Энгельсский технологический институт (филиал) федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Кафедра «Естественные и математические науки»

ХИМИЯ

Методические указания к выполнению контрольной работы
для студентов направлений

15.03.02 «Технологические машины и оборудование»
15.03.05 «Конструкторско-технологическоеобеспечение машиностроительных производств»
23.03.01 «Нефтегазовое дело»

заочной формы обучения

Энгельс 2023

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Общие методические указания	3
Программа	5
Литература	9
Контрольные задания	11
Контрольное задание 1	18
Эквиваленты простых и сложных веществ. Закон эквивалентов	18
Строение атомов	23
Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	28
Химическая связь и строение молекул. Конденсированное состояние вещества	33
Энергетика химических процессов (термохимические расчеты)	34
Направление химических реакций в изолированной системе. Энтропия	40
Химическая кинетика и равновесие	46
Способы выражения концентрации раствора	51
Свойства растворов	54
Ионные реакции обмена	57
Гидролиз солей	60
Контрольное задание 2	61
Окислительно-восстановительные реакции	61
Электродные потенциалы и электродвижущие силы	66
Электролиз	70

Коррозия металлов 73

Комплексные соединения 75

s-Элементы (... ns^{1-2}) 77

Жесткость воды и методы ее устранения 79

p-Элементы (... ns^2np^{l-6}) 81

d-Элементы (... $(n-1)d^{1-10}ns^{0-2}$) 84

Органические соединения. Полимеры 88

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Химия является не только общетехнической, но и общеобразовательной наукой. Поэтому инженер любой специальности должен обладать достаточными знаниями в области химии.

С успехами химии и смежных с ней наук связано появление новых источников энергии, создание синтетических материалов, расширение сырьевой базы, развитие пищевой промышленности. Знание химии необходимо не только для понимания основ создания новых материалов и технологических процессов, но и для сохранения здоровья людей. Безответственное отношение к этим вопросам, отсутствие элементарной «химической культуры» уже сегодня пагубно сказывается на окружающей среде и ставит человечество на край экологической пропасти.

Знание курса химии необходимо и для успешного изучения последующих общенаучных и специальных дисциплин. Студенты должны прочно усвоить основные законы и теории химии и овладеть техникой химических расчетов; выработать навыки самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщения наблюдаемых фактов.

Основной вид учебных занятий студентов-заочников – самостоятельная работа над учебным материалом. По курсу химии она слагается из следующих элементов: изучение материала по учебникам и учебным пособиям; выполнение контрольных заданий; выполнение лабораторного практикума; индивидуальные консультации; посещение лекций; сдача экзамена по всему курсу.

Работа с книгой. Изучать курс рекомендуется по темам, предварительно ознакомившись с содержанием каждой из них по программе. (Расположение материала курса в программе не всегда совпадает с расположением его в учебнике.) Изучая курс, пользуйтесь и предметным указателем в конце книги. При первом чтении не задерживайтесь на математических выводах, составлении уравнений реакций; старайтесь получить общее представление об излагаемых вопросах, а также отмечайте трудные или неясные места. Внимательно прочитайте текст, напечатанный особым шрифтом. При повторном изучении темы усвойте все теоретические положения, математические зависимости и их выводы, а также принципы составления уравнений реакций. Вникайте в сущность того или иного вопроса, а не пытайтесь запомнить отдельные факты и явления. Изучение любого вопроса на уровне сущности, а не на уровне отдельных явлений способствует более глубокому и прочному усвоению материала. Чтобы лучше запомнить и усвоить изучаемый материал, надо обязательно иметь рабочую тетрадь и заносить в нее формулировки законов и основных понятий химии, новые незнакомые термины и названия, формулы и уравнения реакций, математические зависимости и их выводы и т. п. Во всех случаях, когда материал поддается систематизации, составляйте графики, схемы, диаграммы, таблицы. Они очень облегчают запоминание и уменьшают объем конспектируемого материала. Пока тот или иной раздел не усвоен, переходить к изучению новых разделов не следует. Краткий конспект курса будет полезен при повторении материала в период подготовки к экзамену. Изучение курса должно обязательно сопровождаться выполнением упражнений и решением задач (см. список рекомендованной литературы). Решение задач – один из лучших методов прочного усвоения, проверки и закрепления теоретического материала.

Контрольные задания. В процессе изучения курса химии студент должен выполнить две контрольные работы. К выполнению контрольной работы можно приступить только тогда, когда будет изучена определенная часть курса и тщательно разобраны решения примеров, приведенных перед задачами к соответствующим темам контрольных заданий.

Решение задач и ответы на теоретические вопросы должны быть коротко, но четко обоснованы, за исключением тех случаев, когда по существу вопроса такая мотивировка не требуется, например, когда нужно составить электронную формулу, написать уравнение реакции и т. п.

При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования.

Каждая контрольная работа должна быть аккуратно оформлена; для замечаний рецензента надо оставлять широкие поля; писать четко и ясно; номера и условия задач

переписывать в том порядке, в каком они указаны в задании. Работы должны быть датированы, подписаны студентом и представлены в институт на рецензирование.

Если контрольная работа не зачтена, ее нужно выполнить второй раз в соответствии с указаниями рецензента и выслать на повторное рецензирование вместе с не зачтенной работой. Исправления следует выполнять в конце тетради, а не в рецензированном тексте. Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не зачитывается.

Лабораторные занятия. Для глубокого изучения химии как науки, основанной на эксперименте, необходимо выполнить лабораторные работы. Студенты выполняют их в период лабораторно-экзаменационной сессии.

Консультации. Если у студента возникают затруднения при изучении курса, следует обращаться за консультацией в институт к преподавателю, рецензирующему контрольные работы. Консультации можно получить по вопросам организации самостоятельной работы и по другим организационно-методическим вопросам.

Лекции. В помощь студентам читаются лекции по важнейшим разделам курса. Лекции читаются в период установочной и лабораторно-экзаменационной сессий.

Экзамен. К сдаче экзамена допускаются студенты, которые выполнили контрольные задания и лабораторный практикум.

ПРОГРАММА

Содержание курса и объем требований, предъявляемых студенту при сдаче экзамена, определяет программа по химии для инженерно-технических (нехимических) специальностей высших учебных заведений.

ВВЕДЕНИЕ

Химия как раздел естествознания — наука о веществах и их превращениях. Понятие о материи и веществе. Значение химии в изучении природы и развитии техники. Развитие химии и химической промышленности в России. Специфическая роль химии в технологических и экономических вопросах отрасли народного хозяйства.

I. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

I. Строение атомов и систематика химических элементов. Основные сведения о строении атомов. Атомные ядра, их состав. Изотопы. Электронные оболочки атомов.

Характеристика поведения электронов в атомах. Квантовые числа; принцип Паули. Типы орбиталей и порядок заполнения электронных уровней.

2. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Диалектический характер периодического закона. Периодическое изменение свойств химических элементов. Энергия ионизации и сродство к электрону. Электроотрицательность элементов. Радиусы атомов и ионов. Металлические и неметаллические свойства элементов и элементарных веществ.

3. Химическая связь. Химическая связь и валентность элементов. Методы валентных связей и молекулярных орбиталей. Основные виды химической связи. Полярность связи. Энергия, длина и направленность связи. Строение простейших молекул. Понятие о методах исследования строения молекул.

Окисление и восстановление. Понятие о степени окисления элементов в соединениях. Окислительно-восстановительные реакции. Окислительные и восстановительные свойства элементарных веществ и химических соединений.

4. Типы взаимодействия молекул. Конденсированное состояние вещества. Соединение однородных молекул. Конденсация паров; жидкое состояние; межмолекулярные связи. Полимеризация. Водородная связь. Соединение разнородных молекул. Комплексообразование. Химическая связь в комплексных соединениях (донорно-акцепторная связь).

5. Строение кристаллов. Представление об элементах симметрии и классификации кристаллических форм. Сопоставление структур в кристалле и в газовой фазе. Типы кристаллических решеток. Понятие о методах исследования строения кристаллов. Реальные кристаллы. Свойства веществ в различных состояниях. Зависимость физических свойств от вида химической связи между частицами в кристаллах. Особенности химических свойств поверхности твердых тел.

II. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1. Энергетика химических процессов. Физическая сущность энергетических эффектов химических реакций. Внутренняя энергия и энтальпия. Термохимические законы. Энтальпия образования химических соединений. Энергетические эффекты при фазовых переходах. Изменение энтальпии в различных процессах. Термохимические расчеты.

2. Химическое сродство. Понятие об энтропии. Изменение энтропии при химических процессах и фазовых переходах. Энергия Гиббса

и ее изменение при химических процессах. Энергия Гиббса образования химических соединений. Направленность химических процессов.

3. Химическая кинетика и равновесие в гомогенных системах. Гомогенные и гетерогенные системы. Скорость гомогенных реакций. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Закон действия масс; константа скорости реакции. Зависимость скорости гомогенных реакций от температуры. Химическое равновесие в гомогенных системах. Константа равновесия. Цепные реакции. Гомогенный катализ. Понятие о фотохимии и радиационной химии.

4.Химическая кинетика и равновесие в гетерогенных системах.

5. Фазовые переходы и равновесия. Скорость гомогенных химических реакций. Химические равновесия в гомогенных системах. Основные факторы, определяющие направление течения реакций и состояние равновесия. Принцип Ле Шателье.

III. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Свойства химических элементов и простых веществ. Химические элементы в периодической системе. Классификация элементов по химической природе. Классификация веществ. Аллотропия; полиморфизм. Физические свойства простых веществ. Химические свойства простых веществ. Периодическое изменение свойств простых веществ.

2. Простые соединения химических элементов. Общий обзор простых соединений элементов и характер химической связи в них. Простые соединения водорода; простые кислоты, гидриды. Соединения галогенов. Соединения кислорода; оксиды и гидроксиды. Сульфиды, нитриды, карбиды.

3. Комплексные соединения. Структура комплексных соединений. Атомы и ионы как комплексообразователи. Различные типы лигандов в комплексных соединениях. Соединения комплексных анионов. Соединения комплексных катионов и нейтральные комплексы. Устойчивость комплексных соединений.

4. Органические соединения. Строение и свойства органических соединений. Природа химической связи в органических соединениях. Изомерия и строение молекул органических соединений. Специфические особенности органических соединений.

5. Классификация органических соединений. Функциональные группы. Углеводороды и галогенопроизводные. Кислород- и азотсодержащие органические соединения. Кремний- и металлорганические соединения. Продукты промышленной органической химии.

IV. РАСТВОРЫ И ДРУГИЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

1. Основные характеристики растворов и других дисперсных систем. Общие понятия о растворах и других дисперсных системах. Классификация дисперсных систем. Способы выражения состава растворов и других дисперсных систем. Растворимость.

2. Термодинамика растворения и свойства истинных растворов. Изменение энтальпии и энтропии при растворении. Плотность и давление паров растворов. Фазовые превращения в растворах. Законы Рауля. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа. Общие вопросы физико-химического анализа. Диаграммы состав — свойства.

3. Водные растворы электролитов. Особенности воды как растворителя. Электролитическая диссоциация, ее причины. Отклонение от законов Рауля и Вант-Гоффа для растворов электролитов. Ход диссоциации в зависимости от характера химических связей в молекулах электролитов; два вида электролитов. Свойства растворов электролитов. Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Константа диссоциации слабых электролитов. Состояние сильных электролитов в растворах. Ионные реакции и равновесия. Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Понятие об индикаторах. Смещение равновесий в водных растворах электролитов. Гидролиз солей. Теория кислот и оснований. Амфолиты.

4. Твердые растворы. Образование твердых растворов. Виды твердых растворов. Свойства различных твердых растворов.

5. Гетерогенные дисперсные системы. Агрегативная и кинетическая устойчивость гетерогенных дисперсных систем. Образование гетерогенных дисперсных систем. Грубодисперсные системы — суспензии, эмульсии. Структура и электрический заряд коллоидных частиц. Свойства лиофобных и лиофильных коллоидных систем. Седиментация и коагуляция. Образование и свойства гелей.

6. Электродные потенциалы и электродвижущие силы. Гетерогенные окислительно-восстановительные реакции. Понятие об электродных потенциалах. Гальванические

элементы. Строение двойного электрического слоя на границе электрод — раствор.

7. Сольватация и механизм возникновения электродных потенциалов. Зависимость электродных потенциалов от природы электродов и растворителей. Измерение электродных потенциалов. Водородный электрод. Ряд стандартных электродных потенциалов. Концентрационные элементы. Топливные элементы.

8. Электролиз. Сущность электролиза. Последовательность разрядки ионов. Анодное окисление и катодное восстановление. Вторичные процессы при электролизе. Явление перенапряжения. Электролиз с нерастворимым и растворимым анодами. Применение электролиза для проведения процессов окисления и восстановления. Законы Фарадея. Выход по току. Электролитическое получение и рафинирование металлов. Электролиз расплавов. Основы гальванических методов нанесения металлических покрытий. Аккумуляторы.

9. Коррозия металлов. Основные виды коррозии. Классификация коррозионных процессов. Электрохимическая коррозия металлов. Методы защиты металлов от коррозии. Вопросы экономики, связанные с коррозией металлов.

V. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ

Для инженеров-механиков

1. Свойства металлов и сплавов. Физические свойства металлов. Химические свойства металлов, их восстановительная способность. Взаимодействия различных металлов. Физико-химический анализ металлических сплавов. Интерметаллические соединения и твердые растворы металлов. Использование металлических сплавов и покрытий в технике.

2. Получение металлов. Распространение и формы нахождения металлических элементов в природе. Извлечение металлов из руд. Основные методы восстановления металлов. Получение чистых и сверхчистых металлов. Электролитическое рафинирование. Зонная плавка. Вопросы экономики, связанные с получением металлов.

3. Легкие конструкционные металлы. Проблема легких металлических материалов. Магний, бериллий, алюминий, титан. Особенности их свойств, нахождение в природе, выделение в свободном виде и в виде соединений. Использование магния, бериллия, алюминия,

титана в технике. Вопросы экономики, связанные с выделением и применением легких металлов.

4. Тяжелые конструкционные металлы. Ванадий, хром, марганец. Особенности их свойств и свойств их соединений. Нахождение в природе, выделение в свободном виде и в виде соединений, использование в технике. Железо, кобальт, никель, медь. Особенности их свойств; окислительно-восстановительные свойства соединений металлов. Нахождение в природе, выделение в свободном виде и использование в технике. Вопросы экономики, связанные с выделением и применением. Цинк, галлий, олово, свинец. Особенности их свойств, нахождение в природе, выделение в свободном виде и использование в технике.

5. Инструментальные и абразивные материалы. Бор; бориды. Углерод и его аллотропные формы - алмаз, графит. Карбиды, их классификация; карбиды кальция, титана, вольфрама, железа, кобальта, кремния.

6. Полупроводниковые материалы. Кремний, германий, сурьма их свойства и соединения. Получение и использование кремния и германия,

7. Полимерные материалы. Понятие об органических полимерах. Методы синтеза органических полимеров. Особенности внутреннего строения и физико-химические свойства полимеров. Конструкционные пластические массы. Полимерные покрытия и клеи. Неорганические полимеры.

Вниманию студентов. Международная система единиц измерения (СИ) состоит из шести основных единиц: метр (м) – длина, килограмм (кг) – масса, секунда (с) – время, ампер (А) – сила тока, кельвин (К) – термодинамическая температура, кандела (кд) – сила света. XIV Генеральная конференция по мерам и весам (1971 г.) утвердила единицу количества вещества моль (моль) в качестве седьмой основной единицы Международной системы: «Моль равен количеству вещества системы, содержащей столько же формульных единиц, сколько содержится атомов в углероде-12 массой 0,012 кг. При применении моля формульные единицы должны быть специфицированы и могут быть атомами, молекулами, ионами, электронами и другими частицами или специфицированными группами частиц».

Моль вещества соответствует числу Авогадро N_A= (6,022045±0,000031) · 10^{23} $моль^{-1}$ формульных единиц. При применении понятия «моль» следует указывать, какие формульные единицы имеются в виду. Например, моль атомов H, моль молекул H_2 , моль

протонов, моль электронов и т.п. Так, заряд моля электронов равен $6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot e$ и отвечает количеству электричества, равного 1 фарадею (F).

Таблица вариантов контрольных заданий

Номер варианта	Номера конт-рольного задания	Номера задач, относящихся к данному заданию
01	I	1, 21, 41, 61, 81, 101, 121, 141, 161, 181, 201 221, 241, 261, 281, 301, 321, 341, 361, 391, 411, 431
02	I	2, 22, 42, 62, 82, 102, 122, 142, 162, 182, 202 222, 242, 262, 282, 302, 322, 342, 362, 392, 412, 432
03	I	3, 23, 43, 63, 83, 103, 123, 143, 163, 183, 203 223, 243, 263, 283, 303, 323, 343, 363, 393, 413, 433
04	I	4, 24, 44, 64, 84, 104, 124, 144, 164, 184, 204 224, 244, 264, 284, 304, 324, 344, 364, 394, 414, 434
05	I	5, 25, 45, 65, 85, 105, 125, 145, 165, 185, 205 225, 245, 265, 285, 305, 325, 345, 365, 395, 415, 435
06	I	6, 26, 46, 66, 86, 106, 126, 146, 166, 186, 206 226, 246, 266, 286, 306, 326, 346, 368, 396, 416, 436
07	I	7, 27, 47, 67, 87, 107, 127, 147, 167, 187, 207 227, 247, 267, 287, 307, 327, 347, 367, 397, 417, 437
08	I	8, 28, 48, 68, 88, 108, 128, 148, 168, 188, 208 228, 248, 268, 288, 308, 328, 348, 368, 398, 418, 438
09	I	9, 29, 49, 69, 89, 109, 129, 149, 169, 109, 209 229, 249, 269, 289, 309, 329, 349, 369, 399, 419, 439
10	I	10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150, 170, 190, 210 230, 250, 270, 290, 310, 330, 350, 370, 400, 420, 440
11	I	11, 31, 51, 71, 91, 111, 131, 151, 171, 191, 211 231, 251, 271, 291, 311, 331, 351, 371, 401, 421, 441
12	I	12, 32, 52, 72, 92, 112, 132, 152, 172, 192, 212 232, 252, 272, 292, 312, 332, 352, 372, 402, 422, 442
13	I	13, 33, 53, 73, 93, 113, 133, 163, 173, 193, 213 233, 253, 273, 293, 313, 333, 353, 373, 403, 423, 443
14	I	14, 34, 54, 74, 94, 114, 134, 154, 174, 194, 214 234, 254, 274, 294, 314, 334, 354, 374, 404, 424, 444

Номер варианта	Номера конт-рольного задания	Номера задач, относящихся к данному заданию
15	I II	15, 35, 55, 75, 95, 115, 135, 155, 175, 195, 215 235, 255, 275, 295, 315, 335, 355, 375, 405, 425, 445
16	I II	16, 36, 56, 76, 96, 116, 136, 156, 176, 196, 216 236, 256, 276, 296, 316, 336, 356, 376, 406, 426, 446
17	I II	17, 37, 57, 77, 97, 117, 137, 157, 177, 197, 217 237, 257, 277, 297, 317, 337. 357, 377, 407, 427, 447
18	I II	18, 38, 58, 78, 98, 118, 138, 158, 178, 198, 218 238, 258, 278, 298, 318, 338, 358, 378, 408, 428, 448
19	I II	19, 39, 59, 79, 99, 119, 139, 159, 179, 199, 219 239, 259, 279, 299, 319, 339, 359, 379, 409, 429, 449
20	I II	20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220 240, 260, 280, 300, 320, 340, 360, 380, 410, 430, 450
21	I II	1, 22, 43, 64, 85, 106, 217, 148, 169, 190, 211 222, 243, 264, 285, 306, 327, 348, 381, 391, 412, 433
22	I II	2, 23, 44, 65, 86, 107, 128, 149, 170, 191, 212 223, 244, 265, 286, 307, 328, 349, 382, 392, 413, 434
23	I II	3, 24, 45, 66, 87, 108, 129, 150, 171, 192, 213 224, 245, 266, 287, 308, 329, 350, 383, 393, 414, 435
24	I II	4, 25, 46, 67, 88, 109, 130, 151, 172, 193, 214 225, 246, 267, 288, 309, 330, 351, 384, 394, 415, 436
25	I II	5, 26, 47, 68, 89, 110, 131, 152, 173, 194, 215 226, 247, 268, 289, 310, 331, 352, 385, 395, 416, 437
26	I II	6, 27, 48, 69, 90, 111, 132, 153, 174, 195, 216 227, 248, 269, 290, 311, 332, 353, 386, 396, 417, 438
27	I II	7, 28, 49, 70, 91, 112, 133, 154, 175, 196, 217 228, 249, 270, 291, 312, 333, 354, 387, 397, 418, 439
28	I II	8, 29, 50, 71, 92, 113, 134, 155, 176, 197, 218 229, 250, 271, 292, 313, 334, 355, 388, 398, 419, 440
29	I II	9, 30, 51, 72, 93, 114, 135, 156, 177, 198, 219 230, 251, 272, 293, 314, 335, 356, 389, 399, 420, 441

Номер варианта	Номера конт-рольного задания	Номера задач, относящихся к данному заданию

