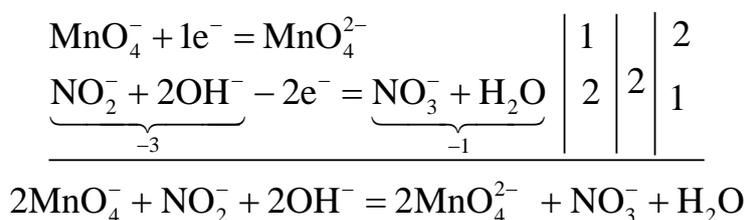


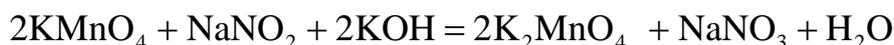
Схема реакции в ионно-молекулярной форме:



Записываем полуреакции, используя правило щелочной среды:



Окончательное уравнение в молекулярной форме имеет следующий вид:



Фиолетовый раствор KMnO_4 превращается в изумрудно-зеленый раствор K_2MnO_4 .

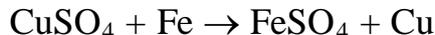
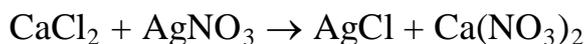
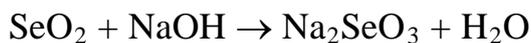
Контрольные задания

234. Укажите степень окисления азота в приведенных частицах: N_2H_4 , NH_4^+ , HNO_3 , NO_2 , NO_2^- , NO_3^- . Какие из приведенных частиц обладают только окислительными свойствами?

235. Укажите степень окисления серы в приведенных частицах: S^{2-} , SO_2 , HSO_3^- , H_2S , SO_4^{2-} , SO_3 . Установите, какие из приведенных частиц обладают только восстановительными свойствами.

236. Укажите степени окисления элементов в приведенных соединениях: F_2 , H_2O_2 , $NaNO_2$, $K_2Cr_2O_7$, NH_4Cl , MnO_2 . Определите, какие из приведенных соединений проявляют окислительно-восстановительную двойственность.

237. Какие из перечисленных реакций относятся к окислительно-восстановительным? Для ОВР составьте уравнения электронного баланса, укажите окислитель, восстановитель. Классифицируйте все приведенные процессы:



238. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их ионно-электронным методом и укажите окислитель и восстановитель:



239. Закончите нижеприведенные реакции, уравняйте их ионно-электронным методом и укажите окислитель и восстановитель:

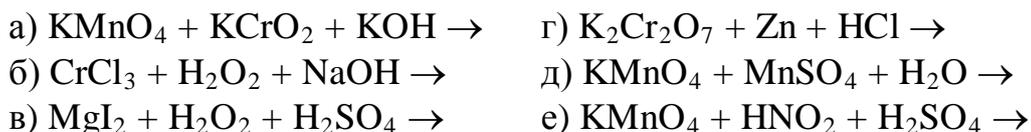


240. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их ионно-электронным методом и укажите окислитель и восстановитель:

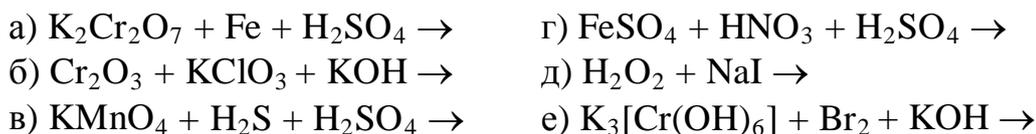


241. Закончите нижеприведенные реакции, уравняйте их ионно-электронным методом и укажите окислитель и восстановитель:

249. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их ионно-электронным методом:



250. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их ионно-электронным методом:



251. Вычислите молярную массу эквивалента сульфата железа (II) в реакциях взаимодействия: а) с гидроксидом натрия; б) бромом в растворе серной кислоты. Напишите уравнения реакций, для ОВР составьте ионно-электронный баланс.

252. Рассчитайте молярную массу эквивалента сульфата марганца (II) в реакциях взаимодействия: а) с гидроксидом натрия; б) хлором в щелочной среде. Запишите уравнения реакций, для ОВР составьте ионно-электронный баланс.

253. Определите молярную концентрацию эквивалента 0,1 М раствора нитрита калия: а) если он является восстановителем, окисляясь при этом до нитрата; б) если он является окислителем, восстанавливаясь при этом до оксида азота (II). Приведите соответствующие полуреакции.

254. К подкисленному серной кислотой раствору иодида калия добавили 80 мл 0,15 н. раствора перманганата калия. Вычислите массу выделившегося иода. Напишите уравнение реакции, составьте ионно-электронный баланс.

255. Сколько миллилитров 0,25 н. раствора дихромата калия следует прибавить к подкисленному серной кислотой раствору иодида калия для выделения 0,1 моля иода? Запишите уравнение реакции, составьте ионно-электронный баланс.

256. Сколько граммов нитрита калия можно окислить в щелочной среде 50 мл 0,05 н. раствора перманганата калия? Приведите уравнение реакции, составьте ионно-электронный баланс.

12. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Протекание окислительно-восстановительных реакций сводится к передаче электронов от восстановителя к окислителю. Можно создать условия, когда взаимодействие окислителя и восстановителя будет происходить не непосредственно, а через металлический проводник. Тогда передача электронов будет осуществляться через внешнюю цепь, и в цепи будет протекать электрический ток, а энергия химической реакции будет непосредственно превращаться в электрическую работу.

Устройства, которые обеспечивают такое превращение, называются *гальваническими элементами*. Они должны иметь в своем составе два электрода – металлы, погруженные в растворы электролитов, которые содержат соответственно окислитель и восстановитель. Растворы должны сообщаться друг с другом пористой перегородкой, которая обеспечивает прохождение через электролиты электрического тока и препятствует непосредственному взаимодействию окислителя и восстановителя.

Электрод, находящийся в контакте с окислителем и на котором *происходит процесс восстановления*, называется *катодом*, а электрод, находящийся в контакте с восстановителем и на котором *происходит процесс окисления*, называется *анодом*. Электроны во внешней цепи будут двигаться от анода к катоду. Поэтому в гальваническом элементе анод будет иметь отрицательный потенциал или «–», а катод – положительный потенциал или «+». Разность потенциалов катода E_k и анода E_a называется *электродвижущей силой* (ЭДС) гальванического элемента:

$$\Delta E = E_k - E_a. \quad (12.1)$$

Потенциал катода и анода характеризуется протекающими на электродах процессами (полуреакциями) окисления и восстановления. Эти полуреакции обратимы, и на электроде устанавливается электродное равновесие. Потенциал электрода определяется положением электродного равновесия, зависящим в первую очередь от природы участвующих в этом равновесии ионов (атомов, молекул), которые называют *потенциалопределяющими*, а также от их концентрации (давления для газов) и от температуры.

Зависимость электродного потенциала от концентрации потенциалопределяющих ионов в растворе выражается *уравнением Нернста*, которое для простых полуреакций:



имеет следующий вид:

$$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln C_{\text{Me}^{z+}}, \quad (12.2)$$

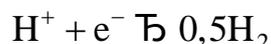
где $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$ – электродный потенциал полуреакции, В; $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0$ – стандартный электродный потенциал полуреакции, В; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · К); T – абсолютная температура, К; F – постоянная Фарадея, равная 96 484 Кл/моль; $C_{\text{Me}^{z+}}$ – концентрация (активность) ионов металла в растворе, моль/л.

Стандартный электродный потенциал полуреакции – это электродный потенциал при концентрации (активности) ионов металла, равной 1 моль/л.

При стандартной температуре 298 К после подстановки в уравнение (12.2) постоянных и после перехода от натурального логарифма к десятичному уравнение Нернста примет следующий вид:

$$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{z} \cdot \lg C_{\text{Me}^{z+}}. \quad (12.3)$$

Значения электродных потенциалов определяют путем измерения ЭДС гальванических элементов, которая представляет собой разность электродных потенциалов. Поэтому абсолютное значение потенциала электрода измерить нельзя и используется относительная шкала электродных потенциалов, когда потенциал одного из электродов (электрода сравнения) условно принимается за нуль. В качестве такого электрода сравнения взят *стандартный водородный электрод*, состоящий из инертного металла (платины), погруженного в раствор кислоты (серной) с концентрацией (активностью) ионов водорода, равной 1 моль/л, и при парциальном давлении водорода, равном 1 атм, на котором протекает полуреакция:



Стандартный электродный потенциал такого электрода принят равным нулю:

$$E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В.}$$

Значения стандартных электродных потенциалов для полуреакций относительно стандартного водородного электрода приводятся в справочных таблицах.

Если парциальное давление водорода сохранять равным 1 атм, то потенциал водородного электрода, исходя из уравнения Нернста, будет равен

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg C_{\text{H}^+} = -0,059 \cdot \text{pH}. \quad (12.4)$$

По значениям стандартных электродных потенциалов полуреакций можно сравнивать окислительно-восстановительные свойства веществ, составляющих полуреакцию. Чем меньше E^0 , тем сильнее выражены восстановительные свойства вещества, а чем больше E^0 , тем сильнее выражены окислительные свойства вещества.

Пример 1. Вычислите потенциал водородного электрода, опущенного в 2%-ный раствор аммиака плотностью 0,992 г/мл.

<p><i>Дано:</i> $\omega(\text{NH}_3) = 2\%$, или 0,02 $\rho_{\text{р-ра}} = 0,992 \text{ г/мл} = 992 \text{ г/л}$ $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} - ?$</p>	<p><i>Решение.</i> Потенциал водородного электрода рассчитываем по уравнению Нернста (12.4). Что бы его вычислить вначале находим pH 2%-ного раствора аммиака:</p>
---	--



$$C_{\text{OH}^-} = \alpha \cdot C_0 = \sqrt{\frac{K}{C_0}} \cdot C_0 = \sqrt{K \cdot C_0}.$$

Определяем C_0 :

$$\text{пусть } V_{\text{р-ра}} = 1 \text{ л} = 1000 \text{ мл};$$

$$m_{\text{р-ра}} = \rho_{\text{р-ра}} \cdot V_{\text{р-ра}} = 0,992 \cdot 1 = 992 \text{ г};$$

$$m(\text{NH}_3) = \omega \cdot m_{\text{р-ра}} = 0,02 \cdot 992 = 19,84 \text{ г};$$

$$C_0 = \frac{m(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_3) \cdot V} = \frac{19,84}{17 \cdot 1} = 1,17 \text{ моль/л}.$$

Константу диссоциации водного раствора аммиака (NH_4OH) берем из [15] и далее рассчитываем:

$$C_{\text{OH}^-} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-5} \cdot 1,17} = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg(4,6 \cdot 10^{-3}) = 2,34;$$

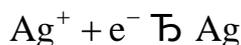
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,34 = 11,66.$$

Тогда потенциал водородного электрода будет равен:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 11,66 = -0,688 \text{ В}.$$

Пример 2. Рассчитайте потенциал серебряного электрода, опущенного в насыщенный раствор хлорида серебра.

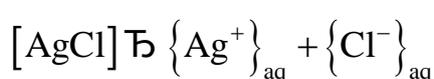
Решение. Потенциал серебряного электрода, на котором устанавливается электродное равновесие



находим по уравнению Нернста (12.3). Для серебряного электрода уравнение Нернста будет иметь следующий вид:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg C_{\text{Ag}^+}.$$

В насыщенном растворе хлорида серебра устанавливается равновесие между осадком и ионами в растворе:



Записываем выражение для произведения растворимости AgCl :

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} = 1,77 \cdot 10^{-10}.$$

Концентрация ионов серебра в насыщенном растворе равна концентрации ионов хлора:

$$C_{\text{Ag}^+} = C_{\text{Cl}^-}.$$

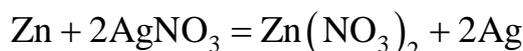
Тогда из выражения для ПР находим концентрацию ионов серебра:

$$\begin{aligned} (C_{\text{Ag}^+})^2 &= 1,77 \cdot 10^{-10}, \\ C_{\text{Ag}^+} &= \sqrt{1,77 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

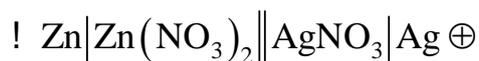
Значение стандартного электродного потенциала берем из табл. 5 приложения и вычисляем значение потенциала:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 + 0,059 \cdot \lg(1,33 \cdot 10^{-5}) = 0,8 + 0,059 \cdot (-4,87) = 0,512 \text{ В.}$$

При схематическом изображении гальванического элемента граница раздела между металлом и раствором электролита изображается вертикальной чертой, а граница между растворами электролитов – двойной вертикальной чертой. Например, *схема гальванического элемента*, в основе работы которого лежит реакция



изображается следующим образом:



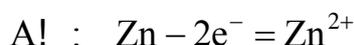
Эта же схема может быть представлена в ионной форме:



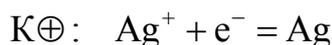
Знаки «-» и «+» электродов и, соответственно, анод и катод находим из сравнения стандартных электродных потенциалов:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80\text{В}.$$

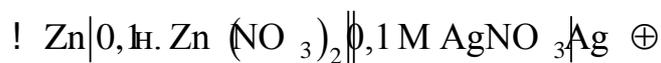
Стандартный потенциал цинка много меньше, чем серебра, поэтому цинковый электрод будет иметь знак «-» и будет анодом, на котором идет полуреакция окисления металлического цинка:



а серебряный электрод будет иметь знак «+» и будет катодом, на котором идет полуреакция восстановления ионов серебра:



Иногда на схеме указывают концентрацию электролитов в растворе:



Для реакции

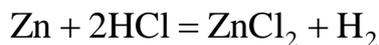
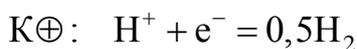


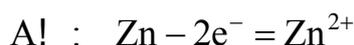
схема гальванического элемента будет иметь следующий вид:



где Pt(H₂) обозначает водородный электрод, состоящий из инертного металла Pt, выполняющего здесь роль катода, на котором идет полуреакция восстановления катионов водорода:



На аноде протекает полуреакция окисления цинка:



Эта же схема элемента в ионной форме будет иметь следующий вид:



Пример 3. Гальванический элемент состоит из металлического цинка, погруженного в 0,1 н. раствор нитрата цинка, и металлического свинца, погруженного в 0,02 М раствор нитрата свинца. Вычислите ЭДС элемента, напишите уравнения электродных процессов, составьте схему элемента.

