

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет» (ПГУ)

Общая и неорганическая химия

Учебно-методическое пособие

Составители:

Ю. П. Перелыгин, И. Г. Кольчугина,
Т. К. Семченко, С. В. Кабанов

Под редакцией Ю. П. Перелыгина

Пенза
Издательство ПГУ
2016

УДК 546
О-28

Рецензент

доктор медицинских наук, профессор,
заведующая кафедрой «Общая и клиническая фармакология»
Пензенского государственного университета
И. Я. Моисеева

Общая и неорганическая химия : учеб.-метод. пособие /
О-28 сост.: Ю. П. Перельгин, И. Г. Кольчугина, Т. К. Семченко,
С. В. Кабанов ; под ред. Ю. П. Перельгина. – Пенза : Изд-во ПГУ,
2016. – 134 с.

Приведены описания решения задач и тесты по курсу «Общая и неорганическая химия».

Работа подготовлена на кафедре «Химия» Пензенского государственного университета и предназначена для самоконтроля и подготовки к экзамену студентов, обучающихся по специальности «Фармация».

УДК 546

© Пензенский государственный
университет, 2016

Введение

Общая и неорганическая химия в медицинском вузе для специальности «Фармация» является базовым предметом, который определяет успешное освоение других химических и специальных дисциплин.

Важнейшей составляющей обучения является контроль и самоконтроль усвоения учебного материала.

Студент должен изучить рассматриваемый теоретический материал и уметь его применять для решения практических и расчетных задач, встречающихся в фармации. По этой причине обучающимся предлагается в течение семестра выполнить контрольные и тестовые задания по общей и неорганической химии.

Данное пособие включает контрольные задания по всем разделам, предусмотренным программой в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом третьего поколения.

Для выполнения заданий рекомендуем использовать литературу, приведенную в конце пособия, а также материалы лекций и лабораторных работ. В некоторых разделах предлагаются алгоритмы решения основных типов задач.

Задания выполняются в отдельной тетради. Решения расчетных задач должны включать уравнения реакций, формулы для расчета, краткие пояснения. Тестовые задания выполняются при подготовке к соответствующему занятию.

Занятие 1

Химический элемент.

Вещество. Классы неорганических соединений

Контрольные задания

Данные задания выполняются студентами с опорой на знания, полученные при изучении школьного курса химии и при подготовке к ЕГЭ. Номер задания указывает преподаватель.

1. Дать названия следующим соединениям по международной номенклатуре:

- 1) PbSO_4 ; HF ; MnO_2 ; Ca(OH)_2 ; KHCO_3 ; SrS ; Tl_2O ;
- 2) BaTiO_3 ; H_2S ; $(\text{ZnOH})\text{NO}_3$; RbOH ; $\text{Ca(NO}_3)_2$; BeO ; SiCl_4 ;
- 3) GaP ; K_2SO_3 ; H_2GeO_3 ; ZnS ; Cr(OH)_3 ; $\text{Ca(HCO}_3)_2$; In_2O_3 ;
- 4) BaCO_3 ; H_2SeO_4 ; Pb(NO)_2 ; NH_4HS ; Na_2O ; Cu(OH)_2 ; WF_6 ;
- 5) SrTiO_3 ; NH_4NO_3 ; Mn(OH)_2 ; H_3AsO_4 ; KCl ; $(\text{MnOH})_2\text{SO}_4$; FeCl_3 ;
- 6) CH_3COOH ; Zn(OH)_2 ; NaHSO_3 ; NO_2 ; CdS ; BaCO_3 ; Ge_3N_4 ;
- 7) HClO_4 ; Fe(OH)_2 ; SrO ; $(\text{FeOH})\text{Cl}_2$; K_2CO_3 ; PbS ; GeBr_4 ;
- 8) FeCl_3 ; HClO_4 ; KOH ; $\text{Ca(HSO}_3)_2$; N_2O_5 ; GaAs ; In_2O_3 ;
- 9) KCN ; H_3BO_3 ; NaHCO_3 ; NO_2 ; Cr(OH)_3 ; Si_3N_4 ; PbO ;
- 10) SrTiO_3 ; NH_4NO_3 ; Mn(OH)_2 ; H_3AsO_4 ; KCl ; $(\text{MnOH})_2\text{SO}_4$; FeCl_3 .