30	I ..	10, 31, 52, 73, 94, 115, 136, 157, 178, 199, 220 231, 252, 273, 294, 315, 336, 357, 390, 400, 421, 442
31	I ..	11, 32, 53, 74, 95, 116, 137, 158, 179, 200, 201 232, 253, 274, 295, 316, 337, 358, 361, 401, 422, 443
32	I ..	12, 33, 54, 75, 96, 117, 138, 159, 180,181, 202 233, 254, 275, 296, 317, 338, 359, 362, 402, 423, 444
33	I ..	13, 34, 55, 76, 97, 118, 139, 160, 161, 182, 203 234, 255, 276, 297, 318, 339, 360, 393, 403, 424, 445
34	I II	14, 35, 56, 77, 98, 119, 140, 141, 162, 183, 204 235, 256, 277, 298, 319, 340, 347, 364, 404, 425, 446
35	I ..	15, 36, 57, 78, 99, 120, 121, 142, 163, 184, 205 236, 257, 278, 299, 320, 322, 346, 365, 405, 426, 447
36	I ..	16, 37, 58, 79, 100, 101, 122, 143, 164, 185, 206 237, 258, 279, 300, 301, 323, 345, 366, 406, 427, 448
37	I ..	17, 38, 59, 80, 81, 102, 123, 144, 165, 186, 207 238, 259, 280, 281, 302, 324, 344, 367, 407, 428, 449
38	I ..	18, 39, 60, 65, 86, 107, 128, 145, 166, 187, 208 239, 260, 261, 282, 303, 325, 343, 368, 408, 429, 450
39	I	19, 40, 44, 66, 87, 108, 129, 146, 167, 188, 209 240, 241, 262, 283, 304, 326, 342, 369, 409, 430, 432
40	I ..	20, 23, 45, 67, 88, 109, 130, 147, 168, 189, 210 221, 242, 263, 284, 305, 327, 341, 370, 410, 411, 431
41	I ..	2, 24, 46, 68, 89, 110, 131, 148, 170, 190, 201 223, 241, 265, 281, 306, 328, 341, 371, 391, 411, 431
42	I ..	3, 25, 47, 69, 90, 111, 132, 149, 171, 191, 202 224, 242, 266, 282, 307, 329, 342, 372, 392, 412, 432
43	I II	4, 26, 48, 70, 91, 112, 133, 150, 172, 192, 203 225, 243, 267, 283, 308, 330, 343, 373, 393, 413, 433
44	I II	5, 27, 49, 71, 92, 113, 134, 151, 173, 193, 204 226, 244, 268, 284, 309, 331, 344, 374, 394, 414, 434

Номер варианта	Номера конт-рольного задания	Номера задач, относящихся к данному заданию
45	I ..	6, 28, 50, 72, 93, 114, 135, 152, 174, 194, 205 227, 245, 269, 285, 310, 332, 345, 375, 395, 415, 435

46	I ..	7, 29, 51, 73, 94, 115, 136, 153, 175, 195, 206 228, 246, 270, 286, 311, 333, 346, 376, 396, 416, 436
47	I ..	8, 30, 52, 74, 95, 116, 137, 154, 176, 196, 207 229, 247, 271, 287, 312, 334, 347, 377, 397, 417, 437
48	I ..	9, 31, 53, 75, 96, 117, 138, 155, 177, 197, 208 230, 248, 272, 288, 313, 335, 348, 378, 398, 418, 438
49	I ..	10, 32, 54, 76, 97, 118, 139, 156, 178, 198, 209 231, 249, 273, 289, 314, 336, 349, 379, 399, 419, 439
50	I	11, 33, 56, 77, 98, 119, 140, 157, 179, 199, 210 232, 250, 274, 290, 315, 337, 350, 380, 400, 420, 440
51	I ..	12, 34, 56, 78, 99, 120, 122, 158, 180, 200, 211 233, 251, 275, 291, 316, 321, 351, 381, 401, 411, 433
52	I ..	13, 35, 57, 79, 100, 103, 121, 159, 169, 182, 212 234, 252, 276, 292, 317, 325, 352, 382, 402, 412, 432
53	I ..	14, 36, 58, 80, 85, 104, 123, 160, 161, 183, 213 235, 253, 277, 293, 318, 324, 353, 383, 403, 413, 431
54	I	15, 37, 59, 61, 84, 105, 124, 141, 162, 184, 214 236, 254, 278, 294, 319, 323, 354, 384, 404, 414, 434
55	I ..	16, 38, 60, 62, 83, 106, 125, 143, 163, 185, 215 237, 255, 279, 295, 320, 322, 355, 385, 405, 415, 435
56	I ..	17, 33, 41, 63, 82, 101, 126, 142, 164, 186, 216 238, 256, 280, 296, 301, 321, 356, 386, 406, 416, 436
57	I ..	18, 40, 42, 61, 81, 102, 127, 144, 165, 187, 217 239, 257, 271, 297, 302, 326, 357, 387, 407, 417, 437
58	I II	19, 21, 43, 62, 87, 103, 128, 145, 166, 188, 218 240, 258, 272, 298, 303, 327, 358, 388, 408, 418, 438
59	I II	20, 22, 41, 63, 88, 104, 129, 146, 167, 189, 219 223, 259, 273, 299, 304, 328, 359, 389, 409, 419, 433

Номер варианта	Номера конт-рольного задания	Номера задач, относящихся к данному заданию
60	I ..	1, 24, 42, 64, 89, 105, 130, 147, 168, 190, 220 222, 260, 274, 300, 305, 329, 360, 390, 410, 420, 440
61	I II	3, 25, 43, 65, 90, 106, 131, 148, 169, 191, 201 221, 250, 275, 281, 301, 330, 341, 361, 392, 421, 441

62	I	4, 26, 44,66, 91, 107, 132, 149, 170, 192, 202 222, 251, 276, 282, 302, 331, 342, 362, 393, 422, 442
63	I	5, 27, 45, 67, 92, 108, 133, 150, 171, 193, 203 224, 252, 277, 283, 303, 332, 343, 363, 394, 423, 443
64	I	6, 28, 46, 68, 93, 109, 134, 151, 172, 194, 204 223, 253, 278, 284, 304, 333, 344, 364, 395, 424, 444
65	I	7, 29, 47, 69, 94, 110, 135, 152, 173, 195, 205 225, 254, 279, 285, 305, 334, 345, 365, 396, 425, 445
66	I	8, 30, 48, 70, 95, 111, 136, 153, 174, 196, 206 226, 255, 280, 286, 306, 335, 346, 366, 397, 426, 446
67	I	9, 31, 49, 71, 96, 112, 137, 154, 175, 197, 207 227, 256, 261, 287, 307, 336, 347, 367, 398, 427, 446
68	I	10, 32, 50, 72, 97, 113, 138, 155, 176, 198, 208 228, 257, 262, 288, 308, 337, 348, 368, 399, 428, 447
69	I	11, 33, 51, 73, 98, 114, 139, 156, 177, 199, 209 229, 258, 263, 289, 309, 338, 349, 369, 400, 429, 448
70	I	12, 34, 52, 74, 99, 115, 140, 157, 178, 200, 210 230, 259, 264, 290, 310, 339, 350, 370, 391, 430, 449
71	I	13, 35, 53, 75, 100, 116, 121, 158, 178, 181, 211 231, 260, 265, 291, 311, 340, 351, 371, 404, 411, 450
72	I	14, 36, 54, 76, 86, 117, 122, 159, 180, 182, 212 232, 241, 266, 292, 312, 321, 352, 372, 401, 412, 431
73	I	15, 37, 55, 77, 85, 118, 123, 160, 162, 183, 213 233, 242, 267, 293, 313, 322, 353, 373, 402, 413, 432
74	I	16, 38, 56, 78, 84, 119, 124, 142, 161, 184, 214 234, 243, 268, 294, 314, 323, 354, 374, 403, 414, 433

Номер варианта	Номера конт-рольного задания	Номера задач, относящихся к данному заданию
75	I	17, 39, 57, 79, 83, 120, 125, 141, 163, 185, 215 235, 244, 269, 295, 315, 324, 355, 375, 406, 415, 434
76	I	18, 40, 58, 80, 82, 101, 126, 143, 164, 186, 216 236, 245, 270, 296, 316, 325, 356, 376, 407, 416, 435

77	I ..	19, 23, 59, 61, 81, 102, 127, 144, 165, 187, 217 237, 246, 271, 297, 317, 326, 357, 377, 408, 417, 436
78	I ..	20, 21, 60, 62, 100, 103, 103, 128, 145, 166, 188, 218 238, 247, 272, 298, 318, 327, 358, 378, 409, 418, 437
79	I ..	4, 22, 51, 63, 99, 104, 129, 146, 167, 189, 219 239, 248, 273, 300, 319, 328, 359, 379, 410, 419, 438
80	I ..	5, 23, 52, 64, 98, 105, 130, 147, 168, 190, 220 240, 249, 274, 281, 320, 329, 360, 380, 391, 420, 439
81	I ..	6, 24, 53, 65, 97, 106, 131, 148, 169, 191, 211 231, 250, 275, 282, 301, 330, 351, 381, 392, 421, 440
82	I ..	7, 25, 54, 66, 96, 107, 132, 149, 170, 192, 212 232, 251, 276, 283, 302, 334, 352, 382, 393, 422, 441
83	I ..	8, 26, 55, 67, 95, 108, 133, 150, 171, 193, 213 233, 252, 277, 284, 303, 335, 353, 383, 394, 423, 442
84	I	9, 27, 56, 68, 94, 109, 134, 151, 172, 194, 214 234, 253, 278, 285, 304, 336, 354, 384, 395, 424, 443
85	I ..	10, 28, 57, 69, 93, 110, 135, 152, 173, 195, 215 235, 254, 279, 286, 305, 337, 355, 385, 396, 425, 444
86	I ..	11, 29, 58, 70, 92, 111, 136, 153, 174, 196, 216 236, 255, 280, 287, 306, 338, 356, 386, 397, 426, 446
87	I ..	12, 30, 59, 71, 91, 112, 137, 154, 175, 197, 217 237, 256, 264, 288, 307, 339, 357, 387, 398, 427, 445
88	I II	13, 31, 60, 72, 90, 113, 138, 155, 176, 198, 218 238, 257, 265, 289, 308, 340, 358, 388, 399, 428, 447
89	I II	14, 32, 41, 73, 89, 114, 139, 156, 177, 199, 219 239, 258, 266, 290, 309, 331, 359, 389, 400, 429, 448

Номер варианта	Номера конт-рольного задания	Номера задач, относящихся к данному заданию
90	I ..	15, 33, 42, 74, 88, 115, 140, 157, 178, 200, 220 240, 259, 267, 291, 310, 332, 360, 390, 401, 430, 449
91	I ..	16, 34, 43, 75, 87, 116, 131, 158, 179, 181, 201 221, 260, 268, 292, 311, 333, 341, 365, 402, 416, 450
92	I ..	17, 35, 44, 76, 86, 117, 132, 159, 180, 182, 202 222, 241, 269, 293, 312, 321, 342, 367, 403, 417, 431

93	I II	18, 36, 45, 77, 85, 118, 133, 160, 161, 183, 203 223, 242, 270, 294, 313, 322, 343, 369, 404, 418, 432
94	I II	19, 37, 46, 78, 84, 119, 134, 141, 162, 184, 204 224, 243, 261, 295, 314, 323, 344, 371, 405, 419, 433
95	I II	20, 38, 47, 79, 83, 120, 135, 142, 163, 185, 205 225, 244, 262, 296, 315, 324, 345, 375, 406, 420, 434
96	I II	1, 39, 48, 80, 82, 110, 136, 143, 164, 186, 206 226, 245, 263, 297, 316, 325, 346, 377, 407, 421, 435
97	I II	2, 40, 49, 61, 81, 111, 137, 144, 165, 187, 207 227, 246, 271, 298, 317, 326, 347, 380, 408, 422, 436
98	I II	3, 24, 50, 62, 100, 112, 138, 145, 166, 188, 208 228, 247, 272, 299, 318, 327, 348, 383, 409, 423, 437
99	I	4, 25, 51, 63, 99, 113, 139, 146, 167, 189, 209 229, 248, 273, 300, 319, 328, 349, 384, 410, 424, 438
100	I II	5, 26, 52, 64, 98, 114, 140, 147, 168, 190, 210 230, 249, 274, 281, 320, 329, 350, 385, 391, 425, 450

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Каждый студент выполняет вариант контрольных заданий, обозначенный двумя последними цифрами номера студенческого билета (шифра). Например, номер студенческого билета 80—594, две последние цифры — 94, им соответствует вариант контрольного задания 94.

КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 1

ЭКВИВАЛЕНТЫ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Понятие эквивалента, укоренившееся в химии, появилось после работ Рихтера (1793), открывшего закон эквивалентов и предложившего новый термин «стехиометрия».

С введением новой физической величины – количества вещества – изменилось содержание понятия «эквивалент».

В некоторых химических реакциях, в частности кислотно-основных, окислительно-восстановительных, ионообменных, принимает участие не все вещество в целом, а лишь его часть, называемая эквивалентом.

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

Эквивалент элемента в соединении зависит от валентности и может быть определен как величина, обратная валентности.

HCl $Э_{Cl}=1/1=1$ NH_3 $Э_N=1/3$ CuO $Э_{Cu}=1/2$

H_2S $Э_S=1/2$ CH_4 $Э_C=1/4$ Cu_2O $Э_{Cu}=1$

Масса одного эквивалента элемента (вещества) называется его *эквивалентной массой* или *молярной массой эквивалента вещества В*. Молярная масса эквивалента обозначается как $M_{ЭК}(B)$ и измеряется в г/моль. Она рассчитывается из произведения молярной массы на эквивалент по соотношению:

$$M_{ЭК}(B) = Э \cdot M_B.$$

В вышеуказанных соединениях молярные массы эквивалентов элементов равны соответственно

$M_{ЭК}(Cl)=1\cdot 35,5=35,5$ г/моль $M_{ЭК}(S)=1/2\cdot 32=16$ г/моль

$M_{ЭК}(N)=1/3\cdot 14=4,67$г/моль $M_{ЭК}(C)=1/4\cdot 12=3$г/моль

Эквиваленты сложных соединений определяются следующим образом. Эквивалент кислоты – это величина, обратная основности.

$Э_{H2SO4}=1/2$ $Э_{HNO3}=1$ $Э_{H3PO4}=1/3$

Молярные массы эквивалентов этих кислот следующие:

$M_{ЭК}(H_2SO_4)=49$г/моль, $M_{ЭК}(HNO_3)=63$г/моль, $M_{ЭК}(H_3PO_4)=32,7$г/моль.

Эквивалент основания – величина, обратная кислотности основания.

$Э_{KOH}=1$ $M_{ЭК}(KOH)=56$ г/моль

$Э_{Fe(OH)3}=1/3$ $M_{ЭК}(Fe(OH)_3)=1/3\cdot 107=35,65$ г/моль

Эквивалент соли рассчитывается как величина, обратная произведению валентности металла на число ионов металла.

$Э_{KCl}=1$ $M_{ЭК}(KCl)=74,5$г/моль

$Э_{Cu3(PO4)2}=1/2\cdot 3=1/6$ $M_{ЭК}(Cu_3(PO_4)_2)=1/6\cdot 382=63,4$ г/моль

Эквивалент оксида рассчитывается аналогично эквиваленту соли как величина, обратная произведению валентности элемента, образующего оксид, на число атомов этого элемента.

$Э_{CuO}=1/2\cdot1=1/2$ $M_{ЭК}(CuO)=1/2\cdot80=40$ г/моль

$Э_{Cu2O}=1/1\cdot2=1/2$ $M_{ЭК}(Cu_2O)=40$г/моль

$Э_{N2O5}=1/5\cdot2=1/10$ $M_{ЭК}(N_2O_5)=1/10\cdot108=10,8$ г/моль

Эквиваленты, а, следовательно, и молярные массы эквивалентов кислот, оснований, солей зависят от течения реакций, в которых участвуют. У одноосновных кислот (HNO_3, HCl, HI, HBr, HNO_2 и т.д.) и однокислотных оснований (NaOH, KOH, LiOH и т.д.) эквивалент в любых реакциях равен единице, следовательно, молярная масса эквивалента таких соединений определяется их молярной массой и в реакциях не изменяется. У многоосновных кислот, многокислотных оснований, а также их солей эквивалент определяется стехиометрией реакции. В качестве примера рассмотрим реакции взаимодействия фосфорной кислоты со щелочью с образованием трех различных солей и рассчитаем эквивалент и молярную массу эквивалента H_3PO_4 в каждом конкретном случае.

$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$

$Э_{H3PO4}=1$ $M_{ЭК}(H_3PO_4)=98$ г/моль

$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$

$Э_{H3PO4}=1/2$ $M_{ЭК}(H_3PO_4)=49$ г/моль

$H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O$

$Э_{H3PO4}=1/3$ $M_{ЭК}(H_3PO_4)=32,7$г/моль

Аналогично эквивалент рассчитывается для оснований, которые образуют несколько солей. Например,

$Mg(OH)_2 + HCl = MgOHCl + H_2O$

$Э_{Mg(OH)2}=1$ $M_{ЭК}(Mg(OH)_2)=58$ г/моль

$Mg(OH)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2O$

$Э_{Mg(OH)2}=1/2$ $M_{ЭК}(Mg(OH)_2)=29$г/моль

Таким образом, в реакциях ионного обмена эквивалент кислоты или основания определяется числом ионов водорода или гидроксильных ионов, принявших участие в образовании соли.

В окислительно-восстановительных реакциях эквивалент для окислителя или восстановителя определяют по числу электронов, которое принимает окислитель или отдает восстановитель. Например, в реакциях

$$5K_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 3H_2O$$

$$Mn^{7+} + 5e \rightarrow Mn^{2+}$$

$$S^{4+} - 2e \rightarrow S^{6+}$$

$Э_{KMnO4}=1/5$ $M_{эк}(KMnO_4)=158\cdot1/5=31,6$ г/моль

$Э_{K2SO3}=1/2$ $M_{эк}(K_2SO_3)=158\cdot1/2=79$г/моль

Формулировка закона эквивалентов: *Вещества взаимодействуют друг с другом в строго определенных количествах, пропорциональных их эквивалентам. Массы реагирующих веществ пропорциональны молярным массам эквивалентов этих веществ.*

Математически закон эквивалентов выражается:

$m_A/m_B = M_{эк}(A) / M_{эк}(B)$. Или через объемы: $m_A/m_{эк}(A) = V_B / V_{эк}(B)$

Пример 1. На восстановление 7,09 г оксида двухвалентного металла требуется 2,24 водорода, измеренного при н. у.* Вычислить эквивалент и эквивалентную массу окси, эквивалент и эквивалентную массу металла. Чему равна атомная масса металла?

* Нормальные условия: 760 мм рт. ст. = 1 атм, или по Международной системе единиц (СИ) $1,0131\cdot0^5$ Па, 273 К, или 0°С.

Решение. По закону эквивалентов массы веществ m_1 и m_2, вступающих в реакцию, пропорциональны их эквивалентным массам $M_{эк}(1)$ и $M_{эк}(2)$:

$$m_1 / M_{(эк)}1 = m_2 / M_{(эк)}2 \qquad (1)$$

$$m_{(MeO)}/M_{эк}(MeO) = m_{(H2)}/M_{эк}(H_2). \qquad (2)$$

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

В (2) $m_{(H2)}/M_{эк}(H_2)$ отношение заменяем равным ему отношением

$V_{H2} / V_{эк}(H_2)$, где V_{H2} – объем водорода; $V_{эк}(H_2)$ – эквивалентный объем водорода.

$$m_{MeO}/M_{эк}(MeO) = V_{H2}/V_{эк}(H_2) \qquad (3)$$

Эквивалентная масса водорода (1,008 г) равна половине его молярной массе (2,016 г), поэтому согласно следствию из закона Авогадро (при н. у.)

$V_{эк}(H_2) = 22,4 / 2 = 11,2$ л/моль.

Из (3) находим эквивалентную массу оксида металла (MeO):

$$7,09 / M_{эк}(MeO) = 2,24 / 11,2;$$

$$M_{эк}(MeO) = 7,09 \cdot 11,02 / 2,24 = 35,45 \text{ г/моль.}$$

По закону эквивалентов $M_{эк}(MeO) = M_{эк}(Me) + M_{эк}(O)$, отсюда

$M_{эк}(Me) = M_{эк}(MeO) - M_{эк}(O) = 35,45 - 8 = 27,45$ г/моль.

Атомную массу металла определяем из соотношения $M_{эк} = A/B$,

где $M_{эк}$ – эквивалентная масса, A – атомная масса, B – валентность элемента.

$$A = M_{эк} \cdot B = 27,45 \cdot 2 = 54,9.$$

Пример 2. Сколько металла, эквивалентная масса которого равна 12,16 г/моль, взаимодействует с 310 $см^3$ кислорода, измеренного при н. у.?

Решение. Один моль O_2 (M=32 г/моль) при н. у. занимает объем 22,4 л/моль, а объем одного эквивалента кислорода ($M_{эк}(O)$=8 г/моль) 22,4/4=5,6 л. По закону эквивалентов

$$m_{Me} / M_{эк}(O) = V(O_2)/V_{эк}(O) \text{ или } m_{Me}/12,6 = 310/5600,$$

откуда

$$m_{Me} = 12,6 \cdot 310/5600 = 0,673 \text{ г/моль.}$$

Пример 3. Вычислить эквивалентные массы H_2SO_4 и $A1(OH)_3$ в реакциях, выраженных уравнениями:

$$H_2SO_4 + KOH = KHSO_4 + H_2O \quad (1)$$

$$H_2SO_4 + Mg = MgSO_4 + H_2 \quad (2)$$

$$A1(OH)_3 + HC1 = A1(OH)_2C1 + H_2O \quad (3)$$

$$A1(OH)_3 + 3HNO_3 = A1(NO_3)_3 + 3H_2O \quad (4)$$

Решение. Эквивалентная масса сложного вещества, так же как и эквивалентная масса элемента, может иметь различные значения и зависит от того, в какую реакцию обмена вступает это вещество. Эквивалентная масса кислоты (основания) равна молярной массе (М), деленной на число атомов водорода, замещенных в данной реакции на металл (на число вступающих в реакцию гидроксильных групп). Следовательно, эквивалентная масса H_2SO_4 в реакции (1) равна М (H_2SO_4) а в реакции (2) — М (H_2SO_4)/2. Эквивалентная масса $A1(OH)_3$ в реакции (3) равна

$M(Al(OH)_3)$, а в реакции (4) —$M(Al(OH)_3)$ /3.