<p>Дано:</p> $C\left(\frac{1}{z}\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\right) = 0,1 \text{ моль/л}$ $C(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,02 \text{ моль/л}$ <hr/> $\Delta E - ?$	<p><i>Решение.</i> Чтобы определить, какой из электродов будет катодом, а какой – анодом, рассчитаем и сравним электродные потенциалы цинкового и свинцового электродов. Расчет проведем по уравнению Нернста.</p>
--	--

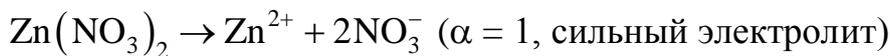
Вычисляем электродный потенциал цинкового электрода. На цинковом электроде устанавливается электродное равновесие:



Уравнение Нернста для цинкового электрода будет иметь вид:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg C_{\text{Zn}^{2+}}.$$

Находим концентрацию ионов цинка в растворе:



$$C_{\text{Zn}^{2+}} = \alpha \cdot n \cdot C_0 = 1 \cdot 1 \cdot C_0 = C_0 =$$

$$= C\left(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\right) = \frac{1}{z} \cdot C\left(\frac{1}{z}\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\right) = \frac{1}{2} \cdot 0,1 = 0,05$$

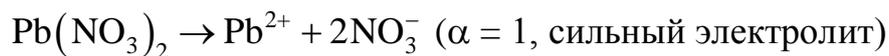
Рассчитываем потенциал цинкового электрода:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 0,05 = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot (-1,301) = -0,80 \text{ В.}$$

Вычисляем электродный потенциал свинцового электрода:



$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg C_{\text{Pb}^{2+}}.$$



$$C_{\text{Pb}^{2+}} = \alpha \cdot n \cdot C_0 = 1 \cdot 1 \cdot C_0 = C_0 = C(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,02 \text{ моль/л.}$$

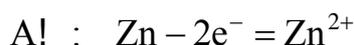
Находим потенциал свинцового электрода:

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 0,02 = -0,13 + \frac{0,059}{2} \cdot (-1,699) = -0,18 \text{ В.}$$

Сравниваем электродные потенциалы цинкового и свинцового электродов:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,80 \text{ В} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,18 \text{ В.}$$

Значит, цинковый электрод будет иметь знак «-» и будет анодом, на котором идет полуреакция окисления металлического цинка:



а свинцовый электрод будет иметь знак «+» и будет катодом, на котором идет процесс восстановления ионов свинца:

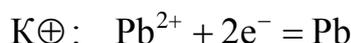
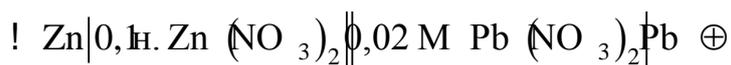


Схема гальванического элемента будет иметь следующий вид:



ЭДС элемента равна:

$$\Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,18 - (-0,80) = 0,62 \text{ В.}$$

Энергия Гиббса окислительно-восстановительной реакции может быть выражена как работа электрического тока, совершаемая в гальваническом элементе, и может быть связана с ЭДС элемента. Эта связь для стандартных условий дается соотношением

$$\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot \Delta E^0, \quad (12.5)$$

где ΔG^0 – стандартная энергия Гиббса реакции, Дж; z – число молей электронов, переходящих от окислителя к восстановителю в данной реакции, моль; F – постоянная Фарадея, равная 96 484 Кл/моль; ΔE^0 – стандартная ЭДС гальванического элемента, в основе которого лежит данная реакция, В.

Это уравнение используется для расчета энергии Гиббса реакции через стандартные потенциалы полуреакций, приводимых в справочных таблицах. Значения ΔE^0 вычисляются через стандартные потенциалы полуреакций окисления и восстановления, причем от потенциала окислителя нужно вычитать потенциал восстановителя:

$$\Delta E^0 = E_{\text{ок-ль}}^0 - E_{\text{вос-ль}}^0. \quad (12.6)$$

Значения стандартных потенциалов полуреакций окисления и восстановления могут быть использованы для вычисления констант равновесия реакций исходя из следующего соотношения:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{\text{равн}} = -z \cdot F \cdot \Delta E^0. \quad (12.7)$$

Откуда можно выразить константу равновесия реакции $K_{\text{равн}}$:

$$K_{\text{равн}} = e^{\frac{z \cdot F \cdot \Delta E^0}{R \cdot T}}. \quad (12.8)$$

После подстановки в последнее выражение постоянных F и R , а также стандартной температуры 298 К (так как значения стандартных потенциалов приводятся при стандартной температуре) и после перехода от натурального логарифма к десятичному выражение для константы равновесия примет следующий вид:

$$K_{\text{равн}} = 10^{\frac{z \cdot \Delta E^0}{0,059}}. \quad (12.9)$$

Энергия Гиббса реакции служит для определения термодинамической возможности протекания реакций и для установления направления протекания обратимых реакций (см. разд. 5). Реакция *термодинамически возможна*, или протекает *слева направо*, если

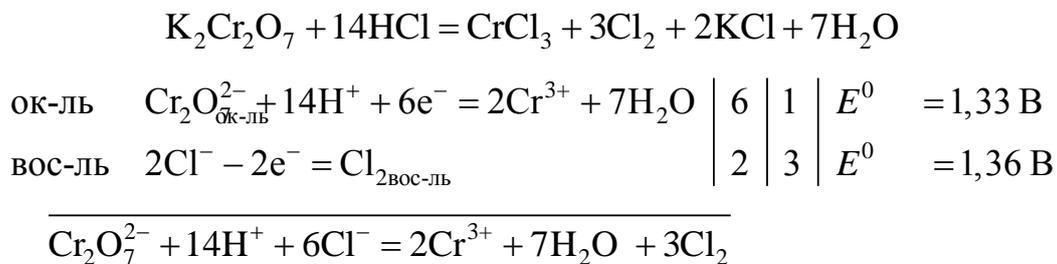
$$\Delta G^0 < 0, \text{ или } \Delta E^0 \geq 0, \text{ или } K_{\text{равн}} \geq 1, \text{ или } E_{\text{ок-ль}}^0 > E_{\text{вос-ль}}^0.$$

Реакция *термодинамически невозможна*, или протекает *справа налево*, если

$$\Delta G^0 > 0, \text{ или } \Delta E^0 < 0, \text{ или } K_{\text{равн}} < 1, \text{ или } E_{\text{ок-ль}}^0 < E_{\text{вос-ль}}^0.$$

Пример 4. Определите возможность окисления в стандартных условиях соляной кислоты бихроматом калия. Ответ подтвердите расчетом стандартной энергии Гиббса и константы равновесия реакции.

Решение. Записываем уравнение окислительно-восстановительной реакции и составляем полуреакции окисления и восстановления:



Значения стандартных потенциалов полуреакций восстановления ($E_{\text{ок-ль}}^0$) и окисления ($E_{\text{вос-ль}}^0$) берем из табл. 4 приложения. Вычисляем ΔE^0 :

$$\Delta E^0 = E_{\text{ок-ль}}^0 - E_{\text{вос-ль}}^0 = 1,33 - 1,36 = -0,03 \text{ В.}$$

Рассчитываем энергию Гиббса реакции по формуле (12.5). Число молей электронов, которое переходит от окислителя к восстановителю, определяем по стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. В реакции участвует 1 моль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, который принимает 6 электронов от 6 ионов Cl^- . Поэтому в данной реакции $z = 6$. Энергия Гиббса реакции в стандартных условиях равна:

$$\Delta G^0 = -6 \cdot 96\,484 \cdot (-0,03) = 17\,367,12 \text{ Дж.}$$

Константу равновесия определяем по формуле (12.9):

$$K_{\text{равн}} = 10^{\frac{6 \cdot (-0,03)}{0,059}} = 10^{-3,051} = 8,9 \cdot 10^{-4}.$$

Для данной реакции $\Delta G^0 > 0$ и $K_{\text{равн}} < 1$, следовательно, реакция термодинамически невозможна в стандартных условиях.

Контрольные задания

257. Вычислите потенциал водородного электрода в 1%-ном растворе уксусной кислоты плотностью 1 г/мл.

258. Рассчитайте потенциал водородного электрода в 1%-ном растворе NaOH плотностью 1,01 г/мл.

259. Определите потенциал никелевого электрода в растворе сульфата никеля (II) с концентрацией: а) 0,2 М; б) 0,01 н.; в) 0,01 М.

260. Чему равна молярная концентрация серной кислоты в растворе, если потенциал водородного электрода в этом растворе равен -177 мВ? (диссоциацию серной кислоты считать полной).

261. Определите, чему равен потенциал ртутного электрода в насыщенном растворе сульфида ртути (II).

262. Вычислите потенциал серебряного электрода, опущенного в насыщенный раствор сульфида серебра.

263. Чему равен потенциал свинцового электрода в насыщенном растворе сульфата свинца (II), содержащем дополнительно 0,5 моль/л серной кислоты?

264. В каком из растворов потенциал серебряного электрода больше: в насыщенном растворе бромида серебра или в насыщенном растворе иодида серебра? Ответ подтвердите расчетом.

Для заданий 265–269. Вычислите ЭДС, напишите уравнения электродных процессов и составьте схему гальванического элемента, состоящего:

265. из металлического никеля, погруженного в 0,1 М раствор сульфата никеля (II), и металлической меди, погруженной в 0,2 н. раствор сульфата меди (II);

266. металлического магния, погруженного в 0,05 М раствор сульфата магния, и металлической меди, погруженной в 0,5 н. раствор сульфата меди (II);

267. металлического серебра, погруженного в 0,05 М раствор нитрата серебра, и металлической меди, погруженной в 0,5 н. раствор нитрата меди (II);

268. металлического цинка, погруженного в 0,02 н. раствор нитрата цинка, и металлического серебра, погруженного в 0,02 н. раствор нитрата серебра;

269. металлического магния, погруженного в 0,5 М раствор нитрата магния, и металлического свинца, погруженного в 0,5 н. раствор нитрата свинца (II).

270. ЭДС гальванического элемента, составленного из стандартного водородного электрода и никелевого электрода в растворе сульфата никеля (II), равна 300 мВ. Рассчитайте концентрацию сульфата никеля (II) в растворе, составьте схему гальванического элемента и уравнения электродных процессов, если никелевый электрод является анодом.

271. Гальванический элемент состоит из стандартного водородного электрода и водородного электрода, погруженного в раствор с $pH = 12$. Составьте схему, рассчитайте ЭДС гальванического элемента и напишите уравнения электродных процессов.

272. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь служила бы катодом, а в другом – анодом. Напишите уравнения электродных процессов и уравнения реакций, лежащих в основе работы этих элементов. Вычислите значения стандартных ЭДС.

273. Как изменится ЭДС гальванического элемента, состоящего из металлического серебра в 0,1 М растворе нитрата серебра и металлического цинка в 0,1 М растворе нитрата цинка, если концентрацию солей в растворах уменьшить в 10 раз? Ответ подтвердите расчетом.

274. Определите ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух серебряных электродов, один из которых погружен в раствор с концентрацией нитрата серебра 0,1 М, а другой – в насыщенный раствор хлорида серебра. Какой из электродов будет катодом, какой – анодом? Составьте схему элемента и уравнения электродных процессов.

275. Используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, установите, может ли сульфат железа (II) окислиться до сульфата железа (III) под действием кислорода в кислой среде при стандартных условиях.

276. Может ли нитрит натрия окислиться под действием KMnO_4 в нейтральной и щелочной средах? Определите термодинамическую вероятность протекания этих реакций, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

277. Какой из галогенов (Cl_2 , Br_2 , I_2) способен при стандартных условиях окислить сульфит-ион в кислой среде? Рассчитайте ΔE^0 и ΔG^0 процессов.

278. Проведите термодинамический анализ возможности окисления при стандартных условиях HCl , HBr , HI до свободного галогена серной кислотой.

279. Запишите продукты окислительно-восстановительной реакции



Рассчитайте ΔG^0 и $K_{\text{равн}}$ при стандартных условиях.

280. В каком направлении будут протекать при стандартных условиях следующие реакции:



Вычислите ΔE^0 и ΔG^0 процессов.

281. Какой из галогенов (Cl_2 , Br_2 , I_2) способен окислить манганат калия до перманганата? Используйте значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

282. Определите возможность приготовления растворов, содержащих одновременно: пероксид водорода и иодоводород; бромат калия и бромоводород. Ответ дайте на основании расчета ΔE^0 и ΔG^0 .

283. Запишите продукты окислительно-восстановительной реакции



Рассчитайте ΔG^0 и $K_{\text{равн}}$ при стандартных условиях.

284. Проведите термодинамический анализ возможности окисления гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III) кислородом воздуха при стандартных условиях. Составьте уравнение реакции.

285. Используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, определите возможность окисления оксида марганца (IV) хлоратом калия в щелочном растворе.

286. Установите возможность окисления сероводорода азотистой кислотой, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

287. Можно ли получить иод взаимодействием оксида марганца (IV) с иодидом калия в сернокислотном растворе при стандартных условиях? Рассчитайте ΔE^0 и ΔG^0 процесса.

288. Запишите продукты окислительно-восстановительной реакции



Вычислите ΔG^0 и $K_{\text{равн}}$ при стандартных условиях.

289. Возможно ли взаимодействие пероксида водорода с хлорноватистой кислотой при стандартных условиях? Рассчитайте ΔE^0 и ΔG^0 процесса.

290. Используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, определите, в какой среде – кислой или щелочной – возможно протекание реакции между KMnO_4 и пероксидом водорода.

291. Закончите уравнение окислительно-восстановительной реакции



Найдите ΔG^0 и $K_{\text{равн}}$ при стандартных условиях.

13. ЭЛЕКТРОЛИЗ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

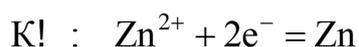
Электролизом называются окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах при пропускании постоянного электрического тока от внешнего источника через раствор или расплав электролита.

При электролизе работа электрического тока превращается в свободную энергию (энергию Гиббса) продуктов электролиза. Электролиз используется для получения энергоемких химических веществ, таких как H_2 , Cl_2 , металлы (Al, Zn, Ni, Cu, щелочные металлы), а также многих окислителей ($KMnO_4$, $H_2S_2O_8$, H_2O_2 , MnO_2).

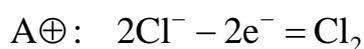
Суммарная окислительно-восстановительная реакция, протекающая при электролизе, самопроизвольно идти не может, т. е. энергия Гиббса такой реакции больше нуля. Самопроизвольно может проходить обратная реакция, которая может быть основой работы гальванического элемента. Поэтому любому процессу электролиза соответствует гальванический элемент, в котором протекает окислительно-восстановительная реакция, обратная к той, которая идет при электролизе. При электролизе на электродах протекают полуреакции, обратные к тем, которые проходят в соответствующем гальваническом элементе.

Катодом в электролитической ячейке так же, как и в гальваническом элементе, будет электрод, на котором протекает полуреакция *восстановления*, а *анодом* – электрод, на котором проходит полуреакция *окисления*. Однако знаки электрических потенциалов электродов поменяются в сравнении с гальваническим элементом: катод будет иметь отрицательный потенциал, т. е. «-», а анод – положительный, т. е. «+». Электроды, используемые в электролитической ячейке, могут быть нерастворимыми или растворимыми. Нерастворимые электроды не участвуют в электродных процессах, и к ним относят благородные металлы, графит, оксидные электроды. Растворимыми в процессе электролиза могут быть электроды из активных металлов, используемые в качестве анодов.

При электролизе расплавов солей на катоде будет идти восстановление катионов металла

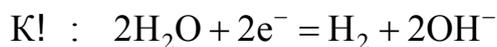


а на аноде – окисление анионов кислотного остатка. На аноде легко окисляются простые *бескислородные* анионы: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , например

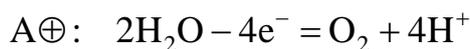


Окисление кислородсодержащих ионов протекает сложно, и мы их рассматривать не будем.

При электролизе водных растворов солей на катоде может идти восстановление катионов металла или/и молекул воды. Молекулы воды восстанавливаются на катоде до водорода:



На аноде также может проходить окисление анионов кислотного остатка или/и молекул воды. Молекулы воды окисляются на аноде до кислорода:



В общем случае из нескольких возможных полуреакций на катоде будет протекать та, электродный потенциал которой больше. Практически при электролизе водных растворов солей следует руководствоваться следующими *правилами* для определения протекающего на *катоде* процесса *восстановления*:

1) если металл, образующий соль, стоит в ряду напряжений до Al включительно, то восстанавливаются молекулы воды и выделяется водород;

2) если металл, образующий соль, стоит в ряду напряжений после Al, но до водорода, то восстанавливаются и катионы металла, и молекулы воды;

3) если металл, образующий соль, стоит в ряду напряжений после водорода, то восстанавливаются катионы металла.

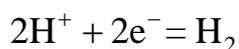
Металлы в электрохимическом ряду напряжений располагаются в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов полуреакций:



Ряд начинается с активных металлов (первым стоит Li) и заканчивается неактивными (благородными металлами, Pt, Au). Электрохимический ряд напряжений металлов для некоторых металлов представлен ниже:



При электролизе растворов кислот на катоде восстанавливаются катионы водорода до молекулярного водорода:

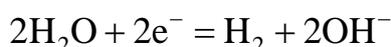


В общем случае из нескольких возможных полуреакций на аноде будет протекать та, электродный потенциал которой меньше. Практически при электролизе водных растворов солей следует руководствоваться следующими *правилами* для определения протекающего на *аноде* процесса *окисления*:

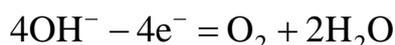
1) если анод растворимый, то окисляется металл, из которого состоит анод, до катионов металла;

2) если анод нерастворимый, а анион бескислородный (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , кроме F^-), то окисляется анион до соответствующего простого вещества (Cl_2 , Br_2 , I_2 , S);

3) если анод нерастворимый, а анион кислородсодержащий, то окисляются молекулы воды:



При электролизе растворов щелочей на аноде окисляются гидроксид-ионы до молекулярного кислорода:



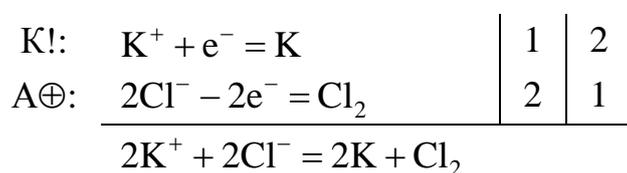
При составлении схемы электролиза следует записать уравнения полуреакций на катоде, на аноде и суммарное уравнение электролиза. В случае, если на катоде протекают оба процесса восстановления воды и катионов металла, суммарное уравнение электролиза не записывают.

Пример 1. Составьте схему электролиза расплава хлорида калия на графитовых электродах.

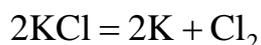
Решение. Графитовые электроды нерастворимы и не участвуют в электродных процессах. В расплаве хлорид калия распадается на ионы:



При электролизе расплава соли на катоде восстанавливаются катионы металла до свободного металла, а на аноде окисляются анионы бескислородных кислот. Составляем схему электролиза:



Суммарное уравнение электролиза в молекулярной форме имеет вид:



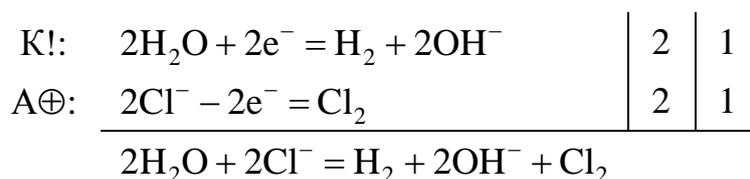
Пример 2. Составьте схему электролиза водного раствора:
а) хлорида натрия на графитовых электродах; б) сульфата цинка на нерастворимых электродах; в) сульфата меди на медных электродах.

Решение. При составлении схемы электролиза водных растворов солей будем руководствоваться приведенными выше правилами восстановления на катоде и окисления на аноде.

а) Хлорид натрия в растворе диссоциирует на ионы:



На катоде будут восстанавливаться молекулы воды, так как Na стоит в ряду напряжений до Al. На нерастворимом аноде будет окисляться бескислородный анион Cl^- :



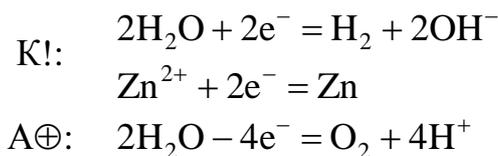
В молекулярном виде:



б) Сульфат цинка диссоциирует на ионы в растворе:



На катоде будут восстанавливаться молекулы воды и катионы цинка, поскольку Zn стоит в ряду напряжений между Al и H_2 . На нерастворимом аноде будут окисляться молекулы воды, так как анион SO_4^{2-} кислородсодержащий:

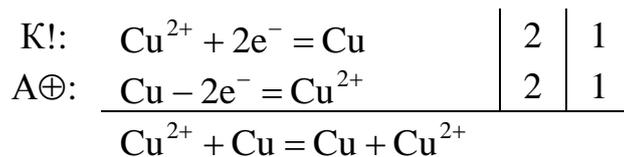


Поскольку на катоде идет два процесса, суммарное уравнение электролиза не составляется.

в) Сульфат меди диссоциирует в растворе на ионы:



На катоде будут восстанавливаться катионы меди, так как Cu стоит в ряду напряжений после H_2 . На растворимом медном аноде будет идти окисление металла анода, т. е. меди до катионов меди:



В данном случае при электролизе в системе никаких новых продуктов не образуется. Процесс электролиза сводится к растворению меди на аноде и осаждению ее на катоде. Этот процесс называется **электролитическим рафинированием** и используется для получения чистых металлов.

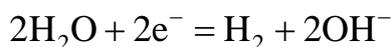
Минимальное напряжение, которое необходимо приложить от внешнего источника тока для протекания процесса электролиза называется **напряжением разложения**. Его можно рассчитать как разность электродных потенциалов с учетом перенапряжений:

$$E_{\text{разл}} = E_{\text{а}} - E_{\text{к}} + \eta_{\text{а}} + \eta_{\text{к}}, \quad (13.1)$$

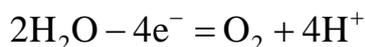
где $E_{\text{разл}}$ – напряжение разложения, В; $E_{\text{а}}$, $E_{\text{к}}$ – электродные потенциалы полуреакций, протекающих на аноде и катоде соответственно, В; $\eta_{\text{а}}$, $\eta_{\text{к}}$ – перенапряжения анодной и катодной полуреакций соответственно, В.

Перенапряжение – разность потенциала электрода под током и в отсутствие тока. Оно зависит от природы веществ, участвующих в полуреакции, материала электрода, состава раствора или расплава, силы тока, температуры и многих других факторов.

Самые большие значения перенапряжения наблюдаются в случае образования на электродах водорода и кислорода. При этом величина перенапряжения в наибольшей степени зависит от материала электрода. В табл. 6 приложения приведены приближенные значения перенапряжений выделения водорода и кислорода в зависимости от материала электрода. При этом выделение водорода в нейтральной и щелочной среде идет в соответствии с полуреакцией



а выделение кислорода в нейтральной и кислой среде – согласно полуреакции

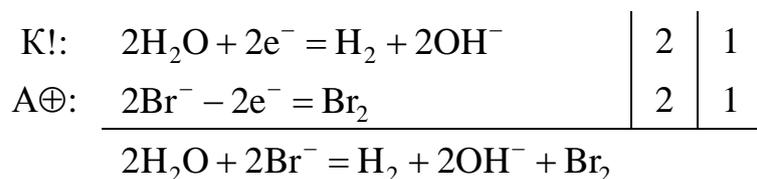


Пример 3. Составьте схему электролиза водного раствора бромида цезия и вычислите его напряжение разложения на золотом электроде при стандартных условиях.

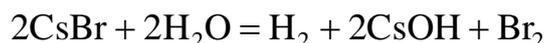
Решение. Бромид цезия в растворе диссоциирует на ионы:



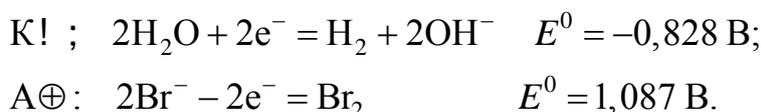
На катоде будут восстанавливаться молекулы воды, так как Cs стоит в ряду напряжений до Al. На нерастворимом аноде будет окисляться бескислородный анион Br^- :



В молекулярном виде:



Выписываем значения стандартных электродных потенциалов полуреакций, протекающих на катоде и аноде (см. табл. 4 приложения):



В стандартных условиях электродные потенциалы равны стандартным:

$$E_a = 1,087 \text{ В}; \quad E_k = -0,828 \text{ В}.$$

На катоде выделяется водород, его перенапряжение берем из табл. 6 приложения для материала электрода Au:

$$\eta_k = 0,06 \text{ В}.$$

На аноде выделяется бром, его перенапряжением пренебрегаем:

$$\eta_a = 0 \text{ В}.$$

Тогда напряжение разложения будет равно:

$$E_{\text{разл}} = 1,087 - (-0,828) + 0 + 0,06 = 1,975 \text{ В}.$$

Количественные закономерности электролиза определяются **законами Фарадея**, которым можно дать следующую общую формулировку: массы (объемы для газов) исходных веществ и продуктов окислительно-восстановительной реакции, протекающей при электролизе, прямо пропорциональны количеству электричества, пропущенного через раствор или расплав электролита, и молярным массам эквивалентов (молярным объемам эквивалентов для газов) соответствующих веществ. Закон Фарадея выражается следующим уравнением:

$$m(\text{A}) = \frac{M\left(\frac{1}{z}\text{A}\right) \cdot I \cdot t}{F} = \frac{M(\text{A}) \cdot I \cdot t}{z \cdot F}, \quad (13.2)$$

где $m(A)$ – масса вещества A , г; $M\left(\frac{1}{z}A\right)$ – молярная масса эквивалента вещества A , г/моль; I – сила тока, А; t – время электролиза, с; F – постоянная Фарадея, равная 96 484 Кл/моль; $M(A)$ – молярная масса вещества A , г/моль; z – число эквивалентности.

Число эквивалентности z в окислительно-восстановительной реакции определяется числом электронов, эквивалентных одной молекуле вещества. Произведение силы тока на время электролиза представляет собой количество пропущенного электричества.

В случае газообразного вещества A закон Фарадея можно также выразить следующим уравнением:

$$V(A) = \frac{V_m\left(\frac{1}{z}A\right) \cdot I \cdot t}{F} = \frac{V_m \cdot I \cdot t}{z \cdot F}, \quad (13.3)$$

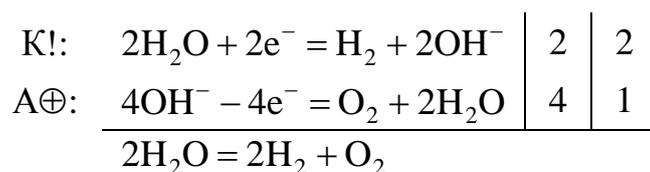
где $V(A)$ – объем вещества A , л; $V_m\left(\frac{1}{z}A\right)$ – молярный объем эквивалента вещества A , л/моль; V_m – молярный объем газа, равный 22,4 л/моль при н. у.