2. Записать формулы следующих соединений:

- 1) цианид калия, тетрахлорид титана, азотная кислота, оксид серы (IV), сульфат гидроксомагния;
- 2) гидроксид хрома (III), хлорид аммония, уксусная кислота, оксид серебра (I), гидрокарбонат магния;
- 3) нитрат серебра (I), оксид скандия, гидроксид лития, хлорид гидроксостронция, уксусная кислота;
- 4) трихлорид титана, йодоводородная кислота, сульфат гидроксомагния, оксид бора, гидроксид ванадия (II);
- 5) нитрат натрия, гидроксид стронция, фосфид галлия, уксусная кислота, гидросульфат рубидия;
- 6) гидрид лития, сульфат гидроксоникеля (II), гидроксид калия, мышьяковая кислота, оксид меди (II);

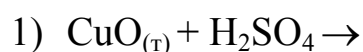
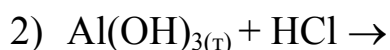
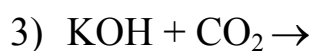
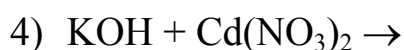
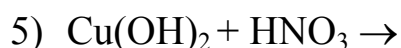
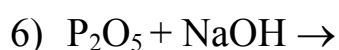
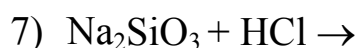
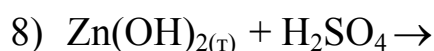
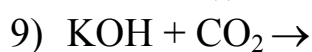
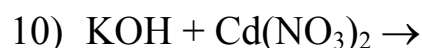
7) теллуридоводородная кислота, фосфат натрия, оксид лантана, гидроксид кальция, гидросульфид калия;

8) гидроксид магния, йодоводородная кислота, оксид серы (VI), нитрат гидроксожелеза (II), сульфат натрия;

9) угольная кислота, карбид кальция, гидроксид скандия, хромат натрия, хлорид гидроксомагния;

10) гидрид лития, гидросульфид калия, угольная кислота, карбид кальция, хромат натрия, оксид серы (IV).

3. Записать уравнение реакции в молекулярной и ионной формах:



Тесты

1. Укажите формулы оксидов, не реагирующих со щелочами:

а) Al_2O_3 ; б) P_2O_5 ; в) ZnO ; г) BaO .

2. При взаимодействии как с кислотами, так и со щелочами соли образуют:

а) оксид фосфора (V);

б) оксид цинка;

в) оксид бария;

г) оксид кремния.

3. В каком ряду указаны формулы оксидов, все из которых реагируют с разбавленным раствором NaOH с образованием солей:

а) CO_2 , SO_2 , Al_2O_3 ;

в) Mn_2O_7 , CaO , SiO_2 ;

б) P_2O_5 , Al_2O_3 , FeO ;

г) K_2O , SO_3 , ZnO ?

4. Чем надо подействовать на гидрофосфат калия, чтобы получить фосфат калия:

- а) KOH; б) H₂SO₄; в) HCl; г) KCl?

5. Схема превращений $\text{Э} \rightarrow \text{ЭO} \rightarrow \text{Э(OH)}_2$ соответствует генетическому ряду:

- а) сера $\rightarrow$ оксид серы (IV) $\rightarrow$ гидроксид серы (IV);
б) натрий $\rightarrow$ оксид натрия $\rightarrow$ гидроксид натрия;
в) цинк $\rightarrow$ оксид цинка $\rightarrow$ гидроксид цинка;
г) алюминий $\rightarrow$ оксид алюминия $\rightarrow$ гидроксид алюминия.