Задачу можно решить и другим способом. Так как H_2SO_4 взаимодействует с одним эквивалентом КОН и двумя эквивалентами магния, то ее эквивалент равен в реакции (1) М/1 и в реакции (2) М/2. $A1(OH)_3$ взаимодействует с одним эквивалентом НС1 и тремя эквивалентами HNO_3, поэтому его эквивалент в реакции (3) равен М/1, в реакции (4) М/3.

Пример 4. Из 3,85 г нитрата металла получено 1,60 г его гидроксида. Вычислить эквивалентную массу металла ($M_{эк}(Me)$).

Решение. При решении задачи следует иметь в виду: а) эквивалентная масса гидроксида равна сумме эквивалентных масс металла и гидроксильной группы; б) эквивалентная масса соли равна сумме эквивалентных масс металла и кислотного остатка. Учитывая сказанное, подставляем соответствующие данные в (1) (пример 1):

$$3,85/1,60 = (M_{эк}(Me) + M_{эк}(NO_3^-)) /(M_{эк}(Me) + M_{эк}(OH^-);$$

$$3,85/1,60 = M_{эк}(Me) +62/ M_{эк}(Me) +17;$$

$$M_{эк}(Me) = 15 \text{ г/моль}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. При восстановлении водородом 10,17 г оксида двухвалентного металла образовалось 2,25 г воды, эквивалентная масса которой 9,00 г/моль. Вычислите эквивалентную массу оксида и эквивалентную массу металла. Чему равна атомная масса металла?

2. Эквивалентная масса трехвалентного металла равна 9 г/моль. Вычислите атомную массу металла, эквивалентную массу его оксида и процентное содержание кислорода в оксиде.

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

4. Из 1,3 г гидроксида металла получается 2,85 г сульфата этого же металла. Вычислите эквивалентную массу металла. Ответ: 9 г/моль.

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

6. Один оксид марганца содержит 22,56% кислорода, а другой — 50,50%. Вычислите эквивалентные массы марганца в этих оксидах и составьте их формулы.

7. При сгорании серы в кислороде образовалось 12,8 г SO_2. Чему равны эквивалентные массы серы и ее оксида?

8. Вычислите эквивалентные массы H_3PO_4 в реакциях образования: а) гидрофосфата; б) дигидрофосфата; в) ортофосфата.

9. В 2,48 г оксида одновалентного металла содержится 1,84 г металла. Вычислите эквивалентные массы металла и его оксида.

10. Чему равна эквивалентная масса воды при взаимодействии ее а) с натрием; б) с оксидом натрия. Ответ: 18 г/моль; 9 г/моль.

11. При восстановлении 1,2 г оксида металла водородом образовалось 0,27 г воды. Вычислите эквивалентную массу оксида и эквивалентную массу металла.

12. Напишите уравнения реакций $Fe(OH)_3$ с соляной кислотой, при которых образуются следующие соединения железа: а) дигидроксохлорид; б) гидроксодихлорид; в) трихлорид. Вычислите эквивалентные массы $Fe(OH)_3$ в каждой из этих реакций.

13. Избытком едкого кали подействовали на растворы: а) дигидрофосфата калия; б) дигидроксонитрата висмута (+3). Напишите уравнения реакций этих веществ с КОН и определите их эквивалентные массы.

14. Вещество содержит 39,0% серы, эквивалентная масса которой 16,0 г/моль и мышьяк. Вычислите эквивалентную массу и валентность мышьяка, составьте формулу этого вещества.

15. Избытком соляной кислоты подействовали на растворы, а) гидрокарбоната кальция; б) гидроксодихлорида алюминия. Напишите уравнения реакций этих веществ с HCl и определите их эквивалентные массы.

16. При окислении 16,74 г двухвалентного металла образовалось 21,54 г оксида. Вычислите эквивалентные массы металла и его оксида. Чему равна атомная масса металла?

17. При взаимодействии 3,24 г трехвалентного металла с кислотой выделяется 4,03 л водорода, измеренного при н. у. Вычислите эквивалентную массу и атомную массу металла.

18. В оксидах азота на два атома приходится: а) пять; б) четыре; в) один атом кислорода. Вычислите эквивалентные массы азота в оксидах и эквивалентные массы оксидов.

19. Одна и та же масса металла соединяется с 1,591 г галогена и с 70,2 $см^3$ кислорода, измеренного при н. у. Вычислите эквивалентную массу галогена. Ответ: 126,9 г/моль.

20. На нейтрализацию 0,943 г фосфористой кислоты H_3PO_3 израсходовано 1,291 г КОН. Вычислите эквивалентную массу кислоты и ее основность.

Ответ: 41 г/моль; 2.

СТРОЕНИЕ АТОМОВ

Состояние электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами: главным − n, орбитальным − l, магнитным − m_l и спиновым − m_s.

Главное квантовое число (n) − определяет общую энергию электрона на данной орбитали и его удаленность от ядра. Оно может принимать любые целые значения, начиная с единицы (n = 1, 2, 3, ...). Энергетический минимум − у электронов первого уровня. Они наиболее прочно связаны с ядром. Число заполняемых электронами энергетических уровней в атоме численно равно номеру периода, в котором находится атом данного элемента. Элементы первого периода имеют один энергетический уровень, второго − два энергетических уровня и т.д.

Максимальное число электронов на энергетическом уровне равно $N= 2n^2$, где N − число электронов; n − главное квантовое число (номер) уровня.

Изменение главного квантового числа соответствует скачкообразному изменению размера электронного облака: увеличение значения числа n соответствует увеличению электронного облака и уменьшению энергии связи электрона с ядром и наоборот.

В пределах одного энергетического уровня электроны отличаются своими энергетическими подуровнями. Существование различий в энергетическом состоянии электронов, принадлежащих к различным подуровням данного энергетического уровня, описывается *орбитальным (побочным) квантовым числом (l)*. Это число принимает значения от 0 до (n−1). Обычно численные значения принято обозначать следующими буквенными символами:

значения *l* 0 1 2 3

буквенные обозначения s p d f

В этом случае говорят о s- , p-, d-, f-орбиталях. При n=1 возможна только одна форма орбитали, при n=2 − две формы орбитали и т.д. Согласно квантово-механическим представлениям s орбиталь имеет форму шара, p − форму гантели. Формы облаков d и f намного сложнее.

Электроны, вращающиеся на различных орбиталях, обладают различным запасом энергии. Чем сложнее движение, тем больше запас энергии. $E_s < E_p < E_d < E_f$.

Для характеристики пространственного расположения орбиталей применяется *магнитное квантовое число* - m_l.

$m_l = 0; \pm1; \pm2; ... \pm l$

Число значений магнитного квантового числа зависит от орбитального квантового числа и равно (2l + 1).

Орбитальное квантовое число l	Магнитное квантовое число m_l	Число орбиталей с данным значением l
0	0	1
1	1; 0; -1	3
2	2; 1; 0; -1; -2	5
3	3,2,1,0,-1,-2,-3	7

Таким образом s-состоянию отвечает одна орбиталь; p − 3 и т.д.

На основании спектроскопических данных было показано, что кроме различия размеров облаков, их формы и характера расположения относительно друг друга, электроны различаются спином. Для характеристики спина служит *спиновое квантовое число* - m_s, которое характеризует вращение электрона вокруг своей оси и принимает значение ±1/2. Следовательно, электрон в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами.

При переходе электрона из одного квантового состояния в другое меняются значения квантовых чисел. Это означает перестройку электронного облака, поглощение или испускание атомом соответствующего кванта энергии. При химических реакциях ядра реагирующих атомов остаются без изменения, таким образом, химические и физические свойства атомов зависят от строения электронных оболочек атомов.

Для объяснения строения электронных оболочек атома служат три основных правила:

1. Принцип Паули;
2. Принцип наименьшей энергии;
3. Правило Гунда.

В 1925 году Паули сформулировал *принцип* (или запрет*)* *Паули*:

в атоме не может быть двух и более электронов, обладающих одинаковыми свойствами, т.е. не может быть двух и более электронов, обладающих одинаковым значением всех четырех квантовых чисел.

Правило Гунда: при данном значении *l* (т.е. в пределах определенного подуровня) электроны располагаются таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным. Т.е., если в трех p-ячейках атома азота надо расположить три электрона, то они будут располагаться каждый в отдельной ячейке.

$2p^{3:}$ $\underline{\uparrow}$ $\underline{\uparrow}$ $\underline{\uparrow}$ в этом случае $\Sigma = +1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$.

Если же электроны расположить иначе, то $\Sigma = + 1/2 - 1/2 + 1/2 = 1/2$, а это меньше чем в первом случае.

Принцип наименьшей энергии в атоме*: каждый электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальна (что отвечает его наибольшей связи с ядром).* Т.е., электрон в основном состоянии занимает уровень не с минимальным значением n, а с наименьшим значением суммы $(n + l)$. В этом случае, когда для двух подуровней суммы значений $(n + l)$ равны, сначала идет заполнение подуровня с меньшим значением n. Например, на подуровнях 3d; 4p; 5s сумма значений n и *l* равна пяти. В этом случае происходит заполнение подуровней с меньшими значениями n, то есть $3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s$.

Согласно принципу наименьшей энергии орбитали можно расположить в ряд $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d$ и т.д. Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням изображают в виде электронных формул.

Заполнение электронных энергетических уровней и подуровней в периодической системе следующее:

1 период	2 период	3 период	4 период	5 период	6 период
1s	2s 2p	3s 3p	4s 3d 4p	5s 4d 5p	6s 4f 5d 6p

Например, $_{6}C$: $1s^2 2s^2 2p^2$; $_{17}Cl$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Структуру электронных оболочек изображают с помощью энергетических или квантовых ячеек − графические электронные формулы.

Основное состояние атома − это когда электроны в атоме заполняют орбитали в соответствии с законом минимальной энергии.

Если атому сообщается извне дополнительная энергия, то происходит переход электронов на свободные орбитали. Такое состояние атом называется возбужденным.

В зависимости от электронной структуры различают несколько семейств элементов: если последним заполняется s-подуровень любого уровня, то эти элементы относятся к s-семейству; если p – то к p-семейству и так далее.

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

22. Напишите электронные формулы атомов фосфора и ванадия. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

23. Какое максимальное число электронов могут занимать *s-, p-, d- и f*-орбитали данного энергетического уровня? Почему?

24. Напишите электронные формулы атомов марганца и селена. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

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

26. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 17 и 29. У последнего происходит провал одного 4*s*-электрона на 3*d*-подуровень К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

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

28. Пользуясь правилом Гунда, распределите электроны по орбиталям, отвечающим низшему энергетическому состоянию атомов: марганца, азота, кислорода, кремния,

29. Внешние уровни атомов имеют вид: $2s^2 2p^1$, $4s^2 4p^2$, $5s^2 5p^4$, $6s^1$. В каких периодах и в каких подгруппах находятся эти элементы? К каким электронным семействам они принадлежат?

30. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 14 и 40. Какие электроны этих атомов являются валентными?

31. Укажите квантовые числа (n, l, m_l, m_s) электрона, который является последним по порядку заполнения, и определите число неспаренных электронов в атоме элемента пятого периода седьмой группы главной подгруппы.

32. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 16 и 28. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

33. Пользуясь правилом Гунда, распределите электроны по орбиталям, отвечающим высшему энергетическому состоянию атомов: фосфора, алюминия, кремния, серы.

34. Сколько и какие значения может принимать магнитное квантовое число m_l при орбитальном квантовом числе l = 0; 1; 2 и 3? Какие элементы в периодической системе носят название *s-, p-, d-, f*-элементов? Приведите примеры.

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

36. Чем отличается последовательность в заполнении атомных орбиталей у атомов *d*-элементов от последовательности заполнения их у атомов *s- и p*-элементов? Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 46, учитывая, что, находясь в пятом периоде, атомы этого элемента на пятом энергетическом уровне не содержат ни одного электрона.

37. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 24 и 33, учитывая, что у первого происходит провал одного 4s-электрона на 3d-подуровень. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

38. Значения какого квантового числа определяют число *s-, p-, d- и f*-орбиталей на энергетическом уровне? Сколько всего *s-, p- и d*-электронов в атоме кобальта?

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

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

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

В периодической системе 7 периодов: I, II, III – малые, IV, V, VI, VII – большие; в I – 2 элементов, во II и III – по 8 элементов, в IV и V – по 18 элементов, в VI – 32 элемента, в VII (незавершенный) – 30 элементов. Элементы II и III периодов называются типическими: их свойства закономерно изменяются от типичного металла до инертного газа.

В VI периоде после лантана (La) располагаются 14 элементов с порядковыми номерами 58 – 71, это *лантаноиды* (подобные лантану). Химические свойства этих элементов очень сходные между собой из–за подобия в строении электронных оболочек. Все они реакционноспособны, имеют устойчивую степень окисления +3, разлагают воду с образованием водорода и гидроксида металла и т. д.

В VII периоде 14 элементов с № 90–103 образуют семейство *актиноидов,* по свойствам близким к лантаноидам.

По вертикали элементы располагаются в группах – главных и побочных. В главные подгруппы входят элементы малых периодов и стоящие под ними элементы больших периодов. Это элементы подгруппы А. В побочные подгруппы входят элементы больших периодов – подгруппа В.

Теория строения атома позволила выделить электронные семейства:

s – элементы (заполняется s – подуровень);

p – элементы (заполняется p – подуровень);

d – элементы (заполняется d – подуровень);

f – элементы (заполняется f – подуровень);

Учение о строении атома вскрыло глубокий физический смысл периодического закона. Главная характеристика атома любого элемента – величина положительного заряда ядра. От заряда зависят все свойства элементов и положение их в периодической системе.

Современная формулировка периодического закона.

«*Свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величин заряда ядер их атомов».*

Теория строения атомов объясняет периодическое изменение свойств элементов: *возрастание положительного заряда атомных ядер от 1 до 116 приводит к периодическому повторению у атомов элементов строения внешнего энергетического уровня. Т. к. от числа электронов на внешнем уровне зависят, в основном свойства элементов, то и они периодически повторяются. В этом заключается физический смысл закона.*

Атомы первых элементов периодов имеют на внешнем уровне по 1 или 2 электрона в s – подуровне и поэтому проявляют сходные свойства: легко отдают их и заряжаются положительно, проявляя металлический характер (это активные восстановители).

$Na^0 – 1e^- = Na$; окисление, Na^0 – восстановитель.

Внешние уровни у атомов последних элементов периодов содержат по 8 электронов (завершенные слои). Это объясняет их инертные свойства – они не отдают и не принимают электронов.

Галогены имеют на внешнем электронном слое 7 электронов, они легко принимают 1 электрон и превращаются в анион.

$Cl^0 + 1e^- = Cl^{-1}$; восстановление, Cl^0 – окислитель.

В малых периодах с ростом положительного заряда ядра последовательно возрастает число электронов на внешнем уровне от 1–2 до 7–8. Период начинается щелочным металлом, затем металлические свойства слабеют и растут неметаллические.

В больших периодах с ростом заряда ядра заполнение электронов происходит сложнее, что объясняет и более сложное изменение свойств.

Физический смысл номера группы. Номер периода равен числу энергетических уровней атомов, т. е. в структуре каждого первого элемента периода появляется новый энергетический уровень.

Номер группы показывает (для элементов главных подгрупп) число валентных электронов на внешнем уровне, которые могут участвовать в образовании связей с другими элементами.

В пределах одной подгруппы с ростом заряда ядра усиливаются металлические свойства, а неметаллические убывают.

Металличность элемента – способность атома элемента легко отдавать внешние электроны и превращаться в катионы.

Неметалличность элемента – способность присоединять «чужие» электроны с образованием анионов.

Для отрыва первого электрона от нейтрального атома надо затратить энергию, которая называется энергия ионизации. Выражается она в электрон – вольтах (эВ) и численно равна потенциалу ионизации – в вольтах. (Потенциал ионизации – наименьшее напряжение электрического поля, при котором происходит ионизация атомов). Символ $E_и$.

Обычно используют понятие – первый потенциал ионизации – это энергия отрыва от атома первого электрона.

У элементов одного и того же периода при переходе от щелочного металла к инертному газу заряд ядра постепенно растет, а радиус атома уменьшается. Энергия ионизации поэтому растет, а металлические свойства ослабевают.

II период	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Энергия ионизации, эВ	5,39	9,32	8,30	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56
III период	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Потенциал ионизации, эВ	5,14	7,65	5,99	8,15	10,49	10,36	12,27	15,76

Величина энергии ионизации может служить *мерой металличности элемента: чем меньше энергия ионизации, тем легче оторвать электрон от атома, тем сильнее выражены металлические свойства.*

В пределах одной подгруппы энергии ионизации в направлении сверху вниз уменьшаются (металлические свойства усиливаются). Это объясняется тем, что растут атомные радиусы, слабеет связь валентных электронов с ядром, их легче оторвать от атома. Атомы могут не только отдавать, но и присоединять электроны.

Энергия, выделяющаяся при присоединении «чужого» электрона к свободному атому, называется сродством атома к электрону (E_e, эВ).

Сродство к электрону атомов металлов близко к нулю или отрицательно, т. е. для них присоединение электронов энергетически невыгодно. Сродство к электрону у атомов неметаллов всегда положительно и чем больше, тем ближе к благородному газу расположен элемент в периодической системе. Величину сродства измерить трудно. Наибольшие величины – у галогенов, т. к. на внешнем уровне у них – 7 электронов. У Mg и Be – отрицательное сродство, что подтверждает повышенную устойчивость их электронных конфигураций (s^2).

Сумма энергии ионизации и энергии сродства атома к электрону представляет собой электроотрицательность элемента.

Электроотрицательность (ЭО) характеризует способность атома в молекуле притягивать к себе электроны (увеличивать вокруг себе электронную плотность). У инертных газов ЭО нет – внешний уровень укомплектован до 8 e^-.

Величина электроотрицательности подчиняется закону периодичности – в периоде растет, в группе – уменьшается.

Это мера неметалличности, чем она больше, тем сильнее элемент проявляет свойства неметаллов (легче окисляется).

Надо помнить, что деление на металлы и неметаллы условно. Элементы двойственны по свойствам: с усилением неметаллических свойств, слабеют металлические и наоборот. Условной границей между металлами и неметаллами считают ЭО = 2,0 ед. Зачем нужна величина ЭО?

Пользуясь ЭО, можно определить направление перехода электронов в химических реакциях между элементами. Так в реакции:

$2Na + H_2 = 2NaH$

переход электронов происходит от Na к H, т. к. $ЭО_{Na}$ = 1,01 меньше, чем $ЭО_H$ = 2,10, т. е. водород является окислителем, Na – восстановителем

$Na – e^- = Na^+$

$2H + 2e^- = 2H^-$

В другой реакции, между H и F:

$H_2 + F_2 = 2HF$, водород будет восстановителем, F – окислителем, т. к. $ЭО_H$ =2,1 < $ЭО_F$=4,1, т. е. электрон захватывается более электроотрицательными элементами:

$2H - 2e^- = 2H^+$

$2F + 2e^- = 2F^-$

Таким образом – электроотрицательность очень важная величина, которая определяет направление химических реакций, а также вид связи при образовании молекул.

41. Исходя из положения германия, цезия и технеция в периодической системе составьте формулы следующих соединений: мета- и ортогерманиевой кислот, дигидрофосфата цезия и оксида технеция, отвечающего его высшей степени окисления. Изобразите графически формулы этих соединений.

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

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

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

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

46. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов третьего периода периодической системы, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменяется химический характер этих соединений при переходе от натрия к хлору?

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

48. Какие элементы образуют газообразные соединения с водородом? В каких группах периодической системы находятся эти элементы? Составьте формулы

водородных и кислородных соединений хлора, теллура и сурьмы, отвечающих их низшей и высшей степеням окисления.

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

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

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

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

53. Почему марганец проявляет металлические свойства, а хлор — неметаллические? Ответ мотивируйте строением атомов этих элементов. Напишите формулы оксидов и гидроксидов хлора и марганца.

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

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

56. К какому семейству относятся элементы, в атомах которых последний электрон поступает на 4*f*- и на 5*f*-орбитали? Сколько элементов включает каждое из этих семейств? Как отражается на свойствах этих элементов электронное строение их атомов?

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

58. Какова современная формулировка периодического закона? Объясните, почему в периодической системе элементов аргон, кобальт, теллур и торий помещены

соответственно перед калием, никелем, йодом и протактинием, хотя и имеют большую атомную массу?

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

60. Какую высшую степень окисления могут проявлять германий, ванадий, марганец и ксенон? Почему? Составьте формулы оксидов данных элементов, отвечающих этой степени окисления.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ. КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА.

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

62. Какая ковалентная связь называется неполярной и какая полярной? Что служит количественной мерой полярности ковалентной связи? Составьте электронные схемы строения молекул N_2, H_2O, HI. Какие из них являются диполями?

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

64. Как метод валентных связей (ВС) объясняет линейное строение молекулы $BeC1_2$ и тетраэдрическое – CH_4?

65. Какая ковалентная связь называется σ-связью и какая π-связью? Разберите на примере строения молекулы азота.

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

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

68. Что называется дипольным моментом? Какая из молекул HC1, HBr, HI имеет наибольший дипольный момент? Почему?

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

70. Составьте электронные схемы строения молекул Cl_2, H_2S, CCl_4. В каких молекулах ковалентная связь является полярной? Как метод валентных связей (ВС) объясняет угловое строение молекулы H_2S?

71. Чем отличается структура кристаллов NaCl от структуры кристаллов натрия? Какой вид связи осуществляется в этих кристаллах? Какие кристаллические решетки имеют натрий и NaCl? Чему равно координационное число натрия в этих решетках?

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

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

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

75. Какие силы молекулярного взаимодействия называются ориентационными, индукционными и дисперсионными? Когда они возникают и какова природа этих сил?