Пример 4. Определите объем (н. у.) выделившегося на нерастворимом аноде кислорода при электролизе раствора гидроксида натрия, если через раствор пропускали ток силой 300 мА в течение 1 ч.

Решение. Составляем схему электролиза (чтобы найти z):



На катоде восстанавливается вода (Na стоит до Al), на аноде окисляются гидроксид-ионы:



Электролиз сводится к разложению воды.

Объем выделившегося кислорода находим по формуле (13.3).

Переводим время из часов в секунды: $t = 1 \cdot 60 \cdot 60 = 3600$ с.

Силу тока представляем в амперах: $I = 0,3$ А.

Число эквивалентности z можно определить по уравнению окисления воды на аноде (см. выше): на получение одной молекулы кислорода приходится 4 электрона, значит, $z = 4$.

Вычисляем объем выделившегося кислорода:

$$V(\text{O}_2) = \frac{V_m \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{22,4 \cdot 0,3 \cdot 3600}{4 \cdot 96\,484} = 0,063 \text{ л.}$$

Коррозия металлов – это самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате химического и электрохимического взаимодействия с окружающей средой.

Химическая коррозия обуславливается взаимодействием металлов с сухими газами (O_2 , SO_2 , H_2S и т. д.) и жидкими неэлектролитами (смазочные масла, нефть, керосин).

Электрохимическая коррозия происходит при контакте металлов с электролитами под воздействием возникающих гальванических пар.

Рассмотрим отдельные случаи возникновения электрохимической коррозии.

Пример 5. Как протекает коррозия оцинкованного и никелированного железа во влажном воздухе (нейтральная среда) и в соляной кислоте, если покрытие нарушено?

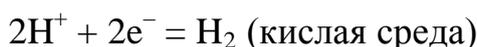
Решение. Исходя из положения металлов в ряду стандартных электродных потенциалов, находим, что цинк более активный металл ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$), чем железо ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$), и в образующейся коррозионной гальванической паре цинк будет анодом, а железо – катодом. Цинковый анод растворяется.

Анодный процесс:



Электроны с цинка переходят на железо, и на границе железо – электролит происходит восстановление окислителя.

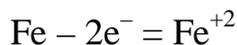
Катодный процесс:



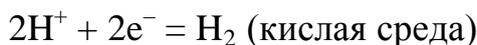
Продуктом коррозии в кислой среде является соль ZnCl_2 , в нейтральной среде – гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Таким образом, цинковое (анодное) покрытие защищает железо от коррозии.

В паре Fe – Ni более активным металлом является железо ($E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$), оно выступает в роли анода и подвергается разрушению.

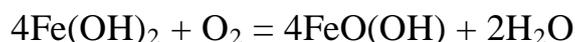
Анодный процесс:



Катодный процесс:



Продуктом коррозии в кислой среде является соль FeCl_2 , а в нейтральной – $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который в присутствии кислорода в электролите окисляется:



При этом образуются рыхлые слои бурой ржавчины.

Покрyтия железа менее активными металлами (катодные покpытия) эффективны до тех пор, пока не нарушены.

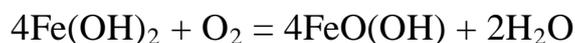
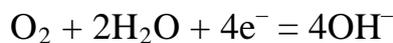
Пример 6. Почему химически чистые металлы более устойчивы к коррозии, чем сплавы металлов? Чем вызывается коррозия чугуна?

Решение. Данное явление объясняется неоднородностью состава чугуна. Чугун – это сплав железа с углеродом, он содержит зерна цементита Fe_3C . Между свободным металлом и его соединением возникает гальваническая пара. Анодом в этом случае является металл, а катодом – зерна цементита, так как в нем часть электронов проводимости израсходована на образование химической связи. При наличии влаги железо (анод) начинает переходить в ионы Fe^{2+} , которые дают с ионами OH^- , образовавшимися на зернах цементита (катод), гидроксид железа (II), окисляющийся кислородом до ржавчины.

Анодный процесс:



Катодный процесс:



Контрольные задания

292. Составьте схемы электролиза водных растворов серной кислоты, хлорида меди и нитрата бария с платиновыми электродами.

293. Составьте схемы электролиза водного раствора и расплава хлорида цинка с нерастворимыми электродами и схему электролиза водного раствора с цинковым анодом.

294. Составьте схемы электролиза водных растворов хлорида никеля (II) с графитовым и никелевым анодами и схему электролиза расплава данной соли.

295. Составьте схемы электролиза водных растворов нитрата кальция, нитрата серебра и нитрата свинца (II) с нерастворимыми анодами.

296. Составьте схемы электролиза водного раствора сульфата цинка с платиновым и цинковым анодами.

297. При электролизе водных растворов каких солей на катоде выделяется водород: нитрат висмута (III), хлорид олова (II), карбонат калия? Ответ мотивируйте, составив схемы электролиза указанных солей с нерастворимым анодом.

298. При электролизе водных растворов каких веществ на аноде выделяется хлор: хлорид меди с платиновым анодом, хлорид меди с медным анодом, соляная кислота с медным анодом? Ответ мотивируйте, составив схемы электролиза указанных веществ.

299. При электролизе водных растворов каких солей на графитовом аноде выделяется кислород: нитрат бария, бромид бария, сульфид бария? Ответ мотивируйте, составив схемы электролиза указанных солей.

300. В водных растворах каких солей в результате электролиза произойдет уменьшение массы растворенной соли в электролите: сульфат калия с платиновым анодом, хлорид меди с медным анодом, хлорид меди с платиновым анодом? Ответ мотивируйте, составив схемы электролиза указанных веществ.

301. Составьте схемы электролиза водных растворов соляной кислоты и серной кислоты с графитовым и медным анодами. В каких случаях на аноде выделяется газ?

302. Составьте схему электролиза водного раствора нитрата серебра и вычислите его напряжение разложения на гладких платиновых электродах при стандартных условиях.

303. Составьте схему электролиза водного раствора гидроксида калия и рассчитайте его напряжение разложения на никеле при стандартных условиях (никелевый анод в щелочной среде считать нерастворимым).

304. Составьте схему электролиза водного раствора хлорида натрия и определите его напряжение разложения на серебряном электроде при стандартных условиях.

305. Составьте схему электролиза водного раствора сульфата меди и найдите его напряжение разложения на черненой платине при стандартных условиях.

306. Составьте схему электролиза водного раствора хлорида меди и вычислите его напряжение разложения на гладкой платине при стандартных условиях.

307. Составьте схему электролиза водного раствора хлорида никеля (II) и рассчитайте его напряжение разложения на черненой платине при стандартных условиях (принять, что на катоде выделяется никель).

308. Сколько граммов меди выделится на катоде при электролизе раствора сульфата меди в течение 40 мин при силе тока 1,2 А?

309. Насыщенный при 20°C раствор медного купороса содержит 27% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Плотность раствора равна 1,2 г/см³. Сколько времени потребуется для того, чтобы осадить всю медь из 1 л раствора на катод при силе тока 1 А?

310. При электролизе 10%-ного раствора серной кислоты с нерастворимыми анодами ток силой 6,7 А пропущен через раствор массой 1 кг в течение суток. На сколько изменилась массовая доля серной кислоты в растворе?

311. При электролизе водного раствора хлорида меди на аноде выделилось 4,48 л хлора (н. у.). Найдите массу выделившейся на катоде меди.

312. При электролизе водного раствора сульфата меди с нерастворимым анодом масса катода увеличилась на 0,124 г. Какой объем кислорода (н. у.) образовался на аноде?

313. При прохождении через раствор соли трехвалентного металла тока силой 0,5 А в течение 30 мин на катоде выделилось 0,650 г металла. Вычислите атомную массу металла.

314. Сколько времени потребуется для полного разложения 1 моля воды (электролиз водного раствора гидроксида натрия с нерастворимым анодом) током силой 2 А?

315. При электролизе 20%-ного раствора гидроксида натрия с нерастворимым анодом ток силой 2 А пропущен через 1 л раствора в течение суток. На сколько изменилась массовая доля гидроксида натрия в растворе? Плотность раствора принять постоянной в процессе электролиза и равной 1,22 г/мл.

316. За 10 мин из раствора хлорида платины при действии тока силой 5 А выделилось на катоде 1,517 г платины. Определите молярную массу эквивалента платины и составьте формулу хлорида платины.

317. Какое количество электричества необходимо для получения 1 т гидроксида натрия электролизом водного раствора хлорида натрия с нерастворимым анодом?

318. Назовите несколько металлов, которые могут служить для анодного и катодного покрытия железа. Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого никелем, во влажном воздухе.

319. Медь покрыта оловом. Какое это покрытие – анодное или катодное? Составьте электронные уравнения процесса коррозии в кислой и нейтральной среде.

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

321. Какие из антикоррозионных покрытий для железа являются катодными: Cr, Ni, Sn, Zn? Какой из металлов будет окисляться, если металлы попадут в кислую среду?

322. Почему химически чистое железо более устойчиво к коррозии, чем техническое железо? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов атмосферной коррозии технического железа.

323. Какие из антикоррозионных покрытий для меди являются анодными: Ag, Cr, Ni, Au? Какой из металлов будет окисляться, если покрытие будет нарушено?

324. Цинк находится в контакте с медью во влажном воздухе. Какой из металлов будет окисляться при коррозии? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов. Каковы продукты коррозии?

325. Как протекает процесс коррозии железа, покрытого оловом, во влажном воздухе и в соляной кислоте? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов. Каковы продукты коррозии?

326. Какие металлы целесообразнее выбрать для протекторной защиты железного изделия от коррозии? Составьте электронные уравнения процессов атмосферной коррозии образовавшейся пары металлов.

327. В раствор серной кислоты поместили две железные пластинки, одна из которых покрыта оловом, а другая – медью. Какая пластинка интенсивнее подвергается коррозии? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов.

328. Железные изделия часто хромируют. Какой из металлов будет подвергаться коррозии в случае разрушения поверхности покрытия? Составьте электронные уравнения атмосферной коррозии железа, покрытого хромом.

329. Олово спаяно с серебром. Какой из металлов будет окисляться при коррозии, если эта пара попадет в кислую среду? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов.

330. Приведите примеры металлов, которые можно использовать для протекторной защиты свинцовой оболочки кабеля в кислой среде. Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов.

331. Никель находится в контакте с золотом во влажном воздухе. Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов атмосферной коррозии этой пары металлов.

332. Хром находится в контакте с медью. Какой из металлов будет окисляться при коррозии, если эта пара металлов попадет в кислую среду (HCl)? Составьте электронные уравнения процесса коррозии. Каковы продукты коррозии?

333. Как протекает процесс коррозии железа, покрытого кадмием, во влажном воздухе и в соляной кислоте? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов.

334. Две железные пластинки, одна из которых частично покрыта медью, находятся во влажном воздухе. Какая из пластинок быстрее подвергается коррозии? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов.

335. Медь покрыта алюминием. Какой из металлов будет корродировать в случае разрушения поверхности покрытия? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов во влажном воздухе.

336. Алюминий находится в контакте с никелем. Какой из металлов будет подвергаться коррозии, если они попадут в кислую среду? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов.

337. Как происходит атмосферная коррозия хрома, спаянного со свинцом? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов.

14. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные соединения представляют собой соединения высшего порядка, которые состоят из атома элемента в определенном валентном состоянии, связанного с несколькими молекулами или ионами, и способны к существованию в твердой, жидкой, газовой фазах.

Комплексное соединение состоит из центрального атома (иона) – *комплексообразователя*, связанного с ионами или нейтральными молекулами, которые называются *лигандами*. Суммарное число лигандов, связанных с центральным атомом, характеризуется **координационным числом** (КЧ). Наиболее распространенные значения КЧ – 2, 4, 6.

Комплексообразователь и лиганды образуют **внутреннюю сферу** комплексного соединения, которую в формулах заключают в квадратные скобки. Ионы, компенсирующие заряд внутренней сферы, составляют внешнюю **координационную сферу**.

Например, в хлориде тетраамминцинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ имеется комплексный ион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, а внешняя координационная сфера представлена хлорид-ионом; катион Zn^{2+} – комплексообразователь, молекулы NH_3 – лиганды, координационное число – 4. Поскольку заряд внутренней координационной сферы >0 , комплексная частица представляет собой **комплексный катион**.

Гексафтороалюминат натрия $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ имеет комплексный ион $[\text{AlF}_6]^{3-}$, катион Al^{3+} – комплексообразователь, внешняя координационная сфера представлена катионом калия, ионы F^- – лиганды, координационное число – 6. Поскольку заряд внутренней координационной сферы <0 , то комплексная частица представляет собой **комплексный анион**.

Пентакарбонил железа $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – **нейтральное комплексное соединение**, внешней сферы не имеет.

Номенклатура комплексных соединений. В комплексном ионе вначале перечисляют лиганды, а затем называют комплексообразователь. Если в состав комплексного соединения входят различные лиганды, вначале называют нейтральные молекулы, а затем – ионы с добавлением окончания «-о».

Число лигандов указывают числовой приставкой: «ди-» (2), «три-» (3), «тетра-» (4), «пента-» (5), «гекса-» (6).

Для катионных и нейтральных комплексов используют обычное название металла с указанием степени окисления. Например:

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ – сульфат **гексааквакобальта** (II);

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – **диамминдихлороникель** (II).

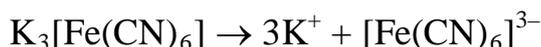
Нейтральные молекулы	Ионы	
аква- (H ₂ O)	циано- (CN ⁻)	гидроксо- (OH ⁻)
аммин- (NH ₃)	фторо- (F ⁻)	нитрито- (NO ₂ ⁻)
карбонил- (CO)	хлоро- (Cl ⁻)	родано- (NCS ⁻)
нитрозил- (NO)	иодо- (I ⁻)	тиосульфато- (S ₂ O ₃ ²⁻)

Для анионных комплексов к латинскому названию металла добавляют суффикс «-ат»: аргентат (серебро), аурат (золото), купрат (медь), феррат (железо), плюмбат (свинец), станнат (олово), меркурат (ртуть). Например:

K₃[Fe(CN)₆] – гексацианоферрат (III) калия;

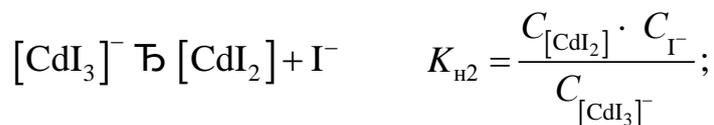
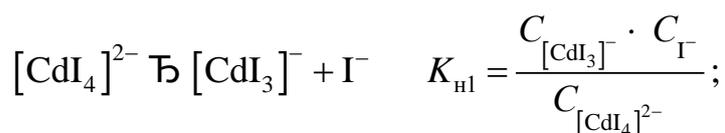
Na₃[Ag(S₂O₃)₂] – дитиосульфатоаргентат натрия.

Комплексные соединения, в состав которых входят комплексные ионы, называются *комплексными электролитами*. Диссоциация на ионы внешней координационной сферы и комплексные ионы (*первичная диссоциация*) идет практически полностью:

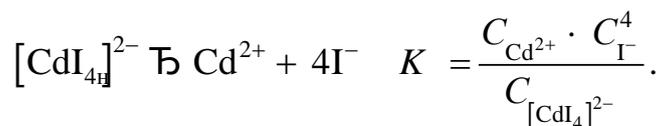


Диссоциация комплексного иона (*вторичная диссоциация*) протекает всегда в незначительной степени. Вторичная диссоциация комплексных соединений проходит ступенчато, процессы диссоциации равновесны, подчиняются закону действующих масс и количественно характеризуются константами диссоциации, которые называют константами нестойкости.

Например, для комплексного иона [CdI₄]²⁻ ступенчатую диссоциацию можно представить следующим образом:



Суммарное уравнение вторичной диссоциации выглядит следующим образом:



Произведение ступенчатых констант нестойкости равно общей константе нестойкости: $K_{\text{н}} = K_{\text{н1}} \cdot K_{\text{н2}} \cdot K_{\text{н3}} \cdot K_{\text{н4}} \cdot \dots \cdot K_{\text{нn}}$.

Константы нестойкости, как и любые константы химического равновесия, зависят от природы комплексного иона и от температуры.

Константа нестойкости связана с изменением энергии Гиббса соотношением

$$\Delta G_T^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{\text{н}}$$

Пример 1. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,2 М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем избыток KCN , равный 0,01 моль/л. $K_{\text{н}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 1 \cdot 10^{-21}$.

Решение. Первичная диссоциация комплексного соединения протекает практически полностью:



Суммарный процесс диссоциации комплексного иона идет по следующей схеме:



В результате диссоциации $\text{KCN} \rightarrow \text{K}^+ + \text{CN}^-$ в растворе присутствует избыток ионов CN^- . Вследствие этого равновесие диссоциации комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ сильно смещается влево. Поэтому собственной концентрацией цианид-ионов, полученных при диссоциации комплексного иона, можно пренебречь и считать, что C_{CN^-} в равновесной системе равна 0,01 моль/л.

Пренебрегая той долей комплексного иона, которая подверглась диссоциации, приравниваем концентрацию недиссоциированной части к общей концентрации комплексного иона:

$$C_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = C_{\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]} \cdot \alpha \cdot n = 0,2 \cdot 1 \cdot 1 = 0,2 \text{ моль/л.}$$

Зная значение константы нестойкости, концентрацию комплексного иона и ионов CN^- , определяем концентрацию ионов серебра:

$$K_{\text{H}} = \frac{C_{\text{Ag}^+} \cdot (0,01)^2}{0,2} = 1 \cdot 10^{-21};$$

$$C_{\text{Ag}^+} = \frac{1 \cdot 10^{-21} \cdot 0,2}{(0,01)^2} = 2 \cdot 10^{-18} \text{ моль/л.}$$

Пример 2. Выпадет ли осадок ZnCO_3 , если к 1 л 0,04 М раствора $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, содержащего в избытке 0,2 моля аммиака, прибавить равный объем 0,6 М раствора Na_2CO_3 ? $K_{\text{H}}([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 3,2 \cdot 10^{-10}$; $\text{ПР}(\text{ZnCO}_3) = 1,46 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Осадок малорастворимого электролита образуется в том случае, если произведение концентраций образующих осадок ионов Zn^{2+} и CO_3^{2-} (ПС) больше произведения растворимости карбоната цинка (ПР).

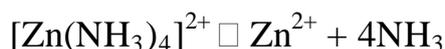
Для нахождения величины ПС определяем концентрацию ионов Zn^{2+} и CO_3^{2-} . При сливании равных объемов растворов концентрация каждого из растворенных веществ уменьшается в 2 раза и становится равной:

$$C_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4} = \frac{0,04}{2} = 0,02 \text{ моль/л;}$$

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{0,2}{2} = 0,1 \text{ моль/л;}$$

$$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,6}{2} = 0,3 \text{ моль/л.}$$

Концентрацию ионов цинка находим из равновесия:



Поскольку концентрация NH_3 , образующегося в результате диссоциации комплексного иона, значительно меньше концентрации введенного избытка, можно считать, что C_{NH_3} в равновесной системе равна 0,1 моль/л. Рассчитываем концентрацию комплексного иона:

$$C_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = C_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4} \cdot \alpha \cdot n = 0,02 \cdot 1 \cdot 1 = 0,02 \text{ моль/л;}$$

$$K_{\text{H}} = \frac{C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot C_{\text{NH}_3}^4}{C_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}} = \frac{C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot (0,1)^4}{0,02} = 3,2 \cdot 10^{-10};$$

$$C_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{3,2 \cdot 10^{-10} \cdot 0,02}{(0,1)^4} = 6,4 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Концентрация CO_3^{2-} в 0,3 М растворе Na_2CO_3 составляет 0,3 моль/л. Тогда

$$PC(\text{ZnCO}_3) = C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}} = 6,4 \cdot 10^{-8} \cdot 3 \cdot 10^{-1} = 1,92 \cdot 10^{-8}.$$

Поскольку $PC(\text{ZnCO}_3) > PP(\text{ZnCO}_3)$, то осадок ZnCO_3 образуется.

Контрольные задания

338. Назовите комплексные соединения, укажите заряд комплексообразователя, координационное число. Напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации, выражения для констант нестойкости: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$; $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$; $\text{Li}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

339. Назовите комплексные соединения, укажите заряд комплексообразователя, координационное число. Приведите уравнения первичной и вторичной диссоциации, выражения для констант нестойкости: $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$; $\text{K}_2[\text{PtI}_4]$; $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$; $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$; $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$.

340. Назовите комплексные соединения, укажите заряд комплексообразователя, координационное число. Напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации, выражения для констант нестойкости: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; $\text{Li}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$; $\text{K}_2[\text{Be}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

341. Определите величину ΔG_{298}^0 процесса диссоциации комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Приведите уравнение диссоциации этого иона и выражение для константы нестойкости.

342. Напишите уравнение диссоциации комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и выражение для константы нестойкости. Вычислите ΔG_{298}^0 процесса диссоциации.

343. Объясните механизм образования связи в комплексном ионе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ с позиций метода валентных связей (ВС). Какую геометрическую конфигурацию имеет этот ион?

344. Приведите уравнения первичной и вторичной диссоциации, выражения для констант нестойкости. Назовите комплексные соединения, укажите заряд комплексообразователя, координационное число: $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$; $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$; $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$.

345. Напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации, выражения для констант нестойкости. Назовите комплексные соединения, укажите заряд комплексообразователя, координационное число: $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$; $\text{Na}_2[\text{HgI}_4]$; $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$.

346. Приведите уравнения первичной и вторичной диссоциации, выражения для констант нестойкости. Назовите комплексные соединения, укажите заряд комплексообразователя, координационное число: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$; $\text{K}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$; $\text{Li}_3[\text{BiI}_6]$; $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$.

347. Составьте уравнения образования комплексных соединений в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Назовите эти комплексные соединения:



348. Составьте уравнения образования комплексных соединений в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Назовите эти комплексные соединения:



349. Напишите формулы следующих комплексных соединений: нитрат тетраамминцинка, гексацианокобальтат (III) калия, бромид триакватрихлороплатины (IV). Составьте уравнения первичной и вторичной диссоциации, напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов.

350. Объясните, почему при добавлении раствора хлорида натрия к раствору $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ выпадает осадок хлорида серебра, а при добавлении этого же раствора к раствору $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ осадок не образуется?

351. Какой объем 20%-ного раствора аммиака ($\rho_{\text{р-ра}} = 0,92 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для растворения 2 молей иодида серебра? Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакций.

352. Вычислите концентрацию ионов Hg^{2+} в 0,02 М растворе $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, содержащем в избытке 0,5 моль/л KI.

353. Рассчитайте концентрацию ионов Fe^{2+} в 0,1 М растворе $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, содержащем в избытке 1 моль/л KCN в 1 л раствора.

354. Произойдет ли осаждение сульфида серебра при добавлении к 1 М раствору $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащему 0,2 моль/л KCN, равного объема 0,01 М раствора Na_2S ?

355. Разрушится ли комплексный ион, если к 0,1 М раствору $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, содержащему 0,4 моль/л NH_3 , прибавить равный объем 1 М KOH?

356. Выпадет ли осадок AgI, если к 1 л 0,1 М раствора $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{CN})_3]$, содержащему 0,6 моля KCN, добавить 10^{-2} моль KI?

15. СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Элементы VII группы

357. Составьте электронную формулу атома брома для основного и возбужденного состояний. Какие степени окисления характерны для брома?

358. Как объяснить, что фтор имеет только одну степень окисления, а хлор, бром, иод несколько?

359. Опишите строение молекулы F_2 с позиций методов ВС и МО.

360. Как изменяется температура кипения в ряду $HF - HI$? Почему HF имеет самую высокую температуру кипения?

361. Как изменяется полярность связи и восстановительные свойства в ряду галогенводородов?

362. Напишите реакции взаимодействия кристаллических $NaCl$, $NaBr$, NaI с концентрированной серной кислотой. Объясните различный характер взаимодействия исходных веществ.

363. Как изменяется сила кислоты в ряду $HF - HI$?

364. Расскажите, как изменяются кислотные и окислительные свойства в ряду кислородсодержащих кислот хлора.

365. Как получают фтор и хлор в промышленности?

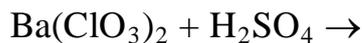
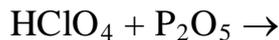
366. Можно ли получить оксиды хлора взаимодействием простых веществ? На примере получения оксида хлора (VII) подтвердите ответ расчетом стандартной энергии Гиббса реакции.

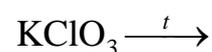
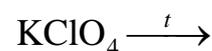
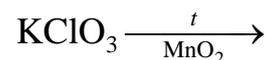
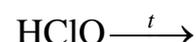
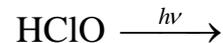
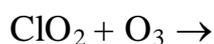
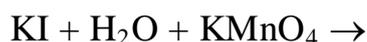
367. Составьте схемы электролиза раствора и расплава: фторида калия, хлорида натрия.

368. Приведите способы получения хлора в лаборатории.

369. Как классифицируются галогениды? Как протекает гидролиз галогенидов различной природы? Приведите примеры.

370. Закончите уравнения реакций, для окислительно-восстановительных реакций составьте уравнения полуреакций:





371. Какой объем хлора (н. у.) выделится при взаимодействии избытка соляной кислоты с 200 г MnO_2 ?

372. Вычислите pH 0,1 М раствора хлорноватистой кислоты. Как изменится pH при добавлении в 1 л этого раствора 0,2 моля гипохлорита натрия?

373. Какой объем соляной кислоты с массовой долей 36% ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,18 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 200 мл 2 н. раствора HCl ?

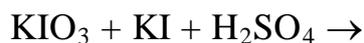
374. В 500 мл воды растворили 44,8 л хлороводорода (н. у.). Определите массовую долю (%) HCl в полученном растворе.

375. Вычислите растворимость PbI_2 в молях на литр (моль/л) и граммах на литр (г/л). В каком объеме насыщенного раствора содержится 2 г PbI_2 ?

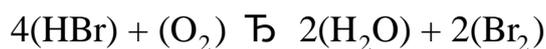
376. Определите значение константы, степени и pH гидролиза 0,3 н. раствора хлорида алюминия. Учтите I степень гидролиза.

377. Рассчитайте значение электродного потенциала серебряного электрода в насыщенном растворе хлорида серебра.

378. Используя значения окислительно-восстановительных потенциалов, вычислите значения ΔG_{298}^0 и $K_{\text{равн}}$:



379. Исходные концентрации HBr и O_2 составили 0,8 и 0,5 моль/л соответственно. Найдите константу равновесия процесса



если в реакцию вступило 80% исходного количества бромоводорода.

Элементы VI группы

380. Составьте электронную формулу атома кислорода. Укажите, какие степени окисления проявляет кислород. Приведите пример соответствующих соединений.

381. Составьте электронную формулу атома теллура для основного и возбужденного состояний. Какие степени окисления характерны для теллура?

382. Опишите строение молекулы O_2 с позиций методов ВС и МО. Чем объясняется парамагнетизм кислорода?

383. Как изменяются порядок связи, энергия диссоциации и длина связи в ряду $\text{O}_2^+ \text{ — } \text{O}_2^0 \text{ — } \text{O}_2^- \text{ — } \text{O}_2^{2-}$? Изобразите энергетические диаграммы молекулярных орбиталей указанных частиц.