76. Какая химическая связь называется координационной или донорно-акцепторной? Разберите строение комплекса $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. Укажите донор и акцептор. Как метод валентных связей (ВС) объясняет тетраэдрическое строение этого иона?

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

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

79. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы F_2 в методе МО. Сколько электронов находится на связывающих и разрыхляющих орбиталях?

80. Как метод молекулярных орбиталей объясняет большую энергию диссоциации молекулы азота? Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы N_2 в методе МО. Сколько электронов находится на связывающих и разрыхляющих орбиталях?

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ)*

* При решении задач этого раздела см. таблицу 1.

Наука о взаимных превращениях различных видов энергии называется термодинамикой. Термодинамика устанавливает законы этих превращений, а также направление самопроизвольного течения различных процессов в данных условиях. При химических реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, рвутся связи в исходных веществах и возникают новые связи в конечных продуктах. Эти изменения сопровождаются поглощением или выделением энергии. В большинстве случаев этой энергией является теплота. Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется термохимией.

Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называются экзотермическими, а те, которые сопровождаются поглощением теплоты, – эндотермическими. Теплоты реакций являются, таким образом, мерой изменения свойств системы, и знание их может иметь большое значение при определении условий протекания тех или иных реакций.

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

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

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

Внутренняя энергия, как и любой вид энергии, является *функцией состояния,* т. е. ее изменение однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс $\Delta U = U_2 — U_1$ где ΔU – изменение внутренней энергии системы при переходе от начального состояния (U_1) в конечное (U_2).

Если $U_2 > U_1$ то $\Delta U > 0$.

Если $U_2 < U_1$, то $\Delta U < 0$.

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

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V;$$

$$Q_p = (U_2 — U_1) + p(V_2 — V_1);$$

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

Сумму U+pV обозначим через H, тогда

$$Q_p = H_2 — H_1 = \Delta H.$$

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

Энтальпия (H), как и внутренняя энергия (U), является функцией состояния, ее изменение (ΔH) определяется только начальными и конечными состояниями системы и не зависит от пути перехода. Нетрудно видеть, что теплота реакции в изохорно-изотермическом процессе (Q_v) (V= const; T=const), при котором $\Delta V=0$, равна изменению внутренней энергии системы ΔU, $Q_V = \Delta U$.

При экзотермических реакциях энтальпия системы уменьшается и $\Delta H < 0$ ($H_2 < H_1$), а при эндотермических энтальпия системы увеличивается и $\Delta H > 0$ ($H_2 > H_l$). В основе термохимических расчетов лежит закон Гесса (1840): «Энтальпия реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не

зависит от пути перехода». Часто в термохимических расчетах применяют следствие из закона Гесса: «Энтальпия реакции ($\Delta_r H$) равна сумме энтальпий образования ($\Delta_f H$) продуктов реакции минус сумма энтальпий образования исходных веществ, с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции»:

$$\Delta_r H^o(298\ K) = \Sigma(\Delta_f H^o(298\ K)\ прод) - \Sigma(\Delta_f H^o(298\ K)\ реаг)$$

Пример 1. При взаимодействии кристаллов хлорида фосфора (+5) с парами воды образуются жидкий хлороксид $POC1_3$ и хлористый водород. Реакция сопровождается выделением 111,4 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции.

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

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

$$PC1_5\ (к) + H_2O\ (г) = POC1_3\ (ж) + 2HC1\ (г);$$

$$\Delta_r H = -111{,}4\ кДж.$$

Пример 2. Реакция горения этана выражается термохимическим уравнением

$$C_2H_6\ (г) + 3\ {}^1/_2\ O_2\ (г) = 2CO_2\ (г) + 3H_2O\ (ж);$$

$$\Delta_r H = -\ 1559{,}87\ кДж.$$

Вычислить энтальпию образования этана, если известны энтальпии образования CO_2 (г) и H_2O (ж) (табл. 1).

Таблица 1

Вещество	Состояние	$\Delta_f H^0$(298 K) кДж/моль	Вещество	Состояние	$\Delta_f H^0$(298K) кДж/моль

CS_2	Г	+115,28	CH_3OH	Г	–201,17
NO	Г	+90,37	C_2H_5OH	Г	–235,31
C_6H_6	Г	+82,93	H_2O	Г	–241,83
C_2H_4	Г	+52,28	H_2O	Ж	–285,84
H_2S	Г	–20,15	NH_4C1	К	–315,39
NH_3	Г	–46,19	CO_2	Г	–393,51

Стандартные энтальпии образования некоторых веществ

Решение. Энтальпией образования вещества называют стандартную энтальпию такой реакции, в которой один моль этого вещества образуется из простых веществ, взятых в их устойчивом состоянии при данных условиях. Обычно энтальпии образования относят к стандартному состоянию, т. е. к 25°С (298 К), и 1 атм и обозначают через $\Delta_f H^0$(298 К). Следовательно, нужно вычислить энтальпию реакции, термохимическое уравнение которой имеет вид

$2C$ (граф) + $3H_2$ (г) = C_2H_6 (г); ΔH = ...

исходя из следующих данных:

а) C_2H_6 (г) + 3 $^1/_2$ O_2 (г) = $2CO_2$ (г) + $3H_2O$ (ж); ΔH = –1559,87 кДж;

б) С (граф) + O_2 (г) = CO_2 (г); ΔH = – 393,51 кДж;

в) H_2 (г) + $^1/_2$ O_2 (г) = H_2O (ж); ΔH = – 285,84 кДж.

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

$C_2H_6 + 3\ ^1/_2\ O_2 – 2C – 2O_2 – 3H_2 – ^3/_2\ O_2 = 2CO_2 + 3H_2O – 2CO_2 – 3H_2O$; $\Delta H(C_2H_6)$ = – 1559,87 + 787,02 + 857,52;

$C_2H_6 = 2C + 3H_2$; ΔH = + 84,67 кДж.

Так как энтальпия образования равна энтальпии разложения с обратным знаком, то $\Delta_f H$ (C_2H_6) = –84,67 кДж. К тому же результату придем, если для решения задачи применить вывод из закона Гесса:

$\Delta_r H = 2\Delta_f H_{CO_2}, + 3\Delta_f H_{H_2O} - \Delta_f H_{C_2H_6} - 3\,{}^1/_2\,\Delta_f H_{O_2}$.

Учитывая, что энтальпии образования простых веществ условно приняты равными нулю,

$\Delta_f H_{C_2H_6} = 2\Delta_f H_{CO_2} + 3\Delta_f H_{H_2O} - \Delta_r H$;

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

$\Delta_f H_{C_2H_6}$ (г) = –84,67 кДж.

Пример 3. Реакция горения этилового спирта выражается термохимическим уравнением:

C_2H_5OH (ж) + $3O_2$ (г) == $2CO_2$ (г) + $3H_2O$ (ж); $\Delta_r H$=?

Вычислить энтальпию реакции, если известно, что молярная энтальпия парообразования C_2H_5OH (ж) равна +42,36 кДж и известны энтальпии образования: C_2H_5OH (г); CO_2 (г); H_2O (ж) (табл. 1).

Решение. Для определения ΔH реакции необходимо знать энтальпию образования C_2H_5OH (ж). Последнюю находим из данных задачи:

C_2H_5OH (ж) = C_2H_5OH (г); $\Delta_f H$ = + 42,36 кДж.

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

$\Delta_f H_{C_2H_5OH\ (ж)}$ = – 235,31 –42,36 = –277,67 кДж.

Вычисляем ΔH реакции, применяя следствие из закона Гесса:

$\Delta_r H = 2(-393{,}51) + 3(-285{,}84) + 277{,}67 = -1366{,}87$ кДж.

Пример 4. Растворение моля безводной соды Na_2CO_3 в достаточно большом количестве воды сопровождается выделением 25,10 кДж теплоты, тогда как при растворении кристаллогидрата $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ поглощается 66,94 кДж теплоты. Вычислить энтальпию гидратации Na_2CO_3 (энтальпию образования кристаллогидрата).

Решение. Составляем термохимические уравнения соответствующих реакций:

а) $Na_2CO_3 + aq = Na_2CO_3 \cdot aq$; ΔH = – 25,10 кДж;

б) $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O + aq = Na_2CO_3 \cdot aq$; ΔH = + 66,94 кДж.

Вычитая уравнение (б) из уравнения (а) (пример 2), получаем ответ:

$Na_2CO_3 + 10H_2O = Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; $\Delta H = -92{,}04$ кДж,

т. е. при образовании $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ выделяется 92,04 кДж теплоты.

81. Вычислите энтальпию реакции восстановления одного моля Fe_2O_3 металлическим алюминием. Ответ: –847,7 кДж.

82. Газообразный этиловый спирт C_2H_5OH можно получить при взаимодействии этилена C_2H_4 (г) и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее энтальпию. Ответ: –45,76 кДж.

83. Вычислите энтальпию реакции восстановления оксида железа (+2) водородом исходя из следующих термохимических уравнений:

FeO (к) + CO (г) = Fe (к) + CO_2 (г); $\Delta_r H = -13{,}18$ кДж;

CO (г) + $^1/_2$ O_2 (г) = CO_2 (г); $\Delta_r H = -283{,}0$ кДж;

H_2 (г) + $^1/_2$ O_2 (г) = H_2O (г); $\Delta_r H = -241{,}83$ кДж.

Ответ: +27,99 кДж.

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

85. Напишите термохимическое уравнение реакции между CO (г) и водородом, в результате которой образуются CH_4 (г) и H_2O (г). Сколько теплоты выделится при этой реакции? Ответ: 206,16 кДж.

86. При взаимодействии газообразных метана и сероводорода образуются сероуглерод CS_2 (г) и водород. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее энтальпию. Ответ: +230,43 кДж.

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

88. Вычислите энтальпию образования метана исходя из следующих термохимических уравнений;

H_2 (г) + $^1/_2$ O_2 (г) = H_2O (ж); ΔH = – 285,84 кДж;

C (к) + O_2 (г) = CO_2 (г); ΔH = – 393,51 кДж;,

CH_4 (г) + $2O_2$ (г) = $2H_2O$ (ж) + CO_2 (г); ΔH = – 890,31 кДж.

Ответ: – 74,88 кДж.

89. Вычислите энтальпию образования гидроксида кальция исходя из следующих термохимических уравнений:

Ca (к) + $^1/_2$ O_2 (г) = CaO (к); ΔH = – 635,60 кДж;

H_2 (г) + $^1/_2$ O_2 (г) = H_2O (ж); ΔH = – 285,84 кДж;

CaO (к) + H_2O (ж) = $Ca(OH)_2$ (к); ΔH = – 65,06 кДж.

Ответ: – 986,50 кДж

90. Энтальпия реакции сгорания жидкого бензола с образованием паров воды и диоксида углерода равна –3135,58 кДж. Составьте термохимическое уравнение этой реакции и вычислите энтальпию образования C_6H_6 (ж). Ответ: +49,03 кДж.

91. При взаимодействии трех молей оксида азота N_2O с аммиаком образуются азот и пары воды. Энтальпия реакции равна –877,76 кДж. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите энтальпию образования N_2O (г). Ответ: +81,55 кДж.

92. При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды и моноксид азота NO (г). Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее энтальпию в расчете на один моль NH_3 (г).

Ответ: –226,18 кДж.

93. Реакция горения метилового спирта выражается термохимическим уравнением:

CH_3OH(ж)+$3^1/_2O_2$(г) = CO_2(г) +$2H_2O$(ж); ΔH =?

Вычислите энтальпию этой реакции, если известно, что молярная энтальпия парообразования CH_3OH (ж) равна +37,4 кДж. Ответ: –726,62 кДж.

94. Напишите термохимическое уравнение реакции горения одного моля этилового спирта, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Вы-

числите теплоту образования C_2H_5OH (ж), если известно, что при сгорании 11,5 г его выделилось 308,71 кДж теплоты. Ответ: –277,67 кДж.

95. Реакция горения бензола выражается термохимическим уравнением: C_6H_6 (ж)+ $7^1/_2O_2$(г) =$6CO_2$ (г)+ $3H_2O$ (г); ΔH =?

Вычислите энтальпию этой реакции, если известно, что молярная энтальпия парообразования бензола равна +33,9 кДж. Ответ:–3135,58 кДж.

96. Вычислите энтальпию и напишите термохимическое уравнение реакции горения одного моля этана C_2H_6 (г), в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 $м^3$ этана в пересчете на нормальные условия? Ответ:

–63742,86 кДж.

97. Реакция горения аммиака выражается термохимическим уравнением: $4NH_3$ (г)+$3O_2$ (г)=$2N_2$ (г) +$6H_2O$ (ж); ΔH= –1530,28 кДж. Вычислите энтальпию образования NH_3(г). Ответ: –46,19 кДж.

98. Энтальпия растворения безводного хлорида стронция $SrCl_2$ равна — 7,70 кДж, а энтальпия растворения кристаллогидрата $SrCl_2·6H_2O$ равна +30,96 кДж. Вычислите энтальпию гидратации $SrCl_2$. Ответ: –78,66 кДж.

99. Энтальпия растворения сульфата меди $CuSO_4$ и медного купороса $CuSO_4·5H_2O$ соответственно равны –66,11 кДж и +11,72 кДж. Вычислите энтальпию гидратации $CuSO_4$. Ответ: –77,83 кДж.

100. При получении одного моля гидроксида кальция из CaO (к) и H_2O (ж) выделяется 32,53 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите энтальпию образования оксида кальция. Ответ: —635,6 кДж.

НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ. ЭНТРОПИЯ

Критерием термодинамической возможности самопроизвольного протекания химических реакций в изолированной системе является изменение ***энтропии.*** Изолированными называются такие системы, которые не могут обмениваться с окружающей средой ни энергией (ΔH=0), ни веществом. Энтропия S – термодинамическая функция, определяемая соотношением δQ/T, где δQ – бесконечно малое количество теплоты, которое получает система в бесконечно медленном циклическом процессе при термодинамической температуре T.

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

Если $S_2 > S_1$то $\Delta S > 0$.

Если $S_2 < S_1$, то $\Delta S < 0$.

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

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

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

Величина G называется энергией Гиббса. Итак, мерой химического сродства является убыль G потенциала или ΔG, которая зависит от природы вещества, его количества и от температуры. Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому самопроизвольно протекающие процессы идут в сторону уменьшения любого потенциала и, в частности, в сторону уменьшения ΔG. Если $\Delta G<0$, процесс принципиально осуществим, если $\Delta G>0$ – процесс самопроизвольно проходить не может. Чем меньше ΔG, тем сильнее стремление к протеканию данного процесса и тем дальше он от состояния равновесия, при котором $\Delta G = 0$ и $\Delta H=T\Delta S$

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

Пример 1. Что имеет большую энтропию: 1 моль кристаллического вещества или 1 моль его паров при той же температуре?

Таблица 2

Энергия Гиббса некоторых веществ

Вещество	Состояние	$\Delta_f G^0$(298К), кДж/моль	Вещество	Состояние	$\Delta_f G^0$(298К), кДж/моль
BaCO	К	— 1138,8	FeO	К	—244,3
$CaCO_3$	К	—1128,75	H_2O	Ж	—237,19
Fe_3O_4	К	— 1014,2	H_2O	Г	—228,59
$BeCO_3$	К	—944,75	CO	Г	— 137,27
CaO	К	—604,2	CH_4	Г	—50,79

Решение. Энтропия есть мера неупорядоченного состояния вещества. В кристалле частицы (атомы, ионы) имеют упорядоченное расположение и могут находиться лишь в некоторых точках пространства, а для газа таких ограничений нет. 1 моль газа имеет гораздо больший объем, чем 1 моль кристалла, и возможность хаотичного движения молекул газа больше. А так как энтропию можно рассматривать как количественную меру хаотичности атомно-молекулярной структуры вещества, то энтропия моля паров вещества больше энтропии моля его кристаллов при одинаковой температуре.

Пример 2. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системеCH_4 (г) + CO_2 (г) $\leftrightarrow$2CO (г) + $2H_2$ (г)

Решение. Для ответа на вопрос следует вычислить ΔG^0(298 K) прямой реакции. Значения ΔG^0(298 K) соответствующих веществ даны в табл. 2. Зная, что ΔG есть функция состояния и что ΔG для простых веществ, находящихся в агрегатных состояниях, устойчивых при стандартных условиях, равны нулю, находим ΔG^0(298 K) процесса:

$\Delta_r G^0$(298 K) = 2 (— 137,27) + 2 (0) — (— 50,79 — 394,38) = + 170,63 кДж.

То, что ΔG^0(298 K)>0, указывает на невозможность самопроизвольного протекания прямой реакции при T = 298 K и равенстве давлений взятых газов 1 атм.

Таблица 3

Стандартные абсолютные энтропии S^0(298 K) некоторых веществ

Вещество	Состояние	S^0(298 К) Дж/моль·град	Вещество	Состояние	S^0(298 К) Дж/моль·град
C	Алмаз	2,44	NH_3	г	192,50
C	Графит	5,69	CO	г	197,91
S	Ромб.	31,9	C_2H_2	г	200,82
FeO	К	54,0	O_2	г	205,03
H_2O	Ж	69,94	H_2S	г	205,64
NH_4C1	К	94,5	NO	г	210,20
CH_3OH	Ж	126,8	CO_2	г	213,65
H_2	г	130,59	C_2H_4	г	219,45
Fe_3O_4	К	146,4	$C1_2$	г	222,95
CH_4	г	186,19	NO_2	г	240,46
HC1	г	186,68	PCl_3	г	311,66
H_2O	г	188,72	$PC1_5$	г	352,71
N_2	г	191,49			

Пример 3. На основании стандартных энтальпий образования (табл. 1) и абсолютных стандартных энтропии веществ (табл. 3) вычислите ΔG^0(298 К) реакции, протекающей по уравнению

$$CO\ (г) + H_2O\ (ж) = CO_2\ (г) + H_2\ (г)$$

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

$$\Delta_r H^o(298\ К) = \Sigma(\Delta_f H^o(298\ К)\ прод) - \Sigma(\Delta_f H^o(298\ К)\ реаг)$$

$$\Delta_r S^o(298\ К) = \Sigma(S^o(298\ К)\ прод) - \Sigma(S^o(298\ К)\ реаг)$$

$\Delta_r H^o$(298 К) =(—393,51+0)–(–110,52 – 285,84) = + 2,85 кДж;

$\Delta_r S^o$(298 К)=(213,65+130,59) – (197,91 + 69,94)=+76,39=0,07639 кДж/моль· град;

ΔG^0 = + 2,85 – 298(0,07639) = –19,91 кДж..

Пример 4. Восстановление Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению

Fe_2O_3 (к) + $3H_2$ (г) = 2Fe (к) + $3H_2O$ (г); $\Delta_r H^o$ = + 96,61 кДж,

Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии ΔS = 0,1387 кДж/моль-град? При какой температуре начнется восстановление Fe_2O_3?

Решение. Вычисляем ΔG^0 реакции:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ = 96,61– 298·0,1387= +55,28 кДж. Так как ΔG>0, то реакция при стандартных условиях невозможна; наоборот, при этих условиях идет обратная реакция окисления железа (коррозия). Найдем температуру, при которой ΔG = 0:

$\Delta H = T\Delta S$; $T = \Delta H/\Delta S$= 96,61/0,1387 =696,5 К.

Следовательно, при температуре ≈696,5 К начнется реакция восстановления Fe_2O_3. Иногда эту температуру называют температурой начала реакции.

101. Энтальпии образования $\Delta H°_{298}$ оксида и диоксида азота соответственно равны +90,37 кДж и +33,85 кДж. Определите ΔS^o(298 К) и ΔG^o(298 К) для реакций получения NO и NO_2 из простых веществ. Можно ли получить эти оксиды при стандартных условиях? Какой из оксидов образуется при высокой температуре? Почему? Ответ: + 11,94 Дж/моль·град; —60,315 Дж/моль·град; +86,81 кДж; +51,82 кДж.

102. При какой температуре наступит равновесие системы

$$4HC1\ (г)+O_2\ (г)\leftrightarrow 2H_2O\ (г)+2C1_2\ (г);\quad \Delta H = -114{,}42\ кДж?$$

Что в этой системе является более сильным окислителем: хлор или кислород и при каких температурах? Ответ: 891 К.

103. Восстановление Fe_3O_4 оксидом углерода идет по уравнению

$$Fe_3O_4\ (к)+CO\ (г)=3FeO\ (к)+CO_2\ (г).$$

Вычислите ΔG^o(298 К) и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях. Чему равно ΔS^o(298 К) в этом процессе? Ответ: + 24,19 кДж; +31,34 Дж/моль·град.

104. Реакция горения ацетилена идет по уравнению

$$C_2H_2\ (г) + {}^5/_2\ O_2\ (г) = 2CO_2\ (г) + H_2O\ (ж)$$

Вычислите ΔG^o(298 К) и ΔS^o(298 К) и объясните уменьшение энтропии в результате этой реакции. Ответ: —1235,15 кДж; —216,15 Дж/моль·град.

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

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

$$H_2\ (г) + CO_2\ (г) = CO\ (г) + H_2O\ (ж); \quad \Delta H = —\ 2{,}85\ кДж.$$

Зная тепловой эффект реакции и абсолютные стандартные энтропии соответствующих веществ, определите $\Delta G^o(298\ K)$ этой реакции. Ответ: +19,91 кДж.

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

$$2NO\ (г) + O_2\ (г) \leftrightarrow 2NO_2\ (г)$$

Ответ мотивируйте, вычислив $\Delta G^o(298\ K)$ прямой реакции. Ответ: —69,70 кДж.

108. Исходя из значений стандартных энтальпий образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ, вычислите $\Delta G^o(298\ K)$ реакции, протекающей по уравнению

$$NH_3\ (г) + HC1\ (г) = NH_4C1\ (к)$$

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

109. При какой температуре наступит равновесие системы

$CO\ (г) + 2H_2\ (г) \leftrightarrow CH_3OH\ (ж)$; $\Delta H = —\ 128{,}05$ кДж?