384. Приведите аллотропные модификации кислорода. Опишите строение молекулы озона с позиций метода ВС. Какова роль озонового слоя в природе?

385. Как метод ВС объясняет строение молекулы воды. Как изменяется температура кипения в ряду $\text{H}_2\text{O} \text{ — } \text{H}_2\text{Te}$? Чем объясняется аномалия свойств воды?

386. Как классифицируют оксиды? На примере оксидов элементов III периода периодической системы покажите изменение характера оксидов. Приведите соответствующие уравнения реакций.

387. Расскажите, как получают кислород в лаборатории и промышленности. Составьте уравнения термического разложения бертолетовой соли, калийной селитры.

388. Как изменяются восстановительные и кислотные свойства в ряду $\text{H}_2\text{O} \text{ — } \text{H}_2\text{Te}$?

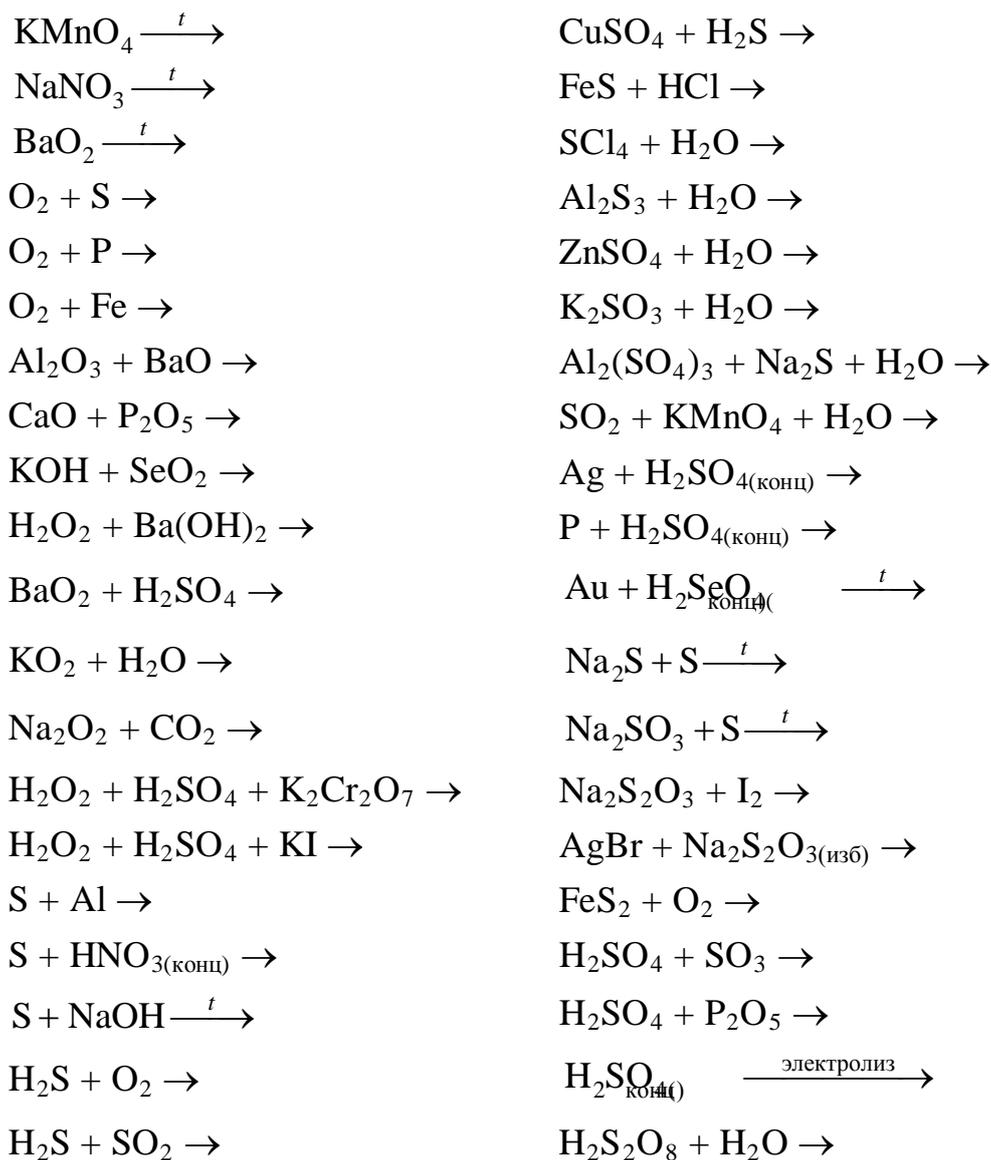
389. Объясните строение молекул SO_2 и SO_3 с позиций метода ВС.

390. Напишите реакции, лежащие в основе способов получения серной кислоты.

391. В чем проявляются отличия окислительных свойств разбавленной и концентрированной серной кислоты? Приведите уравнения реакций взаимодействия магния с разбавленной и концентрированной серной кислотой.

392. Каков состав олеума? Каково строение полисерных кислот?

393. Закончите уравнения реакций, для окислительно-восстановительных реакций составьте уравнения полуреакций:

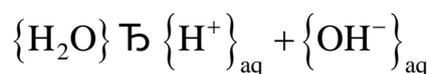


394. Вычислите давление термического разложения в системе

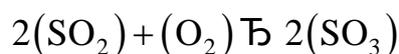


при 600 К. При какой температуре давление разложения составит 1 атм?

395. Рассчитайте константу диссоциации воды при 298 К:



396. При некоторой температуре равновесные концентрации в системе



составили $C_{\text{SO}_2} = 0,02$ моль/л, $C_{\text{O}_2} = 0,06$ моль/л, $C_{\text{SO}_3} = 0,4$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации SO_2 и O_2 .

397. Сколько миллилитров 98%-ной H_2SO_4 ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,84$ г/см³) необходимо для перевода в раствор 6,4 г меди? Какой объем газа (н. у.) выделится при этом?

398. Найдите pH 0,2%-ного раствора сероводородной кислоты ($\rho_{\text{р-ра}} \approx 1$ г/см³), учитывая I степень диссоциации.

399. Рассчитайте константу, степень и pH гидролиза 1%-ного раствора сульфита калия ($\rho_{\text{р-ра}} \approx 1$ г/см³).

400. Выпадет ли осадок при сливании 100 мл 0,2 н. раствора сульфида калия и 100 мл 0,01 н. раствора нитрата серебра?

401. Составьте схему электролиза раствора сульфата меди: а) с платиновым анодом; б) медным анодом. Вычислите потенциал разложения 1 М раствора сульфата меди на электродах из гладкой платины.

402. Используя табличные значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, определите, возможно ли окисление пероксида водорода хлорноватистой кислотой; иодоводорода сернистой кислотой.

Элементы V группы

403. Составьте электронные формулы атома азота и фосфора. Совпадают ли высшая степень окисления и валентность у азота и фосфора? Поясните ответ.

404. Опишите строение молекулы азота по методу ВС и МО. Чем объясняется устойчивость молекулы N_2 ?

405. Как получают азот в промышленности и лаборатории? Приведите соответствующие уравнения реакций.

406. Опишите строение молекулы аммиака и иона аммония с позиций метода ВС. Чем обусловлены донорные свойства аммиака?

407. Определите термодинамическую возможность синтеза аммиака из простых веществ. Почему синтез аммиака проводят при повышенном давлении?

408. Перечислите оксиды азота. Какие из них являются несолеобразующими? Напишите реакции, характеризующие природу солеобразующих оксидов.

409. Какой из оксидов азота можно получить из простых веществ? При каких условиях возможен этот процесс? Ответ подтвердите термодинамическим расчетом.

410. Приведите уравнения реакций, лежащих в основе получения азотной кислоты в промышленности. Почему концентрированный раствор азотной кислоты при хранении на свету приобретает бурый цвет?

411. Какие аллотропные модификации фосфора известны? Приведите структурную формулу молекулы белого фосфора. Чем объясняется неустойчивость молекулы P₄?

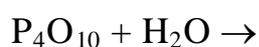
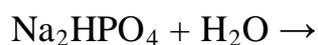
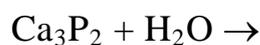
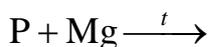
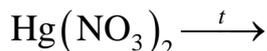
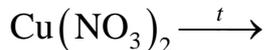
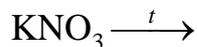
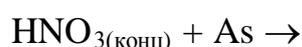
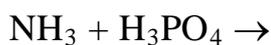
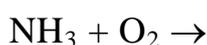
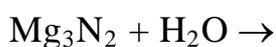
412. Напишите уравнения реакций получения фосфора. Какова роль оксида кремния в этом процессе?

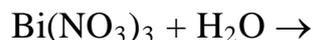
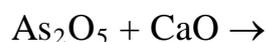
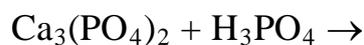
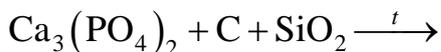
413. Составьте графические формулы ортофосфорной, фосфористой, фосфорноватистой кислот. Укажите валентность и степень окисления фосфора в этих соединениях. Какова основность указанных кислот?

414. Какую среду имеют разбавленные растворы фосфата, гидрофосфата и дигидрофосфата натрия?

415. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства в ряду гидроксидов элементов V группы со степенью окисления +3.

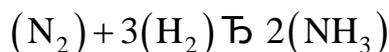
416. Закончите уравнения реакций, для окислительно-восстановительных реакций составьте уравнения полуреакций:





417. Определите концентрацию ионов серебра в 0,1 М растворе нитрата диамминсеребра, содержащем 1 моль/л избыточного аммиака.

418. Исходные концентрации азота и водорода в системе



равны 0,4 моль/л. Равновесная концентрация аммиака – 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия процесса.

419. Растворимость Ag_3PO_4 в воде при 20°C равна $6,5 \cdot 10^{-3}$ г/л. Рассчитайте величину произведения растворимости этой соли.

420. Определите pH 0,98%-ного раствора ортофосфорной кислоты ($\rho_{\text{р-ра}} = 1$ г/см³), учитывая I степень диссоциации.

421. Какова молярная концентрация раствора гидроксида аммония, pH которого равен 11?

422. Вычислите константу, степень и pH гидролиза 0,6 н. раствора фосфата калия.

423. Какой объем аммиака (н. у.) необходим для получения 1 т азотной кислоты при отсутствии потерь азота?

424. Используя табличные значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, определите, возможно ли окисление аммиака до азота перманганатом калия в сернокислой среде.

425. При какой температуре давление разложения нитрата калия:



составит 1 атм?

426. Рассчитайте, сколько граммов дихромата аммония необходимо разложить, чтобы получить 5,6 л азота (н. у.).

Элементы IV группы

427. Запишите электронные конфигурации атомов *p*-элементов IV группы. Какие степени окисления свойственны им? Охарактеризуйте изменение свойств элементов при переходе от углерода к свинцу.

428. Сравните свойства углерода и кремния, приведите основные различия химических свойств этих элементов.

429. Какие модификации характерны для углерода? Как связаны свойства алмаза и графита с их строением?

430. Объясните устойчивость молекулы оксида углерода (II), используя методы МО и ВС. Приведите уравнения реакций, характеризующих химические свойства СО.

431. Охарактеризуйте строение молекулы оксида углерода (IV) с позиций метода ВС. Приведите уравнения реакций, определяющих химические свойства СО₂.

432. Почему СО₂ – газ и имеет низкую температуру плавления, а диоксиды его аналогов – твердые вещества с высокими температурами плавления?

433. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов со степенью окисления +2 и +4 при переходе от углерода к свинцу?

434. Почему для углерода более характерно образование связей С – С, а для кремния – Si – О – Si?

435. Каков характер связи между атомом металла и молекулой СО в карбонилах металлов? Чем обусловлена способность молекулы СО входить в координационную сферу?

436. Как получают водородные соединения углерода? Какой тип гибридизации атомных орбиталей углерода реализуется в молекулах СН₄, С₂Н₄, С₂Н₂?

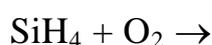
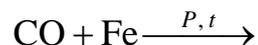
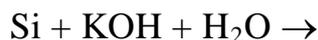
437. Какие соединения называются карбидами, силицидами? Какими свойствами они обладают?

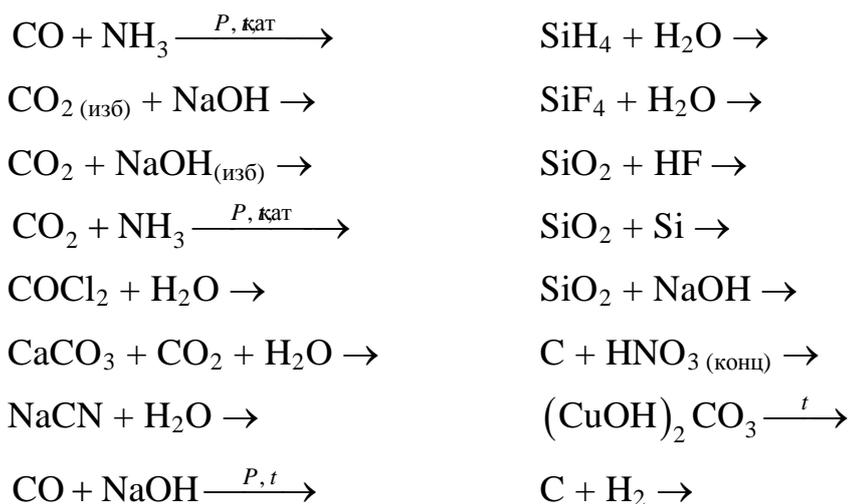
438. Объясните структуру кремниевых кислот. Каковы их свойства?

439. Как получают обычное стекло и окрашенные стекла? Чем отличается кварцевое стекло от обычного?

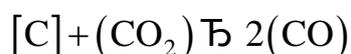
440. Объясните большую реакционную способность силана по сравнению с углеводородами. Приведите способы получения силана.

441. Закончите уравнения реакций, для окислительно-восстановительных реакций составьте уравнения полуреакций:



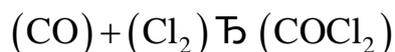


442. При некоторой температуре константа равновесия в системе



равна 2. Равновесная концентрация оксида углерода (II) составляет 0,5 моль/л. Определите исходную концентрацию оксида углерода (IV).

443. Сместите равновесие в системе



вправо с помощью всех возможных факторов (реакция экзотермическая).

444. Определите pH 0,1 н. раствора угольной кислоты.

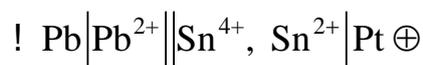
445. Выпадет ли осадок иодида свинца (II) при смешивании равных объемов 0,02 н. раствора нитрата свинца (II) и 0,001 М раствора иодида цинка?

446. Вычислите pH 0,1 М раствора силиката калия.

447. Возможно ли окисление нитрата свинца (II) перманганатом калия в кислой среде? Ответ подтвердите расчетом.

448. Рассчитайте ΔG_{298}^0 процесса диссоциации комплексного иона $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$.

449. Вычислите ЭДС элемента



при стандартных условиях. Рассчитайте ΔG_{298}^0 элемента и укажите, какой электрод является катодом.

450. Через 0,5 л 2 н. раствора гидроксида калия пропустили 22,4 л оксида углерода (IV), измеренного при н. у. Какая соль при этом образуется?

Элементы III группы

451. Запишите электронные конфигурации атомов *p*-элементов III группы. Какие степени окисления характерны для них? Объясните особенности в изменении величин радиусов атомов, энергий ионизации в ряду бор – таллий по сравнению с *s*- и *p*-элементами других групп.

452. Как изменяются металлические свойства при переходе от бора к таллию? Какой из этих элементов образует устойчивые соединения в степени окисления +1?

453. Объясните с позиций метода ВС механизм образования связей в молекуле BF_3 и ионе BF_4^- , тип гибридизации и строение.

454. Какими способами можно получить бор? Напишите уравнения реакций, характеризующих химические свойства бора.

455. Приведите примеры бороводородных соединений. Как их получают?

456. Объясните особенности строения молекулы диборана. Какая молекула более устойчива B_2H_6 или BH_3 ?

457. Охарактеризуйте свойства оксида бора. Напишите уравнения реакций, происходящих при постепенном добавлении воды к оксиду бора.

458. Какие кислоты образует бор? Рассмотрите строение этих кислот.

459. Какая из кислот бора устойчива в растворе? В чем особенности диссоциации ортоборной кислоты в водных растворах?

460. Как получают алюминий? Приведите схему электролиза расплава оксида алюминия.

461. Напишите уравнения реакций, характеризующих химические свойства алюминия. Почему алюминий не вытесняет водород из воды?

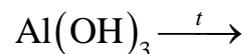
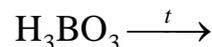
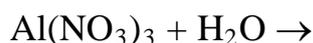
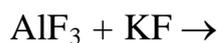
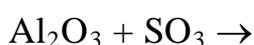
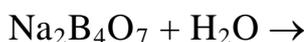
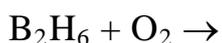
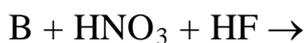
462. Какое максимальное координационное число имеет бор и алюминий? Дайте мотивированный ответ, приведите примеры комплексных соединений бора и алюминия.

463. Получите гидроксид алюминия. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, характеризующих амфотерные свойства гидроксида алюминия.

464. Можно ли использовать алюминиевые емкости для хранения и транспортировки концентрированной азотной кислоты?

465. Закончите уравнения реакций, для окислительно-восстановительных реакций составьте уравнения полуреакций:





466. Сколько граммов буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ надо растворить в 300 мл воды, чтобы получить 8%-ный раствор в расчете на безводную соль?

467. В каком объеме воды можно растворить 2 г бромида таллия (I), если $\text{PP}(\text{TlBr}) = 3,71 \cdot 10^{-6}$?

468. Рассчитайте pH 3%-ного раствора ортоборной кислоты ($\rho_{\text{р-ра}} \approx 1,0 \text{ г/см}^3$), если $K(\text{H}_3\text{BO}_3) = 5,37 \cdot 10^{-10}$.

469. Проведите термодинамический анализ возможности взаимодействия карбида алюминия с кислородом по следующей схеме:

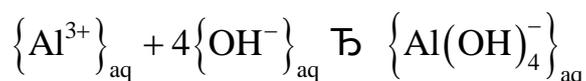


470. Составьте схему и рассчитайте ЭДС гальванического элемента, состоящего из металлического алюминия, погруженного в 0,03 н. раствор нитрата алюминия, и стандартного медного электрода, погруженного в раствор нитрата меди.

471. Составьте схемы электролиза растворов хлорида и нитрата алюминия.

472. Вычислите концентрацию ионов Al^{3+} в 0,01 М растворе $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$, содержащем 0,1 моль/л избыточных фторид-ионов.

473. Рассчитайте ΔG_{298}^0 реакции



Элементы II группы

474. Запишите электронные конфигурации атомов *s*-элементов II группы. Какие степени окисления характерны для них? Рассмотрите закономерности в изменении величин радиусов атомов, энергий ионизации.

475. Объясните резкое изменение некоторых свойств при переходе от бериллия к магнию.

476. Как можно получить металлы II группы? Какие из этих металлов можно получить электролизом их водных растворов?

477. Возможно ли существование молекулы Be_2 ? Объяснения дайте с позиций метода МО.

478. Напишите уравнения реакций, характеризующих химические свойства бериллия.

479. Чему равно максимальное координационное число бериллия? Ответ мотивируйте.

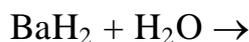
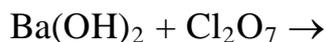
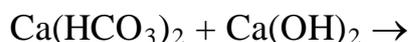
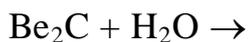
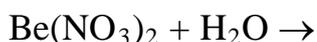
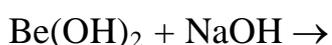
480. Проанализируйте изменение кислотно-основных свойств в ряду $\text{BeO} - \text{BaO}$. Приведите уравнения реакций, характеризующих свойства этих оксидов.

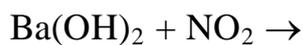
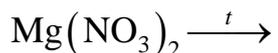
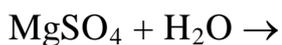
481. Как можно получить гидроксиды металлов II группы главной подгруппы?

482. Соли каких металлов II группы подвергаются в растворе гидролизу по катиону?

483. Чем обусловлена жесткость воды? Приведите способы устранения жесткости.

484. Закончите уравнения реакций, для окислительно-восстановительных реакций составьте уравнения полуреакций:





485. Какой осадок начнет выпадать первым, если к раствору, содержащему ионы Ca^{2+} и Ba^{2+} в одинаковой концентрации, добавлять по каплям разбавленный раствор сульфата аммония?

486. Назовите факторы, которые способствуют смещению равновесия вправо в системе



487. Определите температуру, при которой давление разложения карбоната кальция составляет 202 650 Па.

488. Вычислите pH раствора, в 800 мл которого содержится 2 г гидроксида бария.

489. Сколько граммов $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ надо растворить в 200 мл воды, чтобы получить раствор с массовой долей хлорида кальция (в расчете на безводную соль) 5%?

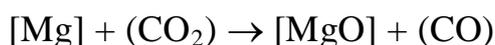
490. Рассчитайте растворимость фторида кальция в граммах и молях на литр.

491. В каком объеме воды можно растворить 500 мг сульфата стронция?

492. Вычислите степень гидролиза 0,1 М раствора нитрата бериллия, рассчитайте pH раствора.

493. Используя значения стандартных энтальпий образования, установите, как меняется термическая устойчивость карбонатов в ряду $\text{BeCO}_3 - \text{BaCO}_3$.

494. Определите вероятность окисления магния углекислым газом в соответствии со следующей схемой:



при стандартных условиях. Каково влияние температуры на возможность осуществления этого процесса?

Элементы I группы

495. Запишите электронные конфигурации атомов щелочных металлов. Какие степени окисления характерны для них? Объясните закономерности в изменении величин радиусов атомов и энергий ионизации.

496. В чем проявляются особенности химии лития по сравнению с другими щелочными металлами?

497. Как можно получить щелочные металлы?

498. Напишите уравнения реакций, характеризующих химические свойства щелочных металлов.

499. Что такое гидриды щелочных металлов? Охарактеризуйте их свойства, характер связи и получение.

500. Как взаимодействуют щелочные металлы с кислородом?

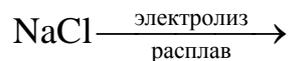
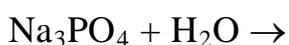
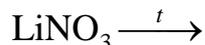
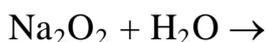
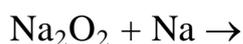
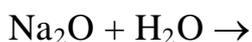
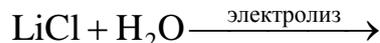
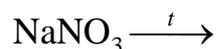
501. Охарактеризуйте изменение основных свойств оксидов и гидроксидов при переходе от лития к цезию.

502. Как можно получить гидроксид натрия в лаборатории? Как его получают в промышленности?

503. Рассмотрите изменение характера связи в хлоридах щелочных металлов. Дайте мотивированный ответ.

504. Приведите уравнения реакций, лежащих в основе получения соды аммиачным способом (метод Сольве) и путем спекания сульфата натрия с углем и известняком.

505. Закончите уравнения реакций, для окислительно-восстановительных реакций составьте уравнения полуреакций:



506. Сколько граммов кристаллической соды надо растворить в 500 мл воды, чтобы получить раствор с массовой долей Na_2CO_3 10 %?

507. Вычислите молярную и молярную концентрацию эквивалента (нормальную) 40%-ного раствора гидроксида калия ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,39 \text{ г/см}^3$).

508. К 200 мл 30%-ного раствора гидроксида натрия ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,39 \text{ г/см}^3$) добавили 300 мл воды. Рассчитайте массовую долю NaOH в полученном растворе и молярную концентрацию этого раствора.

509. Какой объем воды следует прилить к 100 мл 25%-ного раствора гидроксида натрия ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,27 \text{ г/см}^3$), чтобы получить 10%-ный раствор?

510. Определите рН раствора, полученного растворением 1,4 г гидроксида калия в 400 мл воды.

511. 10 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,22 \text{ г/см}^3$) разбавили до 500 мл водой. Найдите рН полученного раствора.

512. Вычислите рН и степень гидролиза 0,005 М раствора карбоната калия.

513. Определите константу гидролиза 0,1 М раствора ацетата натрия, если рН его раствора равен 8,9.

514. Какой объем воды потребуется для растворения 1 г карбоната лития?

515. Рассчитайте потенциал водородного электрода в 0,02%-ном растворе гидроксида натрия ($\rho_{\text{р-ра}} \approx 1,0 \text{ г/см}^3$).

Элементы побочных подгрупп

516. Какие степени окисления характерны для железа в его соединениях? Приведите примеры. Запишите в молекулярной и ионно-молекулярной формах уравнения реакций, используемых для обнаружения ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .

517. Укажите, какие химические реакции лежат в основе промышленного способа получения чугуна. Какие сплавы называют чугуном, сталью и мягким железом?

518. Какая из приведенных солей в большей степени подвергается гидролизу: FeCl_2 , FeCl_3 ? Дайте мотивированный ответ. Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

519. Проведите термодинамический анализ возможности взаимодействия феррата калия с соляной кислотой.

520. Назовите известные способы получения железа. Как можно получить чистое железо? Составьте уравнения соответствующих реакций.

521. Напишите молекулярные формулы оксидов марганца в степенях окисления +2, +4, +6, +7. Как изменяются кислотно-основные свойства этих оксидов? Приведите уравнения этих реакций. Какие гидроксиды соответствуют указанным оксидам?

522. Как влияет среда на характер восстановления перманганата калия? Составьте молекулярные уравнения реакций KMnO_4 с нитритом калия: а) при $\text{pH} < 7$; б) $\text{pH} > 7$. Приведите электронные уравнения.

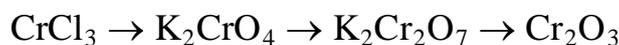
523. Напишите уравнения реакций, протекающих при нагревании следующих веществ: перманганата калия, нитрата марганца (II). Какую массу KMnO_4 нужно разложить, чтобы получить 5,6 л газа (н. у.)?

524. Какие продукты получаются при действии на перманганат калия концентрированных соляной и серной кислот? Составьте уравнения соответствующих реакций.

525. Чем объясняется окислительно-восстановительная двойственность оксида марганца (IV)? В каком из процессов происходит его окисление и в каком – восстановление:



526. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:



527. Составьте уравнения реакций разложения дихромата натрия и дихромата аммония при нагревании. Какой объем газа (н. у.) выделится при термическом разложении 100 г дихромата аммония?

528. Вычислите массу хромата бария, содержащуюся в 2 л его насыщенного раствора. Напишите уравнение реакции получения хромата бария.

529. Проведите термодинамический анализ возможности окисления хлорида и бромида калия дихроматом калия в кислой среде.

530. Какие вещества можно получить при действии избытка гидроксида натрия на растворы нитрата цинка, кадмия и ртути (II)? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения этих реакций.

531. Приведите уравнения реакций, протекающих при осуществлении следующих превращений:



532. Напишите уравнение реакции растворения золота в «царской водке». Какой объем газа (н. у.) выделится при растворении 1 г золота?

533. Составьте уравнение гидролиза, рассчитайте константу, степень и pH гидролиза 0,1 М раствора CuSO_4 .

534. Приведите молекулярные и электронные уравнения реакций растворения: а) серебра в разбавленной азотной кислоте; б) золота в горячей концентрированной селеновой кислоте.