Ответ: ≈ 385,5 К

110. Эндотермическая реакция взаимодействия метана с диоксидом углерода протекает по уравнению

$$CH_4\ (г) + CO_2\ (г) = 2CO\ (г) + 2H_2\ (г);\ \Delta H = +\ 247{,}37\ кДж.$$

При какой температуре начнется эта реакция? Ответ: ≈ 961,9 К

111. Определите $\Delta G^o(298\ K)$ реакции, протекающей по уравнению

$$4NH_3\ (г) + 5O_2\ (г) = 4NO\ (г) + 6H_2O\ (г)$$

Вычисления сделайте на основании стандартных энтальпий образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? Ответ: —957,77 кДж.

112. На основании стандартных энтальпий образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите $\Delta G^o(298\ K)$ реакции, протекающей по уравнению

$$CO_2\ (г) + 4H_2\ (г) = CH_4\ (г) + 2H_2O\ (ж)$$

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

113. Вычислите изменение энтропии в результате реакции образования аммиака из азота и водорода. При расчете можно исходить из S°(298) соответствующих газов, так как ΔS с изменением температуры изменяется незначительно. Чем можно объяснить отрицательные значения ΔS? Ответ: —198,26 кДж/моль·град.

114. Какие из карбонатов: $BeCO_3$, $CaCO_3$ или $BaCO_3$ — можно получить по реакции взаимодействия соответствующих оксидов с CO_2? Какая реакция идет наиболее энергично? Вывод сделайте, вычислив ΔG^o(298 К) реакций. Ответ: +31,24 кДж; —130,17 кДж; —216,02 кДж.

115. На основании стандартных энтальпий образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG^o(298 К) реакции, протекающей по уравнению

$$CO\ (г) + 3H_2\ (г) = CH_4\ (г) + H_2O\ (г)$$

Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

Ответ: —142,16 кДж.

116. Образование сероводорода из простых веществ протекает по уравнению

$$H_2\ (г) + S_{ромб} = H_2S\ (г);\quad \Delta H = -20{,}15\ кДж.$$

Исходя из значений S°(298 К) соответствующих веществ определите ΔS^o(298 К) и ΔG^o(298 К) для этой реакции. Ответ: +43,15 Дж/моль·град; —33,01 кДж.

117. На основании стандартных энтальпий образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG^o(298 К) реакции, протекающей по уравнению

$$C_2H_4\ (г) + 3O_2\ (г) == 2CO_2\ (г) + 2H_2O\ (ж)$$

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

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

$$Fe_3O_4\ (к) + CO\ (г) = 3FeO\ (к) + CO_2\ (г);\ \Delta H = +34{,}55\ кДж.$$

Ответ: 1102,4 К.

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

$PC1_5$ (г) = $PC1_3$ (г) + $C1_2$ (г); ΔH = + 92,59 кДж.

Ответ: 509 К.

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

$$2CH_4 (г) = C_2H_2 (г) + 3H_2 (г)$$

$$N_2 (г) + 3H_2 (г) = 2NH_3 (г)$$

$$C_{графит} + O_2 (г) = CO_2 (г)$$

Почему в этих реакциях ΔS°(298)>0; <0; ≈0? Ответ: 220,21 Дж/моль·град; —198,26 Дж/моль·град; 2,93 Дж/моль·град.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Кинетика — учение о скорости различных процессов, в том числе химических реакций. Критерием принципиальной осуществимости реакции является неравенство $\Delta G_{P,T}<0$. Но это неравенство не является еще полной гарантией фактического течения процесса в данных условиях, не является достаточным для оценки кинетических возможностей реакции.

Так, $\Delta G^o(298\ K)_{H_2O(г)}$=—228,59 кДж/моль, а $\Delta G^o(298\ K)_{ALI_{3(к)}}$=—313,8 кДж/моль и, следовательно, при T=298 К и p=1 атм возможны реакции, идущие по уравнениям:

$$H_2(г)+{}^1/_2O_2(г) = H_2O(г)$$

$$2A1 (к) + 3I_2 (к) = 2AlI_3 (к)$$

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

Пример 1. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе $2SO_2$ (г) +O_2 (г)↔$2SO_3$ (г), если объем газовой смеси уменьшить в три раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ: $[SO_2]$=a, $[O_2]$=b, $[SO_3]$=c. Согласно закону действия масс скорости (υ) прямой и обратной реакции до изменения объема

$$\upsilon_{пр} = ka^2b;$$

$$\upsilon_{обр} = k_1c^2$$

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза: $[SO_2]=3a$, $[O_2]=3b$, $[SO_3]=3c$. При новых концентрациях скорости (υ') прямой и обратной реакции:

$\upsilon'_{пр} = k(3a)^2(3b)= 27\ ka^2b;$

$\upsilon'_{обр} = k_1(3c)^2 = 9\ k_1c^2$

Отсюда

$\upsilon'_{пр}/ \upsilon_{пр} =(27\ ka^2b)/(ka^2b)=27;$

$\upsilon'_{обр}/ \upsilon_{обр}=(9\ k_1c^2)/ (k_1c^2)=9$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной — только в 9 раз. Равновесие системы сместилось в сторону образования серного ангидрида.

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

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

$$\upsilon_{t_2}= \upsilon_{t_1}\cdot\gamma^{(t_2-t_1)/10};$$

$$\upsilon_{t_2}= \upsilon_{t_1}\cdot 2^{(70-30)/10} = \upsilon_{t_1}\cdot 2^4=16\upsilon_{t_1}$$

Следовательно, скорость реакции (υ_{t_2}), протекающей при температуре 70°С, увеличилась по сравнению со скоростью реакции (υ_{t_1}), протекающей при температуре 30°С, в 16 раз.

Пример 3. Константа равновесия гомогенной системы

$$CO\ (г) + H_2O\ (г) \leftrightarrow CO_2\ (г) + H_2\ (г)$$

при 850°С равна 1. Вычислите концентрации всех веществ при равновесии, если исходные концентрации: $[CO]_{исх}$ = 3 моль/л, $[H_2O]_{исх}$ = 2 моль/л.

Решение. При равновесии скорости прямой и обратной реакции равны, а отношение констант этих скоростей есть тоже величина постоянная и называется

константой равновесия данной системы (К). В зависимости от единиц концентрации и рода химического равновесия символ К имеет различные подстрочные индексы: $К_С$ — константа, выраженная через молярные концентрации, $К_Р$ — константа, выраженная через парциальные давления и т.д. Следовательно:

$\upsilon_{пр} = k_1[CO][H_2O]$;

$\upsilon_{обр} = k_2 [CO_2] [H_2]$;

$К_С = k_1/k_2 = [CO_2] [H_2] / [CO] [H_2O]$

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

$[CO_2]_{равн} == [H_2]_{равн} = x$ моль/л;

$[CO]_{равн} = (3 — x)$ моль/л;

$[H_aO]_{равн} = (2 — x)$ моль/л.

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

$1 = x^2/(3 - x)(2 - x)$

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

Таким образом, искомые равновесные концентрации:

$[CO_2]_{равн} = 1{,}2$ моль/л;

$[H_2]_{равн} = 1{,}2$ моль/л;

$[CO]_{равн} = 3 - 1{,}2 = 1{,}8$ моль/л;

$[H_2O]_{равн} = 2 — 1{,}2 = 0{,}8$ моль/л.

Пример 4. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению

$PC1_5$ (г) $\leftrightarrow PC1_3$ (г) + $C1_2$ (г); $\Delta H = +92{,}59$ кДж.

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

Решение. Смещением или сдвигом химического равновесия называют изменение равновесных концентраций реагирующих веществ в результате изменения одного из условий реакции. Направление, в котором сместилось равновесие, определяется по принципу Ле Шателье: а) так как реакция разложения PCl_5 эндотермическая ($\Delta H>0$), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру; б) так как в данной системе разложение PCl_5 ведет к увеличению объема (из одной молекулы газа образуются две газообразные молекулы), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление; в) смещения равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации PCl_5, так и уменьшением концентрации $PC1_3$ или $C1_2$.

121. Окисление серы и ее диоксида протекает по уравнениям: а) $S(к)+O_2(г) =SO_2$ (г); б) $2SO_2(г) + O_2$ (г)=2SOз (г). Как изменятся скорости этих реакций, если объемы каждой из систем уменьшить в 4 раза?

122. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $N_2+3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$. Как изменится скорость прямой реакции — образования аммиака, если увеличить концентрацию водорода в 3 раза?

123. Реакция идет по уравнению $N_2 + O_2 = 2NO$. Концентрации исходных веществ до начала реакции были:$[N_2]$ = 0,049 моль/л; $[O_2]$ = 0,01 моль/л. Вычислите концентрацию этих веществ в момент, когда [NO] стала равной 0,005 моль/л. Ответ: $[N_2]$=0,0465 моль/л; $[O_2]$ = 0,0075 моль/л,

124. Реакция идет по уравнению $N_2 + 3H_2=2NH_3$. Концентрации участвующих в ней веществ были: $[N_2]$ = 0,80 моль/л; $[H_2]$=1,5 моль/л; $[NH_3]$ = 0,10 моль/л. Вычислите концентрацию водорода и аммиака, когда $[N_2]$ стала равной 0,50 моль/л. Ответ: $[NH_3]$ = 0,70 моль/л; $[H_2]$ = 0,60 моль/л.

125. Реакция идет по уравнению $H_2+I_2 = 2HI$. Константа скорости этой реакции при 508°С равна 0,16. Исходные концентрации реагирующих веществ были: $[H_2]$= 0,04 моль/л; $[I_2]$ = 0,05 моль/л. Вычислите начальную скорость реакции и скорость ее, когда $[H_2]$ стала равной 0,03 моль/л. Ответ: $3,2\cdot10^{-4}$; $1,92\cdot10^{-4}$.

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

127. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры на 60 град, если температурный коэффициент скорости данной реакции равен двум?

128. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при понижении температуры на 30 град, если температурный коэффициент скорости данной реакции равен трем?

129. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$. Как изменится скорость прямой реакции — образования серного ангидрида, если увеличить концентрацию SO_2 в 3 раза?

130. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$. Как следует изменить температуру и давление, чтобы повысить выход водорода? Прямая реакция — образования водорода эндотермическая.

131. Реакция идет по уравнению $2NO + O_2 = 2NO_2$. Концентрации исходных веществ были: [NO] = 0,03 моль/л; $[O_2]$ = 0,05 моль/л. Как изменится скорость реакции, если увеличить концентрацию кислорода до 0,10 моль/л и концентрацию NO до 0,06 моль/л?

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

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

134. Равновесие гомогенной системы $4HC1$ (г)$+O_2 \leftrightarrow 2H_2O$ (г)$+2C1_2$ (г) установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[H_2O]$ = 0,14 моль/л; $[C1_2]$ = 0,14 моль/л; [HC1] = 0,20 моль/л; $[O_2]$ = 0,32 моль/л. Вычислите исходные концентрации хлористого водорода и кислорода. Ответ: $[HCl]_{исх}$=0,48 моль/л; $[O_2]_{исх}$ = 0,39 моль/л.

135. Вычислите константу равновесия для гомогенной системы

CO (г)$+H_2O$ (г)$\leftrightarrow CO_2$(г)$+H_2$ (г), если равновесные концентрации реагирующих веществ: [CO] = 0,004 моль/л; $[H_2O]$ = 0,064 моль/л; $[CO_2]$ = 0,016 моль/л; $[H_2]$ = 0,016 моль/л. Ответ: K_C=1

136. Константа равновесия гомогенной системы

$$CO\ (г) + H_2O\ (г) \leftrightarrow CO_2\ (г) + H_2\ (г)$$

при некоторой температуре равна 1. Вычислите равновесные концентрации всех реагирующих веществ, если исходные концентрации:[CO] = 0,10 моль/л; $[H_2O]$=0,40 моль/л. Ответ: $[CO_2]$ ==$[H_2]$ = 0,08 моль/л; [CO] = 0,02 моль/л; $[H_2O]$ = 0,32 моль/л.

137. Константа равновесия гомогенной системы

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$$

при температуре 400° С равна 0,1. Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны: 0,2 моль/л и 0,08 моль/л. Вычислите равновесную и исходную концентрацию азота. Ответ: 8 моль/л; 8,04 моль/л.

138. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы

$$2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$$

установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: [NO] = 0,2 моль/л; $[O_2]$ = 0,1 моль/л; $[NO_2]$ = 0,l моль/л. Вычислите константу равновесия и исходную концентрацию NO и O_2. Ответ: K_C = 2,5; [NO] = 0,3 моль/л; $[O_2]$ = 0,15 моль/л.

139. Почему при изменении давления смещается равновесие системы $N_2+3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ и не смещается равновесие системы $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$? Напишите выражения для констант равновесия каждой из данных систем.

140. Исходные концентрации NO и $C1_2$ в гомогенной системе

$$2NO + C1_2 \leftrightarrow 2NOC1$$

составляют соответственно: 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20% NO. Ответ: 0,416.

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА

Концентрацией раствора называется количество растворенного вещества, содержащееся в определенном массовом или объемном количестве раствора или растворителя.

Пример 1. Вычислите: а) массовую долю (ω%); б) молярную ($C_в$); в) нормальную ($C_{эк}$); г) моляльную (C_m) концентрации раствора H_3PO_4, полученного при растворении 18 г кислоты в 282 $см^3$ воды, если плотность его 1,031 г/$см^3$. Чему равен титр *(T)* этого раствора?

Решение: а) **Массовая доля** есть отношение массы растворенного вещества, содержащегося в растворе, к общей массе этого раствора. Обычно эту концентрацию считают на 100 г раствора. Так как массу 282 $см^3$ воды можно принять равной 282 г, то масса полученного раствора: 18 + 282 = 300 г и, следовательно:

300 –18

100–ω (%)

ω(%) =100·18/300=6%

б) **Молярная концентрация** (молярность) есть отношение количества растворенного вещества в молях, содержащегося в растворе, к объему (1 л) раствора. Единицы – моль/$м^3$; моль/$дм^3$;моль/$см^3$.

Масса 1 л раствора 1031 г. Массу кислоты в литре раствора находим из соотношения

300 – 18

1031 – ***x***

x=1031 · 18/300=61,86

Молярность раствора получим делением числа граммов H_3PO_4 в 1 л раствора на молярную массу H_3PO_4:

$C_В$ = 61,86/97,99 = 0,63 моль/дм^3 (М);

в) **Молярная концентрация эквивалента**, или нормальность, есть отношение количества растворенного вещества эквивалента в растворе к объему раствора. Единица – моль/дм^3.

Так как $M_{эк}(H_3PO_4)$= М/3 = 97,99/3 = 32,66 г,

то $C_{эк}$ = 61,86/32,66 = 1,89 моль/дм^3(н.);

г) **Моляльная** концентрация, или моляльность, есть отношение количества растворенного вещества в молях к массе растворителя. Единица – моль/кг.

Массу H_3PO_4 в 1000 г растворителя находим из соотношения:

282 – 18

1000 –*x*

x= (1000 ·18)/ 282= 68,83

Отсюда C_m = 63,83/97,99 = 0,65 моль/кг.

д) **Титром** раствора называется количество граммов растворенного вещества в 1 см^3 (мл) раствора. Так как в 1 л раствора содержится 61,86 г кислоты, то

Т = 61,86/1000 = 0,06186 г/см^3.

Зная нормальность раствора и эквивалент (Э) растворенного вещества, титр легко найти по формуле

Т = $C_{эк}$·Э/1000.

Пример 2. На нейтрализацию 50 см^3 раствора кислоты израсходовано 25 см^3 0,5 н. раствора щелочи. Чему равна нормальность кислоты?

Решение. Так как вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных количествах, то растворы равной нормальности реагируют в равных объемах. При разных нормальностях объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальностям, т. е.:

$V_1/V_2 = C_{эк2}./C_{эк1}$ или $V_1 \cdot C_{эк1} = V_2 C_{эк2}$,

$50C_{эк1} = 25 \cdot 0,5$, откуда $C_{эк1} = 25 \cdot 0,5/50 = 0,25$ н.

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

Решение. Масса одного литра 10%-ного раствора КОН 1092 г. В этом растворе содержится

$1092 \cdot 10/100 = 109,2$ г КОН.

Масса 0,5 л 5%-ного раствора $1045 \cdot 0,5 = 522,5$ г. В этом растворе содержится

$522,5 \cdot 5/100 = 26,125$ г КОН,

В общем объеме полученного раствора (2 л) масса КОН составляет

$109,2 + 26,125 = 135,325$ г. Отсюда молярность этого раствора

$C_{КОН} = 135,325/2 \cdot 56,1 = 1,2$ М,

где 56,1 г/моль – молярная масса КОН.

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

Решение. Эквивалентная масса H_2SO_4=M/2=98,08/2=49,04 г/моль. Для приготовления 3 л 0,4 н. раствора требуется $49,04 \cdot 0,4 \cdot 3 = 58,848$ г H_2SO_4. Масса 1 см^3 96%-ной кислоты 1,84 г. В этом растворе содержится

$1,84 \cdot 96/100 = 1,766$ г H_2SO_4

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

141. Вычислите молярную и нормальную концентрации 20%-ного раствора хлорида кальция, плотность которого 1,178 г/см^3. Ответ: 2,1 М; 4,2 н.

142. Чему равна нормальность 30%-ного раствора NaOH, плотность которого 1,328 г/см^3? К 1 л этого раствора прибавили 5 л воды. Вычислите процентную концентрацию полученного раствора. Ответ:9,9 н.; 6,3%.

143. К 3 литрам 10%-ного раствора HNO_3, плотность которого

1,054 г/см^3, прибавили 5 л 2%-ного раствора той же кислоты с плотностью 1,009 г/см^3. Вычислите процентную и молярную концентрации полученного раствора, если считать, что его объем равен 8 л. Ответ: 5,0%; 0,82 М.

144. Вычислите нормальную и моляльную концентрации 20,8%-ного раствора HNO_3, плотность которого 1,12 г/см^3. Сколько граммов кислоты содержится в 4 л этого раствора? Ответ: 3,70 н.; 4,17 моль/кг; 931,8 г.

145. Вычислите молярную, нормальную и моляльную концентрации 16%-ного раствора хлорида алюминия, плотность которого 1,149 г/см^3. Ответ: 1,38 М; 4,14 н.; 1,43 моль/кг.

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

147. Для осаждения в виде AgCl всего серебра, содержащегося в 100 см^3 раствора $AgNO_3$, потребовалось 50 см^3 0,2 н. раствора НС1. Чему равна нормальность раствора $AgNO_3$? Сколько граммов AgCl выпало в осадок? Ответ: 0,1 н.; 1,433 г.

148. Какой объем 20,01%-ного раствора НС1 (плотность 1,100 г/см^3) требуется для приготовления 1 л 10,17%-ного раствора (плотность 1,050 г/см^3)? Ответ: 485,38 см^3.

149. Смешали 10 см^3 10%-ного раствора HNO_3 (плотность 1,056 г/см^3) и 100 см^3 30%-ного раствора HNO_3 (плотность 1,184 г/см^3). Вычислите процентную концентрацию полученного раствора. Ответ: 28,38%.

150. Какой объем 50%-ного раствора КОН (плотность 1,538 г/см^3) требуется для приготовления 3 л 6%-ного раствора (плотность 1,048 г/см^3)? Ответ: 245,5 см^3.

151. Какой объем 10%-ного раствора карбоната натрия Na_2CO_3 (плотность 1,105 г/см^3) требуется для приготовления 5 л 2%-ного раствора (плотность 1,02 г/см^3)? Ответ: 923,1 см^3.

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

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

154. На нейтрализацию 1 л раствора, содержащего 1,4 г КОН, требуется 50 см^3 раствора кислоты. Вычислите нормальность раствора кислоты. Ответ: 0,53 н.

155. Сколько граммов HNO_3 содержалось в растворе, если на нейтрализацию его потребовалось 35 $см^3$ 0,4 н. раствора NaOH? Чему равен титр раствора NaOH? Ответ: 0,882 г, 0,016 $г/см^3$.

156. Сколько граммов $NaNO_3$ нужно растворить в 400 г воды, чтобы приготовить 20%-ный раствор? Ответ: 100 г.

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

158. Смешали 247 г 62%-ного и 145 г 18%-ного раствора серной кислоты. Какова процентная концентрация раствора после смешения? Ответ: 45,72%.

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

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

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Пример 1. Вычислить температуры кристаллизации и кипения 2%-ного водного раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$.

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

$$\Delta t = K(m \cdot 1000)/M \cdot m_1 \qquad (1)$$

где К — криоскопическая или эбуллиоскопическая константы. Для воды они соответственно равны 1,86 и 0,52 град; m и M — соответственно масса растворенного вещества и его молярная масса; m_1 — масса растворителя.

Понижение температуры кристаллизации 2%-ного раствора

$\Delta t = 1{,}86 \cdot 2 \cdot 1000/180 \cdot 98 = 0{,}21$ град.

Вода кристаллизуется при 0°, следовательно, температура кристаллизации раствора $0 — 0{,}21 = — 0{,}21^0C$.

Из формулы (1) повышение температуры кипения 2%-ного раствора $C_6H_{12}O_6$

$\Delta t = 0{,}52\ 2\ 1000/180\ 98 = 0{,}06$ град.

Вода кипит при 100°С, следовательно, температура кипения этого раствора 100 + 0,06= 100,06 ^{0}С.

Пример 2. Раствор, содержащий 1,22 г бензойной кислоты C_6H_5COOH в 100 г сероуглерода, кипит при 46,529°С. Температура кипения сероуглерода 46,3°С. Вычислить эбуллиоскопическую константу сероуглерода.