535. Составьте уравнения реакций, объясняющих появление зеленого налета на медных изделиях и почернение серебряных предметов при их хранении на воздухе.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Термодинамические величины некоторых веществ

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль
[Al ₄ C ₃]	-209	88,95	-196
[Al ₂ O ₃]	-1675,7	50,9	-1582,3
[Ag]	0	42,6	0
[Ag ₂ O]	-31,1	121,3	-11,2
[BaCO ₃]	-1213,0	112,1	-1134,4
[BaO]	-548,0	72,1	-520,3
[BeCO ₃]	-1025,0	52,0	-
[BeO]	-609,4	13,8	-580,1
(Br ₂)	30,9	245,5	3,1
{Br ₂ }	0	152,2	0
[C] – графит	0	5,7	0
[C] – алмаз	1,9	2,4	2,9
[CaCO ₃]	-1207,0	88,0	-1127,4
[CaCl ₂]	-795,4	108,4	-748,8
[CaO]	-634,9	38,1	-603,3
[Ca(OH) ₂]	-985,2	83,4	-897,5
[CaSO ₃]	-1159,4	101,4	-1076,0
{CH ₃ OH}	-239,2	126,8	-167,1
(Cl ₂)	0	223,1	0
(CO)	-110,5	197,7	-137,2
(COCl ₂)	-219,1	283,5	-204,9
(CO ₂)	-393,5	213,8	-394,4
[Cr ₂ O ₃]	-1139,7	81,2	-1058,1
[Cu]	0	33,2	0
[CuBr]	-104,6	96,1	-100,8
[CuBr ₂]	-141,8	146,4	-131,1
[Cu ₂ O]	-168,6	93,1	-146,0
[CuSO ₄]	-771,4	109,2	-662,2
[CuSO ₄ · 5H ₂ O]	-2280	301	-1880
(F ₂)	0	202,8	0

Продолжение табл. 1

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль
[Fe]	0	27,3	0
{Fe(CO) ₅ }	-764,0	337,6	-695,2
[Fe ₂ O ₃]	-824,2	87,4	-742,2
[FeSO ₄]	-928,4	107,5	-820,8
[FeSO ₄ · 7H ₂ O]	-3014,4	409,2	-2510,2
[FeS ₂]	-178,2	52,9	-166,9
(H ₂)	0	130,7	0
(HBr)	-36,3	198,7	-53,4
(HCl)	-92,3	186,9	-95,3
(HI)	26,5	206,6	1,7
(H ₂ O)	-241,8	188,8	-228,6
{H ₂ O}	-285,8	70,0	-237,1
[H ₂ O]	-291,9	39,3	-234
{H ⁺ } _{aq}	0	0	-
{OH ⁻ } _{aq}	-230,0	-10,9	-
(I ₂)	62,4	260,7	19,3
[I ₂]	0	116,1	0
[K ₂ CO ₃]	-1151,0	155,5	-1063,5
[KCl]	-436,5	82,6	-408,5
[KClO ₃]	-397,7	143,1	-296,3
[KHCO ₃]	-963,2	115,5	-863,5
[KMnO ₄]	-837,2	171,7	-737,6
[K ₂ MnO ₄]	-1180	-	-
[KNO ₂]	-369,8	152,1	-306,6
[KNO ₃]	-494,6	133,1	-394,9
[K ₂ O]	-362,3	96,2	-321,9
[KO ₃]	-261	105	-181
[LiNO ₂]	-372,4	96,0	-302,0
[LiNO ₃]	-483,1	90,0	-381,1
[Li ₂ O]	-597,9	37,6	-561,2
[Mg]	0	32,7	0
[MgCO ₃]	-1095,8	65,7	-1012,1
[MgO]	-601,6	27,0	-569,3

Окончание табл. 1

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/МОЛЬ	S_{298}^0 , Дж/(МОЛЬ · К)	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/МОЛЬ
[Mg(OH) ₂]	-924,5	63,2	-833,5
[MgSO ₄]	-1284,9	91,6	-1170,6
[MgSO ₄ · 7H ₂ O]	-3388	370	-2870
[MnO ₂]	-520,0	53,1	-465,1
{Mn ₂ O ₇ }	-726,3	171	-544
(N ₂)	0	191,6	0
[Na]	0	51,3	0
[NaN ₃]	21,7	96,9	93,8
[Na ₂ CO ₃]	-1130,7	135,0	-1044,4
[Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O]	-4080,0	564,0	-3429,4
[NiSO ₄]	-872,9	92,0	-759,7
[NiSO ₄ · 7H ₂ O]	-2979,4	379,2	-2463,3
[NaHCO ₃]	-950,8	101,7	-851,0
[Na ₂ O]	-414,2	75,1	-375,5
[Na ₂ O ₂]	-510,9	95,0	-447,7
(NH ₃)	-45,9	192,8	-16,4
[NH ₄ NO ₃]	-365,6	151,1	-183,9
[NH ₄ Cl]	-314,4	94,6	-202,9
[(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇]	-1808	-	-
(NO)	91,3	210,8	87,6
(NO ₂)	33,2	240,1	51,3
(N ₂ O)	81,6	220,0	103,7
(N ₂ O ₄)	11,1	304,4	99,8
(N ₂ O ₃)	86,6	314,7	142,4
(N ₂ O ₅)	13,3	355,7	117,1
(O ₂)	0	205,2	0
(O ₃)	142,7	238,9	163,2
[PbO]	-219,0	66,5	-188,9
[PbO ₂]	-277,4	68,6	-217,3
[S]	0	32,1	0
(SO ₂)	-296,8	248,2	-300,1
[SrCO ₃]	-1220,1	97,1	-1140,1
[SrO]	-592,0	54,4	-561,9

Таблица 2

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Электролит		K	Электролит		K
HBrO		$2,82 \cdot 10^{-9}$	HF		$6,31 \cdot 10^{-4}$
HCN		$6,17 \cdot 10^{-10}$	H ₂ SO ₃	I	$1,41 \cdot 10^{-2}$
HClO		$3,98 \cdot 10^{-8}$		II	$6,3 \cdot 10^{-8}$
HCOOH		$1,8 \cdot 10^{-4}$	H ₂ SiO ₃	I	$2,2 \cdot 10^{-10}$
CH ₃ COOH		$1,76 \cdot 10^{-5}$		II	$1,6 \cdot 10^{-12}$
HNO ₂		$5,62 \cdot 10^{-4}$	AgOH		$5,0 \cdot 10^{-3}$
H ₃ BO ₃	I	$5,37 \cdot 10^{-10}$	NH ₄ OH		$1,78 \cdot 10^{-5}$
H ₂ CO ₃	I	$4,47 \cdot 10^{-7}$	Al(OH) ₃	III	$1,05 \cdot 10^{-9}$
	II	$4,90 \cdot 10^{-11}$	Be(OH) ₂	II	$3,16 \cdot 10^{-7}$
H ₃ PO ₄	I	$6,92 \cdot 10^{-3}$	Cu(OH) ₂	II	$6,61 \cdot 10^{-8}$
	II	$6,17 \cdot 10^{-8}$	Fe(OH) ₂	II	$1,3 \cdot 10^{-4}$
	III	$4,79 \cdot 10^{-13}$	Fe(OH) ₃	III	$1,48 \cdot 10^{-12}$
H ₂ S	I	$8,91 \cdot 10^{-8}$	Pb(OH) ₂	II	$3,0 \cdot 10^{-8}$
	II	$1 \cdot 10^{-19}$	Zn(OH) ₂	II	$4,90 \cdot 10^{-7}$

Таблица 3

Произведения растворимости малорастворимых электролитов

Электролит	ПР	Электролит	ПР
AgCl	$1,77 \cdot 10^{-10}$	BaF ₂	$1,84 \cdot 10^{-7}$
AgBr	$5,35 \cdot 10^{-13}$	Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	CaCO ₃	$3,36 \cdot 10^{-9}$
Ag ₂ S	$7,2 \cdot 10^{-50}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,07 \cdot 10^{-33}$
Ag ₂ SO ₄	$1,20 \cdot 10^{-5}$	CaSO ₄	$4,93 \cdot 10^{-5}$
Ag ₃ PO ₄	$8,89 \cdot 10^{-17}$	CaF ₂	$3,45 \cdot 10^{-11}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,12 \cdot 10^{-12}$	CuS	$1,4 \cdot 10^{-36}$
Al(OH) ₃	$5,7 \cdot 10^{-32}$	Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-20}$
AlPO ₄	$9,84 \cdot 10^{-21}$	Fe(OH) ₃	$2,79 \cdot 10^{-39}$
BaSO ₄	$1,08 \cdot 10^{-10}$	HgS	$1,4 \cdot 10^{-45}$
BaCO ₃	$2,58 \cdot 10^{-9}$	Li ₂ CO ₃	$8,15 \cdot 10^{-4}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	MgCO ₃	$6,82 \cdot 10^{-6}$
Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,04 \cdot 10^{-24}$	PbSO ₄	$2,53 \cdot 10^{-8}$
Mn(OH) ₂	$2,3 \cdot 10^{-13}$	PbS	$8,7 \cdot 10^{-29}$
MnS	$1,1 \cdot 10^{-13}$	SrCO ₃	$5,60 \cdot 10^{-10}$

Окончание табл. 3

Электролит	ПР	Электролит	ПР
PbCl ₂	$1,70 \cdot 10^{-5}$	SrSO ₄	$3,44 \cdot 10^{-7}$
PbCO ₃	$7,40 \cdot 10^{-14}$	SrF ₂	$4,33 \cdot 10^{-9}$
PbF ₂	$3,3 \cdot 10^{-8}$	TlBr	$3,71 \cdot 10^{-6}$
PbI ₂	$9,8 \cdot 10^{-9}$	ZnCO ₃	$1,46 \cdot 10^{-10}$

Таблица 4

Стандартные электродные потенциалы полуреакций

Полуреакция	E^0 , В
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1,662
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0,800
$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0,222
$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1,087
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons Br_2 + 6H_2O$	1,482
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,358
$HClO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$	1,482
$2HClO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2H_2O$	1,611
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	1,451
$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons Cl^- + 6OH^-$	0,62
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0,13
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0,342
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,447
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,771
$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Fe^{3+} + 4H_2O$	2,20
$Fe(OH)_3 + e^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + OH^-$	-0,56
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0
$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0,828
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	0,851
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,536

Окончание табл. 4

Полуреакция	E^0 , В
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,085
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,195
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,372
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,224
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,595
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	0,558
$\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	0,092
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,934
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0,983
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,257
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0,401
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_2$	0,695
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	0,878
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	0,142
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,172
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,449
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0,151
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,762

Таблица 5

Константы нестойкости комплексных ионов

Комплексный ион	K_n	Комплексный ион	K_n
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$2,14 \cdot 10^{-21}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-35}$
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$1 \cdot 10^{-33}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-21}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,48 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$	$2,82 \cdot 10^{-21}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5,0 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-18}$

Таблица 6

Перенапряжения выделения водорода и кислорода

Материал электрода	$\eta(\text{H}_2)$	$\eta(\text{O}_2)$
Au	0,06	0,5
Ag	0,3	0,04
Fe	0,1	0,3
Ni	0,3	0,05
Pt (гладкая)	0,3	0,5
Pt (черненная)	0,03	0,3
Zn	0,7	—

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков, Г. И. Теоретическая и экспериментальная химия: учеб. пособие / Г. И. Новиков, И. М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2007.
2. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – М.: Химия, 1992.
3. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 1998 (2003).
4. Новікаў, Г. І. Асновы агульнай хіміі / Г. І. Новікаў, І. М. Жарскі. – Мінск: Выш. шк., 1995.
5. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. – Л.: Химия, 1988.
6. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка; под ред. В. А. Рабиновича, Х. М. Рубиной. – 25-е изд., стер. – Л.: Химия, 1987.
7. Общая химия в формулах, определениях, схемах / под ред. В. Ф. Тикавого. – Минск: Універсітэцкае, 1987.
8. Суворов, А. В. Общая химия / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. – СПб.: Химия, 1994.
9. Кемпбел, Дж. Современная общая химия: в 3 т. / Дж. Кемпбел. – М.: Мир, 1975.
10. Коровин, Н. В. Общая химия: учеб. / Н. В. Коровин. – М.: Высш. шк., 2003.
11. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / Я. А. Угай. – М.: Высш. шк., 2004.
12. Зайцев, О. С. Общая химия. Состояние вещества и химические реакции: учеб. пособие для вузов / О. С. Зайцев. – М.: Химия, 1990.
13. Дробашева, Т. И. Общая химия: учеб. / Т. И. Дробашева. – Ростов н/Д.: Феникс, 2004.
14. Зубович, И. А. Неорганическая химия: учеб. для технол. спец. вузов / И. А. Зубович. – М.: Высш. шк., 1989.
15. Жарский, И. М. Большой химический справочник / И. М. Жарский, А. И. Волков. – Минск: Современная школа, 2005.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
1. Основные законы и понятия химии.....	4
2. Строение атома. Периодический закон Д. И. Менделеева.....	10
3. Химическая связь и строение молекул.....	17
4. Основные классы неорганических соединений	24
5. Термохимия.....	35
6. Химическое равновесие	46
7. Растворы. Способы выражения состава растворов.....	61
8. Электролиты. Водородный показатель	67
9. Производство растворимости. Образование осадков.....	74
10. Гидролиз солей.....	80
11. Окислительно-восстановительные реакции	91
12. Гальванические элементы и направление протекания окислительно-восстановительных реакций	104
13. Электролиз. Коррозия металлов	116
14. Комплексные соединения.....	129
15. Свойства элементов и их соединений.....	135
Приложение	151
Рекомендуемая литература	158

Учебное издание

Жарский Иван Михайлович
Белоусова Валентина Викторовна
Матыс Владимир Генрихович
Новикова Лариса Николаевна

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Редактор *Е. С. Ватеичкина*
Компьютерная верстка *О. Ю. Шантарович*

Подписано в печать 21.11.2008. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 9,3. Уч.-изд. л. 9,6.
Тираж 500 экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.