Решение. Повышение температуры кипения Δt =46,529—46,3=0,229 град. Молярная масса бензойной кислоты 122г. Из формулы (1) находим эбуллиоскопическую константу:

$K=\Delta t \cdot M \cdot m_1/m \cdot 1000=0,229 \cdot 122 \cdot 100/1,22 \cdot 1000 =2,29$ град

Призер 3. Раствор, содержащий 11, 04 г глицерина в 800 г воды, кристаллизуется при —0,279^0 С. Вычислить молярную массу глицерина.

Решение. Температура кристаллизации чистой воды 0°С, следовательно, понижение температуры кристаллизации Δt = 0—(—0,279) =0,279 град. Масса глицерина m (г), приходящаяся на 1000 г воды,

$$m=11,04 \cdot 1000/800=13,8 \text{ г.}$$

Подставляя в уравнение

$$M=K \cdot m/\Delta t \qquad (2)$$

данные, вычисляем молярную массу глицерина:

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

Пример 4. Вычислить процентную концентрацию водного раствора мочевины $(NH_2)_2CO$, зная, что температура кристаллизации этого раствора равна —0,465°С.

Решение. Температура кристаллизации чистой воды 0°С, следовательно, Δt=0—(—0,465)=0,465 град. Зная, что молярная масса мочевины 60 г/моль, находим массу m (г) растворенного вещества, приходящуюся на 1000 г воды, из формулы (2):

$m= \Delta t\ M/K =0,465 \cdot 60/1,86 =15$г.

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

в 1015 г раствора— 15 г вещества

в 100 г раствора — *x* г вещества

x= 1,48%.

161. Раствор, содержащий 0,512 г неэлектролита в 100 г бензола, кристаллизуется при 5,296°С. Температура кристаллизации бензола 5,5°С. Криоскопическая константа 5,1 град. Вычислите молярную массу растворенного вещества.

162. Вычислите процентную концентрацию водного раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$, зная температуру кристаллизации раствора (—0,93°С). Криоскопическая константа воды 1,86 град. Ответ: 14,6%.

163. Вычислите температуру кристаллизации раствора мочевины $(NH_2)_2CO$, содержащего 5 г мочевины в 150 г воды. Криоскопическая константа воды 1,86 град.

164. Раствор, содержащий 3,04 г камфоры $C_{10}H_{16}O$ в 100 г бензола, кипит при 80,714°С. Температура кипения бензола 80,2°С. Вычислите эбуллиоскопическую константу бензола.

165. Вычислите процентную концентрацию водного раствора глицерина $C_3H_5(OH)_3$, зная, что этот раствор кипит при 100,39°С. Эбуллиоскопическая константа воды 0,52 град. Ответ: 6,45%.

166. Вычислите молярную массу неэлектролита, зная, что раствор, содержащий 2,25 г этого вещества в 250 г воды, кристаллизуется при —0,279°С. Криоскопическая константа воды 1,86 град.

167. Вычислите температуру кипения 5%-ного раствора нафталина $C_{10}H_8$ в бензоле. Температура кипения бензола 80,2°С. Эбуллиоскопическая константа его 2,57 град. Ответ: 81,25°С.

168. Раствор, содержащий 25,65 г некоторого неэлектролита в 300 г воды, кристаллизуется при —0,465°С. Вычислите молярную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды 1,86 град.

169. Вычислите криоскопическую константу уксусной кислоты, зная, что раствор, содержащий 3,56 г антрацена $C_{14}H_{10}$ в 100 г уксусной кислоты, кристаллизуется при 15,718°С. Температура кристаллизации уксусной кислоты 16,65°С.

170. Равные массы камфоры $C_{10}H_{16}O$ и нафталина $C_{10}H_8$ растворены в одинаковых массах бензола. Какой из растворов кипит при более высокой температуре?

171. Температура кристаллизации раствора, содержащего 66,3 г некоторого неэлектролита в 500 г воды, равна –0,558°С. Вычислите молярную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды 1,86 град.

172. Сколько граммов анилина $C_6H_5NH_2$ следует растворить в 50 г этилового эфира, чтобы температура кипения раствора была выше температуры кипения этилового эфира на 0,53 град? Эбуллиоскопическая константа этилового эфира 2,12 град. Ответ: 1,16 г.

173. Вычислите температуру кристаллизации 2%-ного раствора этилового спирта C_2H_5OH, зная, что криоскопическая константа воды 1,86 град. Ответ: —0,82°С.

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

175. Вычислите процентную концентрацию водного раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$, зная, что этот раствор кипит при 100,26°. Эбуллиоскопическая константа воды 0,52 град. Ответ: 8,25%.

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

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

178. При растворении 2,3 г некоторого неэлектролита в 125 г воды температура кристаллизации понижается на 0,372 град. Вычислите молярную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды 1,86 град.

179. Вычислите температуру кипения 15%-ного водного раствора пропилового спирта C_3H_7OH, зная, что эбуллиоскопическая константа воды 0,52 град. Ответ: 101,52°С.

180. Вычислите процентную концентрацию водного раствора метанола CH_3OH, температура кристаллизации которого —2,79°С. Криоскопическая константа воды 1,86 град. Ответ: 4,58%.

ИОННЫЕ РЕАКЦИИ ОБМЕНА

(При решении задач этого раздела см. таблицу растворимости**)**

Реакции ионного обмена между электролитами в растворах удобно выражать в виде ионно-молекулярных (или просто ионных) уравнений, которые показывают сущность происходящих в растворах процессов. Эта форма записи отражает состояние веществ в растворе и их взаимодействие.

Направление реакции обмена между электролитами в растворе (смещение равновесия системы) определяется возможностью образования между ними малорастворимого, малодиссоциирующего или газообразного соединения, т.е. выводом каких-либо ионов из сферы реакции. При написании ионных уравнений следует придерживаться следующей формы записи:

1) формулы сильных электролитов пишутся в виде ионов, так как именно в таком состоянии они находятся в растворе.

2) формулы слабых электролитов, газов и малорастворимых веществ, следует писать в виде молекул.

К сильным электролитам относятся:

1) почти все соли (кроме $CdCl_2$, $HgCl_2$, $Pb(CH_3COO)_2$, $Fe(SCN)_3$ и некоторых других);

2) большинство минеральных кислот, например, H_2SO_4, HNO_3, HCl, HBr, HI, $HMnO_4$, $H_2Cr_2O_7$,$HClO_4$;

3) гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, например, LiOH, KOH, NaOH, RbOH, CsOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$.

К слабым электролитам относятся:

1) почти все органические кислоты;

2) некоторые минеральные кислоты, например, H_2CO_3, H_2S, H_2SO_3, HNO_2,H_3BO_3, HCN, H_2SiO_3, HClO, $HClO_2$, H_3AsO_4;

3) многие гидроксиды металлов (кроме щелочных и щелочноземельных металлов), а также NH_4OH; вода.

Сильные электролиты при растворении в воде практически полностью диссоциируют на ионы, слабые электролиты – частично. В последнем случае процесс диссоциации является обратимым.

181. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих между веществами $NaHCO_3$ и NaOH; K_2SiO_3 и HC1; $BaC1_2$ и Na_2SO_4.

182. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих между веществами K_2S и HC1; $FeSO_4$ и $(NH_4)_2S$; $Cr(OH)_3$ и KOH.

183. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионными уравнениями:

$Zn^{2+} + H_2S = ZnS + 2H^+$

$Mg^{2+} + CO^{2-}{}_3 = MgCO_3$

$H^+ + OH^- = H_2O$

184. К каждому из веществ: $A1(OH)_3$; H_2SO_4; $Ba(OH)_2$ — прибавили раствор едкого кали. В каких случаях произошли реакции? Выразите их молекулярными и ионными уравнениями.

185. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих между веществами $KHCO_3$ и H_2SO_4; $Zn(OH)_2$ и NaOH; $CaCl_2$ и $AgNO_3$.

186. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих между веществами $CuSO_4$ и H_2S; $BaCO_3$ и HNO_3; $FeCl_3$ и KOH.

187. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионными уравнениями:

$Cu^{2+} + S^{2-} = CuS$

$Pb(OH)_2 + 2OH^- = PbO_2{}^{2-} + 2H_2O$

$SiO_3{}^{2-} + 2H^+ = H_2SiO_3$

188. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих между веществами $Sn(OH)_2$ и HC1; $BeSO_4$ и KOH; NH_4C1 и $Ba(OH)_2$.

189. К каждому из веществ: $KHCO_3$, CH_3COOH, $NiSO_4$, Na_2S — прибавили раствор серной кислоты. В каких случаях произошли реакции? Выразите их молекулярными и ионными уравнениями.

190. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих между веществами $Hg(NO_3)_2$ и NaI; $Pb(NO_3)_2$ и KI; $CdSO_4$ и Na_2S.

191. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионными уравнениями;

$CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2O + CO_2$

$A1(OH)_3 + OH^- = AlO_2^- + 2H_2O$

$Pb^{2+} + 2I^- = PbI_2$

192. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций растворения дигидроксида бериллия в растворе едкого натра; дигидроксида меди в растворе азотной кислоты.

193. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих между веществами Na_3PO_4 и $CaCl_2$; K_2CO_3 и $BaCl_2$; $Zn(OH)_2$ и KOH.

194. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионными уравнениями:

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

$Cd^{2+} + 2OH^- = Cd(OH)_2$

$H^+ + NO_2^- = HNO_2$

195. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих между веществами CdS и HCl; $Cr(OH)_3$ и NaOH; $Ba(OH)_2$ и $CoCl_2$.

196. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионными уравнениями;

$Zn^{2+} + H_2S = ZnS + 2H^+$

$HCO_3^- + H^+ = H_2O + CO_2$

$Ag^+ + C1^- = AgCl$

197. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих между веществами H_2SO_4 и $Ba(OH)_2$; $FeCl_3$ и NH_4OH; CH_3COONa и HC1.

198. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих между веществами $FeCl_3$ и KOH; $NiSO_4$ и $(NH_4)_2S$; $MgCO_3$ и HNO_3.

199. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионными уравнениями:

$Be(OH)_2 + 2OH^- = BeO_2^{2-} + 2H_2O$

$CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$

$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$

200. К каждому из веществ: NaCl, $NiSO_4$, $Be(OH)_2$, $KHCO_3$ — прибавили раствор гидроксида натрия. В каких случаях произошли реакции? Выразите их молекулярными и ионными уравнениями.

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролиз солей — процесс обменного взаимодействия ионов соли с водой, приводящий к образованию малодиссоциированных продуктов и сопровождающийся изменением pH среды. В результате гидролиза могут образовываться молекулы слабых кислот и оснований, анионы кислых солей или катионы основных солей. В большинстве случаев гидролиз является обратимым процессом. При повышении температуры и разбавлении гидролиз усиливается. Гидролизу подвергаются только те соли, в состав которых входят ионы слабой кислоты или слабого основания. В связи с этим соли сильных кислот и оснований не гидролизуются, например, NaCl, Na_2SO_4, KNO_3 и т.п., реакция среды нейтральная (pH = 7).

201. Составьте ионное и молекулярное уравнения совместного гидролиза, происходящего при смешивании растворов K_2S и $CrC1_3$. Каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца.

202. Какое значение pH (>или< 7) имеют растворы солей $MnC1_2$, Na_2CO_3, $Ni(NO_3)_2$? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

203. Какие из солей $A1_2(SO_4)_3$, K_2S, $Pb(NO_3)_2$, KC1 подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

204. При смешивании растворов $FeCl_3$ и Na_2CO_3 каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца. Выразите этот совместный гидролиз ионным и молекулярным уравнениями.

205. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей CH_3COOK, $ZnSO_4$, $A1(NO_3)_3$. Какое значение pH (>или< 7) имеют растворы этих солей?

206. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы солей Li_2S, $A1C1_3$, $NiSO_4$? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

207. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей $Pb(NO_3)_2$, Na_2CO_3, $CoC1_2$. Какое значение pH (>или< 7) имеют растворы этих солей?

208. Составьте ионное и молекулярное уравнения гидролиза соли, раствор которой имеет: а) щелочную реакцию; б) кислую реакцию.

209. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы солей Na_3PO_4, K_2S, $CuSO_4$? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

210. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей $CuCl_2$, Cs_2CO_3, $ZnCl_2$. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы этих солей?

211. Какие из солей RbCl, $Cr_2(SO_4)_3$ $Ni(NO_3)_2$ подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

212. При смешивании растворов $CuSO_4$ и K_2CO_3 выпадает осадок основной соли $(CuOH)_2CO_3$ и выделяется CO_2. Составьте ионное и молекулярное уравнения происходящего гидролиза.

213. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей K_2S, Cs_2CO_3, $NiCl_2$, $Pb(CH_3COO)_2$. Какое значение pH (>или< 7) имеют растворы этих солей?

214. При смешивании растворов $A1_2(SO_4)_3$ и Na_2CO_3 каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца. Составьте ионное и молекулярное уравнения про исходящего совместного гидролиза.

215. Какие из солей NaBr, Na_2S, K_2CO_3, $CoC1_2$ подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

216. Какие из солей KNO_3, $CrCl_3$, $Cu(NO_3)_2$, NaCN подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

217. Составьте ионное и молекулярное уравнения совместного гидролиза, происходящего при смешивании растворов $Cr(NO_3)_3$ и Na_2S. Каждая и взятых солей гидролизуется необратимо до конца.

218. Какое значение pH (>или< 7) имеют растворы следующих солей K_3PO_4, $PbL(NO_3)_2$, Na_2S? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей.

219. Какие из солей K_2CO_3, $FeCl_3$ K_2SO_4, $ZnCl_2$ подвергаются гидролизу? Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза соответствующих солей.

220. При смешивании растворов $A1_2(SO_4)_3$ и Na_2S каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца. Выразите этот совместный гидролиз ионным и молекулярным уравнениями.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительными называются реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. *Под степенью окисления понимают тот условный заряд атома, который вычисляется, исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов.* Окисление-восстановление — это единый взаимосвязанный процесс. *Окисление приводит к повышению степени окисления восстановителя, а восстановление к ее понижению у окислителя.*

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

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

$N^{5+}(HNO_3)$ S^{6+} (H_2SO_4) – проявляют только окислительные

свойства;

проявляют окислительные и восстановительные свойства:

$N^{4+}(NO_2)$ $S^{4+}(SO_2)$

$N^{3+}(HNO_2)$

$N^{2+}(NO)$ $S^{2+}(SO)$

$N^{1+}(N_2O)$

$N^0(N_2)$ $S^0(S_2; S_8)$

N^{-1} (NH_2OH) $S^{-1}(H_2S_2)$

$N^{-2}(N_2H_4)$

проявляют только восстановительные свойства:

N^{3-} (NH_3) S^{2-} (H_2S)

При окислительно-восстановительных реакциях валентность атомов может и не меняться. Например, в окислительно-восстановительной реакции: $H^0_2 + Cl^0_2 = 2H^+Cl^-$

валентность атомов водорода и хлора до и после реакции равна единице. Изменилась их степень окисления. Валентность определяет число связей, образованных данным атомом, и поэтому знака не имеет. Степень же окисления имеет тот или иной знак.

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

Решение. Степень окисления азота в указанных соединениях соответственно равна: —3 (низшая), +3 (промежуточная), + 5 (высшая); серы, соответственно равна: —2 (низшая), +4 (промежуточная), +6 (высшая); марганца, соответственно равна: +4 (промежуточная), +7 (высшая). Отсюда: $N^{-3}H_3$, H_2S^{-2} — только восстановители; $HN^{+5}O_3$, $H_2S^{+6}O_4$, $KMn^{+7}O_4$ — только окислители; $HN^{+3}O_2$, $H_2S^{+4}O_3$, $Mn^{+4}O_2$ — окислители и восстановители.

Пример 2. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) H_2S и HI; б) H_2S и H_2SO_3; в) H_2SO_3 и $HC1O_4$?

Решение: а) Определяем степень окисления: серы в H_2S = –2; йода в HI = –1. Так как и сера и йод имеют свою низшую степень окисления, то оба взятых вещества проявляют только восстановительные свойства и взаимодействовать друг с другом не могут; б) степень окисления серы в H_2S = –2 (низшая); а в H_2SO_3 = +4 (промежуточная). Следовательно, взаимодействие этих веществ возможно, причем H_2SO_3 будет окислителем; в) степень окисления серы в H_2SO_3=+4 (промежуточная); а хлора в $HC1O_4$ = +7 (высшая). Взятые вещества могут взаимодействовать. H_2SO_3 в этом случае будет проявлять уже восстановительные свойства.

Пример 3. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме

$KMn^{+7}O_4 + H_3P^{+3}O_3 + H_2SO_4 \rightarrow Mn^{+2}SO_4 + H_3P^{+5}O_4 + K_2SO_4 + H_2O$

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

восстановитель	5	$P^{3+} - 2e = P^{5+}$	процесс окисления
окислитель	2	$Mn^{7+} + 5e = Mn^{2+}$	процесс восстановления

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

$2KMnO_4 + 5H_3PO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5H_3PO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$

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

Решение. Цинк как любой металл проявляет только восстановительные свойства. В концентрированной серной кислоте окислительную функцию несет сера (+6). Максимальное восстановление серы означает, что она приобретает минимальную степень окисления. Минимальная степень окисления серы как *p*-элемента VI А группы равна

–2. Цинк как металл II В группы имеет постоянную степень окисления +2. Отражаем сказанное в электронных уравнениях:

4	$Zn^0 - 2e = Zn^{2+}$
1	$S^{6+} + 8e = S^{2-}$

Составляем уравнение реакции:

$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O$

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

221. Исходя из степени окисления хлора в соединениях HC1, $HC1O_3$, $HC1O_4$ определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции идущей по схеме

$KBr + KBrO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + K_2SO_4 + H_2O$.

222. Реакции выражаются схемами:

$P + HIO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + HI$

$H_2S + Cl_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HCl$

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

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

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

$Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + MnO_2 + KOH$

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

$PbS + HNO_3 \rightarrow S + Pb(NO_3)_2 + NO + H_2O$

225*. *****См. условие задачи 222

$KMnO_4 + Na_2SO_3 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$

$P + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + NO$

226. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс — окисление или восстановление — происходит при следующих превращениях: $Mn^{6+} \rightarrow Mп^{2+}$; $C1^{5+} \rightarrow C1^{-}$, $N^{3-} \rightarrow N^{5+}$. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме

$Cu_2O + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$

227*. *****См. условие задачи 222

$HNO_3 + Ca \rightarrow NH_4NO_3 + Ca(NO_3)_2 + H_2O$

$K_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow S + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$

228. Исходя из степени окисления хрома, йода и серы в соединениях $K_2Cr_2O_7$, KI и H_2SO_3 определите, какое из них является только окислителем, какое только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме

$NaCrO_2 + PbO_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + Na_2PbO_2 + H_2O$

229*. *****См. условие задачи 222

$H_2S + Cl_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HC1$

$K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$

230*. $KClO_3 + Na_2SO_3 \rightarrow KC1 + Na_2SO_4$

$KMnO_4 + HBr \rightarrow Br_2 + KBr + MnBr_2 + H_2O$

231*. $P + HC1O_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + HC1$

$H_3AsO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_3AsO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

232*. $NaCrO_2 + Br_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + NaBr + H_2O$

$FeS + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_2 + S + NO + H_2O$

233*. $HNO_3 + Zn \rightarrow N_2O + Zn(NO_3)_2 + H_2O$

$FeSO_4 + KC1O_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + KC1 + H_2O$

234*. $K_2Cr_2O_7 + HC1 \rightarrow Cl_2 + CrCl_3 + KC1 + H_2O$

$Au + HNO_3 + HC1 \rightarrow AuCl_3 + NO + H_2O$

235. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) NH_3 и $KMnO_4$, б) HNO_2 и HI; в) HC1 и H_2Se? Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме $KMnO_4+KNO_2+H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4+KNO_3+ K_2SO_4+H_2O$

**236*. ***См. условие задачи 222

$HCl + CrO_3 \rightarrow Cl_2 + CrCl_3 + H_2O$

$Cd + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CdSO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$

237*. $I_2 + NaOH \rightarrow NaOI + NaI$

$MnSO_4 + PbO_2 + HNO_3 \rightarrow HMnO_4 + Pb(NO_3)_2 + PbSO_4 + H_2O$

238*. $H_2SO_3 + HC1O_3 \rightarrow H_2SO_4 + HC1$

$FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$

239*. $I_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow HIO_3 + HC1$

$FeCO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + CO_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

240. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) PH_3 и HBr; б) $K_2Cr_2O_7$ и H_3PO_3; в) HNO_3 и H_2S? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме $AsH_3 + HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + NO_2 + H_2O$

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ*

* При решении задач этого раздела см. табл. 4.

Если металлическую пластинку опустить в воду, то расположенные на ее поверхности катионы металла будут гидратироваться полярными молекулами воды и переходить в жидкость. При этом электроны, в избытке остающиеся в металле, заряжают его поверхностный слой отрицательно. Возникает электростатическое притяжение между перешедшими в жидкость гидратированными катионами и поверхностью металла. В результате этого в системе устанавливается подвижное равновесие: $Me + m\ H_2O \rightarrow Me(H_2O)^{n+}_m + ne$,

в растворе на металле

где n — число электронов, принимающих участие в процессе. На границе металл — жидкость возникает двойной электрический слой, характеризующийся определенным скачком потенциала — электродным потенциалом. Электродные потенциалы зависят от ряда факторов (природы металла, концентрации, температуры и др.). Абсолютное значение электродного потенциала определить экспериментально невозможно, поэтому измеряют всегда напряжение гальванического элемента, составленного из исследуемого и стандартного электродов, причем потенциал последнего считают равным нулю. Обычно за нуль при любой температуре принимают электродный потенциал (напряжение) стандартного водородного электрода $\phi°_{H}$, в котором давление водорода равно 1 атм, а активность ионов H_3O^+ равна единице.

Стандартным электродным потенциалом металла (ϕ^o) называют напряжение гальванического элемента, содержащего в качестве левого электрода стандартный водородный электрод, а в качестве правого электрода – измеряемый электрод, когда активности всех участников окислительно-восстановительной реакции равны единице, а внешнее давление составляет 1 атм.

Располагая металлы в ряд по мере возрастания их стандартных электродных потенциалов (ϕ^o), получаем так называемый «ряд напряжений».

Положение того или иного металла в ряду напряжений характеризует его восстановительную способность,

Таблица 4

Стандартные электродные потенциалы ф° некоторых металлов

(ряд напряжений)

Электрод	ϕ^0, В	Электрод	ф°, В
Li^+/Li	–3,045	Cd^{2+}/Cd	–0,403
Rb^+/Rb	–2,925	Co^{2+}/Co "	–0,277
K^+/K	–2,924	Ni^{2+}/Ni	–0,25
Cs^+/Cs	–2,923	Sn^{2+}/Sn	–0,136
Ba^{2+}/Ba	–2,90	Pb^{2+}/Pb	–0,127
Ca^{2+}/Ca	–2,87	Fe^{3+}/Fe	–0,037
Na^+/Na	–2,714	$2H^+/H2$	—0,000
Mg^{2+}/Mg	–2,37	Sb^{3+}/Sb	+0,20
$A1^{3+}/A1$	–1,70	Bi^{3+}/Bi	+0,215
Ti^{2+}/Ti	– 1,603	$Cu^{2+/}Cu$	+0,34
Zr^{4+}/Zr	–1,58	Cu^+/Cu	+0,52

Mn^{2+}/Mn	–1,18	$Hg_2^{2+}/2Hg$	+0,79
V^{2+}/V	–1,18	Ag^{+}/Ag	+0,80
Cr^{2+}/Cr	–0,913	Hg^{2+}/Hg	+0,85
Zn^{2+}/Zn	–0,763	Pt^{2+}/Pt	+ 1,19
Cr^{3+}/Cr	–0,74	Au^{3+}/Au	+ 1,50
Fe^{2+}/Fe	–0,44	Au^{+}/Au	+ 1,70

а также окислительные свойства его ионов в водных растворах при стандартных условиях. Чем меньше значение ф°, тем большими восстановительными способностями обладает данный металл в виде простого вещества и тем меньше окислительные способности проявляют его ионы. И наоборот. Электродные потенциалы измеряют в приборах, которые получили название гальванических элементов. Окислительно-восстановительная реакция, которая лежит в основе работы гальванического элемента, протекает в направлении, в котором напряжение (Е) элемента имеет положительное значение. В этом случае $\Delta G°<0$, так как $\Delta G^0 = —nF\Delta E°$.

Пример 1. Стандартный электродный потенциал никеля больше, чем у кобальта (табл. 4). Изменится ли это соотношение, если измерить потенциал никеля в растворе его ионов с концентрацией 0,001 моль/л, а кобальта — 0,1 моль/л?

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

$ф = ф^0 + 0{,}059/n \cdot lgC$

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

$ф_{Ni/Ni^{2+}} = 0{,}25+0{,}059/2lg10^{-3} = –0{,}337$ В,

$ф_{Co/Co^{2+}} = –0{,}227+0{,}059/2lg10^{-1}=–0{,}306$ В

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

Пример 2. Магниевую пластинку опустили в раствор его соли. При этом электродный потенциал магния оказался равен –2,41 В. Вычислите концентрацию ионов магния в моль/л.

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

$-2{,}41 = -2{,}37 + 0{,}059/2\lg C$,

$-0{,}04 = 0{,}029\lg C$,

$\lg C = -0{,}04/0{,}029 = -1{,}3793 = -2{,}6207$,

$C_{Mg^{2+}} = 4{,}17 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

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

Решение. Схема данного гальванического элемента

$$(-)Mg|Mg^{2+}||Zn^{2+}|Zn(+)$$

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

$$Mg - 2e = Mg^{+2} \qquad (1)$$

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

$$Zn^{2+} + 2e = Zn \qquad (2)$$

Уравнение окислительно-восстановительной реакции, которая лежит в основе работы данного гальванического элемента, можно получить, сложив электронные уравнения анодного (1) и катодного (2) процессов:

$$Mg + Zn^{2+} = Mg^{2+} + Zn$$

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

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

241. В два сосуда с голубым раствором медного купороса поместили: в первый цинковую пластинку, а во второй серебряную. В каком сосуде цвет раствора постепенно пропадает? Почему? Составьте электронные и молекулярное уравнения соответствующей реакции.

242. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса цинковой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а) $CuSO_4$; б) $MgSO_4$; в) $Pb(NO_3)_2$? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

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

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

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

246. Потенциал серебряного электрода в растворе $AgNO_3$ составил 95% от величины его стандартного электродного потенциала. Чему равна концентрация ионов Ag^+ в моль/л? Ответ: 0,20 моль/л.

247. Никелевый и кобальтовый электроды опущены соответственно в растворы $Ni(NO_3)_2$ и $Co(NO_3)_2$. В каком соотношении должна быть концентрация ионов этих металлов, чтобы потенциалы обоих электродов были одинаковыми? Ответ: $C_{Ni^{2+}}$: $C_{Co^{2+}} \approx 0,117$.

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

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

250. Какой гальванический элемент называется концентрационным? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите напряжение гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных первый в 0,01 н., а второй, — в 0,1 н. растворы $AgNO_3$. Ответ: 0,058 В.

251. При каком условии будет работать гальванический элемент, электроды которого сделаны из одного и того же металла? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите напряжение гальванического элемента, в котором один никелевый электрод находится в 0,001 М растворе, а другой такой же электрод — в 0,01 М растворе сульфата никеля. Ответ: 0,029 В.

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

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

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

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

256. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин цинка и железа, погруженных в растворы их солей. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и на катоде. Какой концентрации надо было бы взять ионы железа (в моль/л), чтобы напряжение элемента стала равной нулю, если $[Zn^{2+}]=0,001$ моль/л? Ответ: $7,3\cdot10^{-15}$ моль/л.

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

$$Ni + Pb(NO_3)_2 = Ni(NO_3)_2 + Pb$$

Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите напряжение этого элемента, если $[Ni^{2+}]=0,01$ моль/л, $[Pb^{2+}]=0,0001$ моль/л. Ответ: 0,066 В.

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

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

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

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Пример 1. Сколько граммов меди выделится на катоде при электролизе раствора $CuSO_4$ в течение 1 ч при силе тока 4 А?

Решение. Согласно законам Фарадея

$$m = M_{эк}it/96500, \qquad (1)$$

где m — масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде; $M_{эк}$ — эквивалентная масса вещества, г/моль ; i — сила тока, А;

t — продолжительность электролиза, с.

Эквивалентная масса меди в $CuSO_4$ равна 63,54:2 = 31,77 г/моль. Подставив в формулу (1) значения $M_{эк}$ = 31,77, i =4 А, t=60·60 = 3600 с, получим

m= 31,77·4·3600/965000 = 4,74 г.

Пример 2. Вычислить эквивалент металла, зная, что при электролизе раствора хлорида этого металла затрачено 3880 Кл электричества и на катоде выделяется 11,742 г металла.

Решение. Из формулы (1)

$M_{эк}$ = 11,742 · 96500/3880 = 29,35 г/моль,

где m= 11,742 г; i·t=Q = 3880 Кл.

Пример 3. Чему равна сила тока при электролизе раствора в течение 1 ч 40 мин 25 с, если на катоде выделилось 1,4 л водорода, измеренного при нормальных условиях?

Решение. Из формулы (1)

$i = m \cdot 96500/M_{эк}t$.

Так как количество водорода дано в объемных единицах, то отношение m/Э заменяем отношением $V_{H_2}/V_{эк(H_2)}$. где V_{H_2} —объем водорода в литрах;

$V_{эк(H_2)}$ — эквивалентный объем водорода в л/моль. Тогда

$i = V_{H_2} \cdot 96500 / V_{эк(H_2)} t$

Эквивалентный объем водорода при н. у. равен половине молярного объема 22,4/2=11,2 л/моль. Подставив в приведенную формулу значения V_{H_2} = 1.4, $V_{э(H_2)}$ =11,2 л/моль, t=6025 с (1 ч 40 мин 25), находим

$i = 1,4 \cdot 96500/11,2 \cdot 6025 = 2$ А.

Пример 4. Сколько граммов едкого кали образовалось у катода при электролизе раствора K_2SO_4, если на аноде выделилось 11,2 л кислорода, измеренного при нормальных условиях?

Решение. Эквивалентный объем кислорода (н. у.) 22,4/4 = 5,6 л/моль. Следовательно, 11,2 л составляют 2 эквивалента кислорода. Столько же, т. е. 2 эквивалента, КОН образовалось у катода, или 56,11·2=112,22 г (56,11 г/моль — молярная масса КОН).

261. Электролиз раствора K_2SO_4 проводили при силе тока 5 А в течение 3 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах, вычислите объем выделяющихся на электродах веществ.

262. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе растворов $AlCl_3$, $NiSO_4$. В обоих случаях анод угольный.

263. При электролизе раствора $CuSO_4$ на аноде выделилось 168 $см^3$ кислорода, измеренного при н. у. Сколько граммов меди выделилось на катоде?

264. Сколько граммов воды разложилось при электролизе раствора Na_2SO_4 при силе тока 7 А в течение 5 ч?

265. Электролиз раствора нитрата серебра проводили при силе тока 2А в течение 4 ч. Сколько граммов серебра выделилось на катоде?

266. Электролиз раствора сульфата некоторого металла проводили при силе тока 6 А в течение 46 мин, в результате чего на катоде выделилось 5,49 г металла. Вычислите эквивалентную массу металла.

267. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора КОН, расплава КОН.

268. Электролиз раствора сульфата цинка проводили в течение 5 ч, в результате чего выделилось 6 л кислорода, измеренного при н. у. Вычислите силу тока.

269. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора $Al_2(SO_4)_3$ в случае угольного анода; в случае алюминиевого анода.

270. Какие вещества и в каком количестве выделятся на угольных электродах при электролизе раствора NaI в течение 2,5 ч, если сила тока равна 6 А?

271. При электролизе раствора $AgNO_3$ масса серебряного анода уменьшилась на 5,4 г. Сколько кулонов электричества израсходовано на этот процесс?

272. Какие вещества и в каком количестве выделяются на угольных электродах при электролизе раствора КВг в течение 1 ч 35 мин при силе тока 15 А?

273. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих при электролизе $CuCl_2$, если анод медный; если анод угольный?

274. На электролиз раствора $CaCl_2$ израсходовано 10722,2 Кл электричества. Вычислите массу выделяющихся на угольных электродах и образующихся возле катода веществ.

275. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора КСl; расплава КС1.

276. Сколько времени проводят электролиз раствора электролита при силе тока 5 А, если на катоде выделяется 0,1 эквивалентных масс вещества? Сколько выделится вещества на аноде?

277. При электролизе растворов $MgSO_4$ и $ZnCl_2$, соединенных последовательно с источником тока, на одном из катодов выделилось 0,25 г водорода. Сколько граммов вещества выделится на другом катоде; на анодах?

278. Чему равна сила тока, если при электролизе раствора $MgCl_2$ в течение 30 мин на катоде выделилось 8,4 л водорода, измеренного при н. у. Вычислите массу вещества, выделяющегося на аноде.

279. Сколько граммов H_2SO_4 образуется возле анода при электролизе раствора Na_2SO_4, если на аноде выделяется 1,12 л кислорода, измеренного при н. у.? Вычислите массу вещества, выделяющегося на катоде.

280. Вычислите силу тока, зная, что при электролизе раствора КОН в течение 1 ч 15 мин 20с на аноде выделилось 6,4 г кислорода. Какое вещество и в каком количестве выделяется на катоде?

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ*

* При решении задач этого раздела см. табл. 4

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

282. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

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

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

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

286. Если на стальной предмет нанести каплю воды, то коррозии подвергается средняя, а не внешняя часть смоченного металла. После высыхания капли в ее центре появляется пятно ржавчины. Чем это можно объяснить? Какой участок металла, находящийся под каплей воды, является анодным и какой катодным? Составьте электронные уравнения соответствующих процессов.

287. Если гвоздь вбить во влажное дерево, то ржавчиной покрывается та его часть, которая находится внутри дерева. Чем это можно объяснить? Анодом или катодом является эта часть гвоздя? Составьте электронные уравнения соответствующих процессов.

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

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

290. Какое покрытие металла называется анодным и какое катодным? Назовите несколько металлов, которые могут служить для анодного и катодного покрытия железа. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого медью во влажном воздухе и в сильнокислой среде.

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

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

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

294. В обычных условиях во влажном воздухе оцинкованное железо при нарушении покрытия не ржавеет, тогда как при температуре выше 70°С оно покрывается ржавчиной. Чем это можно объяснить? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии оцинкованного железа в первом и во втором случаях.

295. Если пластинку из чистого железа опустить в соляную кислоту, то выделение на ней водорода идет медленно и со временем почти прекращается. Однако, если цинковой

палочкой прикоснуться к железной пластинке, то на последней начинается бурное выделение водорода. Почему? Какой металл при этом растворяется? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

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

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

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

299. Железные бочки применяют для транспортировки концентрированной серной кислоты, но после освобождения от кислоты бочки часто совершенно разрушаются вследствие коррозии. Чем это можно объяснить? Что является анодом и что катодом? Составьте электронные уравнения соответствующих процессов.

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

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

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

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

303. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений кобальта: $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, $CoCl_3 \cdot 5NH_3$, $CoCl_3 \cdot 4NH_3$. Координационное число кобальта (+3) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

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

305. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений серебра: $AgCl \cdot 2NH_3$, $AgCN \cdot KCN$, $AgNO_2 \cdot NaNO_2$. Координационное число серебра (+1) равно двум. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

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

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

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

309. Определите, чему равен заряд комплексных ионов: $[Cr(NH_3)_5NO_3]$, $[Pd(NH_3)Cl_3]$, $[Ni(CN)_4]$, если комплексообразователями являются Cr^{3+}, Pd^{2+}, Ni^{2+}. Напишите формулы комплексных соединений, содержащих эти ионы.

310. Из сочетания частиц Cr^{3+}, H_2O, $C1^-$ и K^+ можно составить семь координационных формул комплексных соединений хрома, одна из которых $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. Составьте формулы других шести соединений и напишите уравнения их диссоциации в водных растворах.

311. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений кобальта: $3NaNO_2 \cdot Co(NO_2)_3$, $CoCl_3 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$, $2KNO_2 \cdot NH_3 \cdot Co(NO_2)_3$.Координационное число кобальта (+3) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

312. Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[PtCl_6]^{2-}$. Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователей в этих ионах?

313. Константы нестойкости комплексных ионов $[CO(CN)_4]^{2-}$, $[Hg(CN)_4]^{2-}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$ соответственно равны $8\cdot10^{-20}$, $4\cdot10^{-41}$, $1,4\cdot10^{-17}$. В каком растворе, содержащем эти ионы (при равной молярной концентрации), ионов CN^- больше? Напишите выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов.

314. Напишите выражения для констант нестойкости следующих комплексных ионов: $[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(NCS)_2]^-$. Зная, что они соответственно равны $1,0\cdot10^{-21}$, $6,8\cdot10^{-8}$, $2,0\cdot10^{-11}$, укажите, в каком растворе, содержащем эти ионы (при равной молярной концентрации), больше ионов Ag^+.

315. При прибавлении раствора KCN к раствору $[Zn(NH_3)_4]SO_4$ образуется растворимое комплексное соединение $K_2[Zn(CN)_4]$. Напишите молекулярное и ионное уравнения реакции. Константа нестойкости какого иона: $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ или $[Zn(CN)_4]^{2-}$ больше? Почему?

316. Напишите уравнения диссоциации солей $K_3[Fe(CN)_6]$ и $NH_4Fe(SO_4)_2$ в водном растворе. К каждой из них прилили раствор щелочи. В каком случае выпадает осадок гидроксида железа (Ш)? Напишите молекулярное и ионное уравнения реакции. Какие комплексные соединения называются двойными солями?

317. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений платины (+2), координационное число которой равно четырем: $PtCl_2\cdot3NH_3$, $PtCl_2\cdot NH_3\cdot KC1$, $PtCl_2\cdot2NH_3$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах. Какое из них является комплексным неэлектролитом?

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

319. Какие комплексные соединения называются двойными солями? Напишите уравнения диссоциации солей $K_4[Fe(CN)_6]$ и $(NH_4)_2Fe(S0_4)_2$ в водном растворе, В каком случае выпадает осадок гидроксида железа, если к каждой из них прилить раствор щелочи? Напишите молекулярное и ионное уравнения реакции.

320 Константы нестойкости комплексных ионов $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ соответственно равны $6,2\cdot10^{-36}$; $1,0\cdot10^{-37}$; $1,0\cdot10^{-44}$. Какой из этих ионов является более прочным? Напишите выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов и формулы соединений, содержащих эти ионы.

ЭЛЕМЕНТЫ (...ns^{1-2})*

* Общая электронная формула, где n — главное квантовое число

321. Какую степень окисления может проявлять водород в своих соединениях? Приведите примеры реакций, в которых газообразный водород играет роль окислителя, и в которых — роль восстановителя.

322. Напишите уравнения реакций натрия с водородом, кислородом, азотом и серой. Какую степень окисления приобретают атомы окислителя в каждой из этих реакций?

323. Напишите уравнения реакций с водой следующих соединений натрия: Na_2O_2, Na_2S, NaH, Na_3N.

324. Как получают металлический натрий? Составьте электронные уравнения процессов, проходящих на электродах при электролизе расплава NaOH.

325. Какие свойства может проявлять пероксид водорода в окислительно-восстановительных реакциях? Почему? На основании электронных уравнений напишите уравнения реакций H_2O_2: а) с Ag_2O; б) с KI.

326. Почему пероксид водорода способен диспропорционировать (самоокисляться — самовосстанавливаться)? Составьте электронные и молекулярное уравнения процесса разложения H_2O_2.

327. Как можно получить гидрид и нитрид кальция? Напишите уравнения реакций этих соединений с водой. К окислительно-восстановительным реакциям составьте электронные уравнения.

328. Назовите три изотопа водорода. Укажите состав их ядер. Что такое тяжелая вода? Как она получается и каковы ее свойства?

329. Гидроксид какого из s-элементов проявляет амфотерные свойства? Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций этого гидроксида: а) с кислотой; б) со щелочью.

330. При пропускании диоксида углерода через известковую воду (раствор $Ca(OH)_2$) образуется осадок, который при дальнейшем пропускании CO_2 растворяется. Дайте объяснение этому явлению. Составьте уравнения реакций.

331. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) бериллия с раствором щелочи; б) магния с концентрированной серной кислотой, имея в виду максимальное восстановление последней.

332. При сплавлении оксид бериллия взаимодействует с диоксидом кремния и с оксидом натрия. Напишите уравнения соответствующих реакций. О каких свойствах BeO говорят эти реакции?

333. Какие соединения магния и кальция применяются в качестве вяжущих строительных материалов? Чем обусловлены их вяжущие свойства?

334. Как можно получить карбид кальция? Что образуется при его взаимодействии с водой? Напишите уравнения соответствующих реакций.

335. Как можно получить гидроксиды щелочных металлов? Почему едкие щелочи необходимо хранить в хорошо закрытой посуде? Составьте уравнения реакций, происходящих при насыщении едкого натра: а) хлором; б) сернистым ангидридом; в) сероводородом.

336. Чем можно объяснить большую восстановительную способность щелочных металлов. При сплавлении едкого натра с металлическим натрием последний восстанавливает водород щелочи в гидрид-ион. Составьте электронные и молекулярное уравнениях этой реакции.

337. Какое свойство кальция позволяет применять его в металлотермии для получения некоторых металлов из их соединений? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций кальция: а) с V_2O_5; б) с $CaSO_4$. В каждой из этих реакций окислитель восстанавливается максимально, приобретая низшую степень окисления.

338. Какие соединения называются негашеной и гашеной известью? Составьте уравнения реакций их получения. Какое соединение образуется при накаливании негашеной извести с углем? Что является окислителем и восстановителем в последней реакции? Составьте электронные и молекулярные уравнения.

339. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) кальция с водой; б) магния с азотной кислотой, учитывая максимальное восстановление последней.

340. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:

$Ca \rightarrow CaH_2 \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$

ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ И МЕТОДЫ ЕЕ УСТРАНЕНИЯ

Пример 1. Вычислить жесткость воды, зная, что в 500 л ее содержится 202,5 г $Ca(HCO_3)_2$.

Решение. В 1 л воды содержится 202,5:500 = 0,405г $Ca(HCO_3)_2$, что составляет 0,405:81=0,005 моль, или 5 ммоль (81 г/моль—эквивалентная масса $Ca(HCO_3)_2$). Следовательно, жесткость воды 5 ммоль/л.

Пример 2. Сколько граммов $CaSO_4$ содержится в 1 $м^3$ воды, если жесткость, обусловленная присутствием этой соли, равна 4 ммоль/л?

Решение. Молекулярная масса $CaSO_4$ 136,14 г/моль; эквивалентная масса равна половине молярной массы, т. е. 68,07 г/моль, а миллимоль эквивалентов 68,07 мг. В 1 $м^3$ воды с жесткостью 4 ммоль/л содержится 4·1000 = 4000 ммоль, или 4000·68,07 = 272280 мг = 272,290 г $CaSO_4$

Пример 3. Сколько граммов соды надо прибавить к 500 л воды, чтобы устранить ее жесткость, равную 5 ммоль/л?

Решение. В 500 л воды содержится 500·5=2500 ммоль, или 2,5 моль/л солей, обусловливающих жесткость воды. Для устранения жесткости следует прибавить 2,5·53=132,5 г соды ($M_{эк}(Na_2CO_3)$=53 г/моль).

Пример 4. Вычислить карбонатную жесткость воды, зная, что на титрование 100 $см^3$ этой воды, содержащей гидрокарбонат кальция, потребовалось 6,25 $см^3$ 0,08 н. раствора HCl.

Решение. Вычисляем нормальность раствора гидрокарбоната кальция. Обозначив число эквивалентных масс растворенного вещества в 1 л раствора, т. е. нормальность, через *x*, составляем пропорцию:

6,25/100 =*x*/0,08, *x*=0,005 ммоль/л.

Таким образом, в 1 л исследуемой воды содержится 0,005·1000 = 5 ммоль гидрокарбоната кальция или 5 ммоль Ca^{2+}-ионов. Карбонатная жесткость воды 5 ммоль/л.

Приведенные примеры решают, используя формулу

$Ж == m/M_{эк}V$,

где m – масса вещества, обусловливающего жесткость воды или применяемого для устранения жесткости воды, мг; $M_{эк}$ – эквивалентная масса этого вещества; V — объем воды, л.

Решение примера 1.

$Ж= m/M_{эк}V$= 202500/81 ·500 = 5 ммоль/л.

81 – молярная масса эквивалента $Ca(HCO_3)_2$, равная половине его молярной массы.

Решение примера 2.

Из формулы Ж $=m/M_{эк}V=4 \cdot 68{,}07 \cdot 1000=272280$ мг=272,280 г $CaSO_4$.

341. Сколько граммов Na_3PO_4 надо прибавить к 500 л воды, чтобы устранить ее карбонатную жесткость, равную 5 ммоль/л?

342.Какие соли обусловливают жесткость природной воды? Какую жесткость называют карбонатной, некарбонатной? Как можно устранить карбонатную, некарбонатную жесткость? Напишите уравнения соответствующих реакций.

343. Вычислите карбонатную жесткость воды, зная, что для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 200 $см^3$ воды, требуется 15 $см^3$ 0,08 н. раствора НС1.

344. В 1 л воды содержится 36,47 мг ионов магния и 50,1 мг ионов кальция. Чему равна жесткость этой воды?

345. Сколько граммов карбоната натрия надо прибавить к 400 л воды, чтобы устранить жесткость, равную 3 ммоль/л?

346. Вода, содержащая только сульфат магния, имеет жесткость 7 ммоль/л. Сколько граммов сульфата магния содержится в 300 л этой воды?

347. Вычислите жесткость воды, зная, что в 600 л ее содержится 65,7 г гидрокарбоната магния и 61,2 г сульфата кальция.

348. В 220 л воды содержится 11 г сульфата магния. Чему равна жесткость этой воды?

349. Жесткость воды, в которой растворен только гидрокарбонат кальция, равна 4 ммоль/л. Сколько 0,1 н. раствора НС1 потребуется для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 75 $см^3$ этой воды?

350. В 1 $м^3$ воды содержится 140 г сульфата магния. Вычислите жесткость этой воды.

351. Вода, содержащая только гидрокарбонат магния, имеет жесткость 3,5 ммоль/л. Сколько граммов гидрокарбоната магния содержится в 200 л этой воды?

352. К 1 $м^3$ жесткой воды прибавили 132,5 г карбоната натрия. На сколько понизилась жесткость?

353. Чему равна жесткость воды, если для ее устранения к 50 л воды потребовалось прибавить 21,2 г карбоната натрия?

354. Сколько граммов $CaSO_4$ содержится в 200 л воды, если жесткость, обусловливаемая этой солью, равна 8 ммоль/л?

355. Вода, содержащая только гидрокарбонат кальция, имеет жесткость 9 ммоль/л. Сколько граммов гидрокарбоната кальция содержится в 500 л этой воды?

356. Какие ионы надо удалить из природной воды, чтобы сделать ее мягкой? Введением каких ионов можно умягчить воду? Составьте уравнения соответствующих реакций.

357. Сколько граммов карбоната натрия надо прибавить к 0,1 $м^3$ воды, чтобы устранить жесткость, равную 4 ммоль/л?

358. К 100 л жесткой воды прибавили 12,95 г гидроксида кальция. На сколько понизилась карбонатная жесткость?

359. Чему равна карбонатная жесткость воды, если в 1 л ее содержится 0,292 г гидрокарбоната магния и 0,2025 г гидрокарбоната кальция?

360. Сколько граммов гидроксида кальция надо прибавить к 275 л воды, чтобы устранить ее карбонатную жесткость, равную 5,5 ммоль/л?

p-ЭЛЕМЕНТЫ (... ns^2 pn^{1-6})*

* Общая электронная формула, где n — главное квантовое число

361. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений

$A1 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Na[Al(OH)_4] \rightarrow A1(NO_3)_3$

362. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) алюминия с раствором щелочи; б) бора с концентрированной азотной кислотой.

363. Какой процесс называется алюминотермией? Составьте электронные и молекулярное уравнения реакции, на которых основано применение термита.

364. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:

$B \rightarrow H_3BO_3 \rightarrow Na_2B_4O_7 \rightarrow H_3BO_3$.

Уравнение окислительно-восстановительной реакции составьте на основании электронных уравнений.

365. Какая степень окисления наиболее характерна для олова и какая для свинца? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций олова и свинца с концентрированной азотной кислотой.

366. Чем можно объяснить восстановительные свойства соединений олова (+2) и окислительные свинца (+4)? На основании электронных уравнений составьте уравнения реакций: а) $SnCl_2$ с $HgCl_2$; б) PbO_2 с $HC1_{конц.}$

367. Какие оксиды и гидроксиды образуют олово и свинец? Как изменяются их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства в зависимости от степени окисления элементов? Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций взаимодействия раствора едкого натра: а) с оловом; б) с дигидроксидом свинца.

368. Какие соединения называются карбидами и силицидами? Напишите уравнения реакций: а) карбида алюминия с водой; б) силицида магния с соляной кислотой. Являются ли эти реакции окислительно-восстановительными? Почему?

369. На основании электронных уравнений составьте уравнение реакции фосфора с азотной кислотой, учитывая, что фосфор окисляется максимально, а азот восстанавливается минимально.

370. Почему атомы большинства р-элементов способны к реакциям диспропорционирования (самоокисления — самовосстановления)? На основании электронных уравнений напишите уравнение реакции растворения серы в концентрированном растворе щелочи. Один из продуктов содержит серу со степенью окисления +4.

371. Почему сернистая кислота может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства? На основании электронных уравнений составьте уравнения реакций H_2SO_3: а) с сероводородом; б) с хлором.

372. Как проявляет себя сероводород в окислительно-восстановительных реакциях? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций взаимодействия раствора сероводорода: а) с хлором; б) с кислородом.

373. Почему азотистая кислота может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства? На основании электронных уравнений составьте уравнения реакций HNO_2: а) с бромной водой; б) с HI.

374. Почему диоксид азота способен к реакциям самоокисления — самовосстановления (диспропорционирования)? На основании электронных уравнений напишите уравнение реакции растворения NO_2 в едком натре.

375. Какие свойства в окислительно-восстановительных реакциях проявляет серная кислота? Напишите уравнения реакций взаимодействия разбавленной серной кислоты с магнием и концентрированной — с медью. Укажите окислитель и восстановитель.

376. В каком газообразном соединении азот проявляет свою низшую степень окисления? Напишите уравнения реакций получения этого соединения: а) при взаимодействии хлорида аммония с гидроксидом кальция; б) разложением нитрида магния водой.

377. Почему фосфористая кислота способна к реакциям самоокисления — самовосстановления (диспропорционирования)? На основании электронных уравнений составьте уравнение процесса разложения H_3PO_3, учитывая, что при этом фосфор приобретает минимальную и максимальную степень окисления.

378. В каком газообразном соединении фосфор проявляет свою низшую степень окисления? Напишите уравнения реакций: а) получения этого соединения при взаимодействии фосфида кальция с соляной кислотой; б) горения его в кислороде.

379. Какую степень окисления проявляют мышьяк, сурьма и висмут. Какая степень окисления является более характерной для каждого из них? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) $C1_2 + I_2 + H_2O =$; б) $KI + Br_2 =$. Укажите окислитель и восстановитель.

381. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции, происходящей при пропускании хлора через горячий раствор едкого кали. К какому типу окислительно-восстановительных процессов относится данная реакция?

382. Какие реакции нужно провести для осуществления следующих превращений: $NaCl \rightarrow HCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow KClO_3$. Уравнения окислительно-восстановительных реакций составьте на основании электронных уравнений.

383. К раствору, содержащему $SbCl_3$ и $BiCl_3$, добавили избыток раствора едкого кали. Напишите молекулярные и ионные уравнения происходящих реакций. Какое вещество находится в осадке?

384. Чем существенно отличается действие разбавленной азотной кислоты на металлы от действия соляной и разбавленной серной кислот? Что является окислителем в первом случае, что — в двух других. Приведите примеры.

385. Напишите формулы и назовите кислородные кислоты хлора, укажите степень окисления хлора в каждой из них. Какая из этих кислот более сильный окислитель? На основании электронных уравнений закончите уравнение реакции $KI + NaOCl + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + ...$ Хлор приобретает минимальную степень окисления.

386. Какие реакции нужно провести, имея азот и воду, чтобы получить нитрат аммония? Составьте уравнения соответствующих реакций.

387. Какую степень окисления может проявлять кремний в своих соединениях? Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений: $Mg_2Si \rightarrow SiH_4 \rightarrow SiO_2 \rightarrow K_2SiO_3$. При каком превращении происходит окислительно-восстановительная реакция?

388. Какое применение находит кремний? Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений: $SiO_2 \rightarrow Si \rightarrow K_2SiO_3 \rightarrow H_2SiO_3$. Окислительно-восстановительные реакции напишите на основании электронных уравнений.

389. Как получают диоксид углерода в промышленности и в лаборатории? Напишите уравнения соответствующих реакций и реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения: $NaHCO_3 \rightarrow CO_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$.

390. Какие из солей угольной кислоты имеют наибольшей промышленное применение? Как получить соду исходя из металлического натрия, соляной кислоты, мрамора и воды? Почему в растворе соды лакмус приобретает синий цвет? Ответ подтвердите составлением уравнений соответствующих реакций.

d-ЭЛЕМЕНТЫ (...(n—1)$d^{1\text{-}10}$ $ns^{0\text{-}2}$)*

* Общая электронная формула, где n — главное квантовое число

391. Серебро не взаимодействует с разбавленной серной кислотой, тогда как в концентрированной оно растворяется. Чем это можно объяснить? Составьте электронные и молекулярное уравнения соответствующей реакции.

392. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений: $Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuCl_2 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]Cl_2$

393. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций цинка: а) с раствором едкого натра; б) с концентрированной серной кислотой, учитывая восстановление серы до нулевой степени окисления.

394. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений: $Ag \rightarrow AgNO_3 \rightarrow AgCl \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl \rightarrow AgCl$.

395. При постепенном прибавлении раствора KI к раствору $Hg(NO_3)_2$ образующийся вначале осадок растворяется. Какое комплексное соединение при этом получается? Составьте молекулярные и ионные уравнения соответствующих реакций.

396. При постепенном прибавлении раствора аммиака к раствору сульфата кадмия образующийся вначале осадок основной соли растворяется. Составьте молекулярные и ионные уравнения соответствующих реакций.

397. При сливании растворов нитрата серебра и цианида калия выпадает осадок, который легко растворяется в избытке KCN. Какое комплексное соединение при этом получается? Составьте молекулярные и ионные уравнения соответствующих реакций.

398. К какому классу соединений относятся вещества, полученные при действии избытка едкого натра на растворы $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $HgCl_2$? Составьте молекулярные и уравнения соответствующих реакций.

399. При действии на титан концентрированной соляной кислоты образуется трихлорид титана, а при действии азотной — осадок метатитановой кислоты. Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

400. При растворении титана в концентрированной серной кислоте, последняя восстанавливается минимально, а титан переходит в катион с максимальной степенью окисления. Составьте электронные и молекулярное уравнения реакции.

401. Какую степень окисления проявляют медь, серебро и золото в соединениях? Какая степень окисления наиболее характерна для каждого из них? Иодид калия восстанавливает ионы меди (+2) в соединения меди со степенью окисления +1. Составьте электронные и молекулярное уравнения взаимодействия KI с сульфатом меди/

402. Диоксиды титана и циркония при сплавлении взаимодействуют со щелочами. О каких свойствах оксидов говорят эти реакции? Напишите уравнения реакций между: а) TiO_2 и BaO; б) ZrO_2 и NaOH. В первой реакции образуется метатитанат, а во второй — ортоцирконат соответствующих металлов.

403. На гидроксиды цинка и кадмия подействовали избытком растворов серной кислоты, едкого натра и аммиака. Какие соединения цинка и кадмия образуются в каждом из этих случаев? Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций.

404. Золото растворяется в царской водке и в селеновой кислоте, приобретая при этом максимальную степень окисления. Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

405. В присутствии влаги и диоксида углерода медь окисляется и покрывается зеленым налетом. Как называется и каков состав образующегося соединения? Что произойдет, если на него подействовать соляной кислотой? Напишите уравнения соответствующих реакций. Окислительно-восстановительную реакцию составьте на основании электронных уравнений.

406. Кусок латуни обработали азотной кислотой. Раствор разделили на две части. К одной из них прибавили избыток раствора аммиака, к другой — избыток раствора щелочи. Какие соединения цинка и меди образуются при этом? Составьте уравнения соответствующих реакций.

407. Ванадий получают алюмотермически или кальцийтермически восстановлением ванадиевого ангидрида V_2O_5. Последний легко растворяется в щелочах с образованием метаванадатов. Напишите уравнения соответствующих реакций. Уравнения окислительно-восстановительных реакций составьте на основании электронных уравнений.

408. Азотная кислота окисляет ванадий до метаванадиевой кислоты. Составьте электронные и молекулярное уравнения реакции.

409. Какую степень окисления проявляет ванадий в соединениях? Составьте формулы оксидов ванадия, отвечающих этим степеням окисления. Как меняются кислотно-основные свойства оксидов ванадия при переходе от низшей к высшей степени окисления. Составьте уравнения реакций: а) V_2O_3 с H_2SO_4; б) V_2O_5 с NaOH.

410. При внесении цинка в подкисленный серной кислотой раствор метаванадата аммония NH_4VO_3 желтая окраска постепенно переходит в фиолетовую за счет образования сульфата ванадия (+2). Составьте электронные и молекулярное уравнения реакции.

411. Хромит калия окисляется бромом в щелочной среде. Зеленая окраска раствора переходит в желтую. Составьте электронные и молекулярное уравнения реакции. Какие ионы обусловливают начальную и конечную окраску раствора?

412. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) растворения молибдена в азотной кислоте; б) растворения вольфрама в щелочи в присутствии кислорода. Учтите, что молибден и вольфрам приобретает высшую степень окисления.

413. При сплавлении хромита железа $Fe(CrO_2)_2$ с карбонатом натрия в присутствии кислорода хром (+3)и железо (+2) окисляются и приобретают соответственно степень окисления +6 и +3. Составьте электронные и молекулярное уравнения реакции.

414. К подкисленному серной кислотой раствору дихромата калия прибавили порошок алюминия. Через некоторое время оранжевая окраска раствора стала зеленой. Составьте электронные и молекулярное уравнения происходящей реакции.

415. Хром получают алюмотермически из его оксида (+3), а вольфрам восстановлением вольфрамового ангидрида водородом. Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

416. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления превращений: $Na_2Cr_2O_7 \rightarrow Na_2CrO_4 \rightarrow Na_2Cr_2O_7 \rightarrow CrC1_3$.

Уравнение окислительно-восстановительной реакции напишите на основании электронных уравнений.

417. Марганец азотной кислотой окисляется минимально, а рений максимально. Какие соединения при этом получаются? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

418. Хлор окисляет манганат калия. Какое соединение при этом получается? Как меняется окраска раствора в результате этой реакции? Составьте электронные и молекулярное уравнения.

419. Как меняется степень окисления марганца при восстановлении $KMnO_4$ в кислой, нейтральной и щелочной средах? Составьте электронные и молекулярное уравнения реакции между $KMnO_4$ и KNO_2 в нейтральной среде.

420. На основании электронных уравнений составьте уравнение реакции получения манганата калия сплавлением диоксида марганца с хлоратом калия в присутствии едкого кали. Хлорат восстанавливается максимально.

421. Почему диоксид марганца может проявлять и окислительные, и восстановительные свойства? Исходя из электронных уравнений составьте уравнения реакций:

а) $MnO_2 + KI + H_2SO_4$=; б) $MnO_2 + KNO_3 + KOH$ =

422. Для получения хлора в лаборатории смешивают диоксид марганца с хлоридом натрия в присутствии концентрированной серной кислоты. Составьте электронные и молекулярное уравнения этой реакции.

423. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений: $Fe \rightarrow FeSO_4 \rightarrow Fe(OH)_2 \rightarrow Fe(OH)_3$

Уравнения окислительно-восстановительных реакций напишите на основании электронных уравнений.

424. Какую степень окисления проявляет железо в соединениях? Как можно обнаружить ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворе? Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций.

425. Чем отличается взаимодействие тригидроксидов кобальта и никеля с кислотами от взаимодействия тригидроксида железа с кислотами? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

426. Могут ли в растворе существовать совместно следующие вещества: а) $FeCl_3$ и $SnCl_2$; б) $FeSO_4$ и NaOH; в) $FeCl_3$ и $K_3[Fe(CN)_6]$? Составьте уравнения реакций.

427. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления превращений: $Ni \rightarrow Ni(NO_3)_2 \rightarrow Ni(OH)_2 \rightarrow Ni(OH)_3$. Уравнения окислительно-восстановительных реакций напишите на основании электронных уравнений.

428. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) растворения платины в царской водке; б) взаимодействия осмия с фтором. Платина окисляется до степени окисления +4, а осмий — до +8.

429. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений: $Fe \rightarrow FeCl_2 \rightarrow Fe(CN)_2 \rightarrow K_4[Fe(CN)_6]$.

430. Феррат калия K_2FeO_4 образуется при сплавлении Fe_2O_3 с калийной селитрой KNO_3 в присутствии КОН. Составьте электронные и молекулярное уравнения реакции.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ПОЛИМЕРЫ

431. Напишите структурную формулу простейшей непредельной одноосновной карбоновой кислоты и уравнение реакции взаимодействия этой кислоты с метиловым спиртом. Составьте схему полимеризации образовавшегося продукта.

432. Как из карбида кальция и воды получить винилацетат, применив реакцию Кучерова? Напишите уравнения реакций. Составьте схему полимеризации винилацетата.

433. Какие соединения называют аминами? Составьте схему поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина. Назовите образовавшийся полимер.

434. Как можно получить винилхлорид, имея карбид кальция, хлорид натрия, серную кислоту и воду? Напишите уравнения соответствующих реакций. Составьте схему полимеризации винилхлорида.

435. Полимером какого непредельного углеводорода является натуральный каучук? Напишите структурную формулу этого углеводорода. Как называют процесс превращения каучука в резину? Чем по строению и свойствам различаются каучук и резина?

436. Напишите уравнения реакций получения ацетилена, превращения ацетилена в ароматический углеводород. При взаимодействии какого вещества с ацетиленом образуется акрилонитрил? Составьте схему полимеризации акрилонитрила.

437. Напишите структурную формулу метакриловой кислоты. Какое соединение получается при взаимодействии ее с метиловым спиртом? Напишите уравнение реакции. Составьте схему полимеризации образующегося продукта.

438. Какие углеводороды называют диеновыми? Приведите пример. Какой общей формулой выражают состав диеновых углеводородов? Составьте схему полимеризации одного из диеновых углеводородов.

439. Какие соединения называют олефинами? Приведите пример.

440. Напишите структурную формулу простейшей непредельной одноосновной карбоновой кислоты и уравнение реакции взаимодействия этой кислоты с пропиловым спиртом. Составьте схему полимеризации образовавшегося продукта.

441. Полиамидное волокно анид (найлон) получают из продукта совместной поликонденсации гексаметилендиамина $H_2N\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH_2$ и двухосновной адипиновой кислоты $HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH$. Составьте уравнение реакции.

442. Какие соединения называют аминами? Составьте схему поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина. Назовите образовавшийся полимер.

443. Как можно получить винилхлорид, имея карбид кальция, хлорид натрия, серную кислоту и воду? Напишите уравнения соответствующих реакций. Составьте схему полимеризации винилхлорида.

444. Полимером какого непредельного углеводорода является натуральный каучук? Напишите структурную формулу этого углеводорода. Как называют процесс превращения каучука в резину? Чем по строению и свойствам различаются каучук и резина?

445. Напишите уравнения реакций получения ацетилена, превращения ацетилена в ароматический углеводород. При взаимодействии какого вещества с ацетиленом образуется акрилонитрил? Составьте схему полимеризации акрилонитрила.

446. Напишите структурную формулу метакриловой кислоты. Какое соединение получается при взаимодействии ее с метиловым спиртом? Напишите уравнение реакции. Составьте схему полимеризации образующегося продукта.

447. Какими признаками должны характеризоваться вещества, вступающие в реакцию: а) полимеризации, б) поликонденсации.

448. Полимеризацией изобутилена получают высокомолекулярное вещество – полиизобутилен. Составьте уравнение реакции полимеризации изобутилена. Укажите структурное звено полимера.

449. Полиамидное волокно энант, отличающееся от капрона большей светостойкостью, получают из продукта поликонденсации аминоэнантовой кислоты H_2N-$(CH_2)_6$-COOH. Составьте уравнение поликонденсации аминоэнантовой кислоты.

450. Масса макромолекулы, полученной в результате полимеризации, равна сумме масс образовавших ее молекул. Распространяется ли это утверждение на вещества, получаемые поликонденсацией? Ответ поясните.