6. Непосредственным растворением соответствующих оксидов в воде можно получить кислоты:

- а) фосфорную; в) кремниевую;
б) азотную; г) сернистую.

7. В каких рядах приведены формулы веществ, все из которых реагируют с соляной кислотой:

- а) NH₄OH, K₂SO₄, Ba(OH)₂;
б) Al, Al₂O₃, Al(OH)₃;
в) NH₄NO₃, (NH₄)₂CO₃, Cu(OH)₂;
г) CuO, Fe(OH)₂, Ba(NO₃)₂?

8. Кислая соль образуется при взаимодействии водных растворов, содержащих:

- а) 1 моль NaOH и 1 моль CO₂;
б) 1 моль H₂SO₄ и 1 моль Ba(OH)₂;
в) 1 моль Cu(OH)₂ и 3 моль HCl;
г) 2 моль P₂O₅ и 6 моль KOH.

9. Формула дигидрокосульфата железа (III):

- а) (FeOH)₂SO₄; в) FeOHSO₄;
б) [Fe(OH)₂]₂SO₄; г) Fe(HSO₄)₃.

10. Какая пара оксидов может реагировать между собой:

- а) Na₂O и MgO; в) Na₂O и Al₂O₃;
б) P₂O₅ и SiO₂; г) FeO и CaO?

11. В каких выражениях речь идет о простом веществе «кислород», а не о химическом элементе:

- а) кислород входит в состав воды;
- б) кислород плохо растворяется в воде;
- в) в оксиде меди массовая доля кислорода составляет 20 %;
- г) кислород входит в состав жизненно важных органических веществ?

12. В каких выражениях речь идет о химическом элементе «хлор», а не о простом веществе:

- а) хлор растворяется в воде, образуя «хлорную воду»;
- б) массовая доля хлора в тканях организма человека составляет 0,1 %;
- в) в лаборатории хлор получают окислением соляной кислоты;
- г) хлор более сильный окислитель, чем бром и йод?

13. Объем хлороводорода, содержащего $3,01 \cdot 10^{23}$ атомов хлора, равен:

- а) 22,4 л; б) 89,6 л; в) 44,8 л; г) 11,2 л.

14. Число атомов кислорода в оксиде фосфора (V) ($M = 142$ г/моль) массой 14,2 г равно:

- а) $3,01 \cdot 10^{23}$; б) $1,204 \cdot 10^{23}$; в) $6,02 \cdot 10^{23}$; г) $2,408 \cdot 10^{23}$.

15. Сколько атомов содержит 1 моль метана:

- а) 1; б) $3 \cdot 10^{24}$; в) $6,02 \cdot 10^{23}$; г) 5?

16. Для какого вещества объем 1 моль при н.у. равен 22,4 л:

- а) йод; б) озон; в) вода; г) красный фосфор?

17. Какое утверждение справедливо для понятия «моль»:

- а) это масса одной молекулы;
- б) это масса $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул;
- в) это количество вещества, содержащее $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц;
- г) это отношение массы вещества к его количеству?

18. Один литр газообразных кислорода и сероводорода имеет одинаковые:

- а) массы;
- б) плотности;
- в) число атомов;
- г) число молекул.

Занятие 2

Растворы.

Виды концентраций растворов

Примеры решения задач

Раствором называется гомогенная система (твердая, жидкая, газообразная), состоящая из двух или более компонентов, относительные количества которых могут изменяться в широких пределах.

Отношение количества растворенного вещества к массе (или объему) раствора (или растворителя) указывает на концентрацию этого раствора, которая выражается различными способами.

Процентная концентрация показывает, сколько единиц массы растворенного вещества содержится в 100 единицах массы раствора. Зависимость между процентной концентрацией раствора ($C\%$), массой растворенного вещества (m_1) и массой раствора (m) выражается соотношением

$$C\% = 100 \% \frac{m_1}{m}. \quad (1)$$

Масса раствора равна произведению объема раствора (V) на его плотность (ρ), тогда:

$$C\% = \frac{m_1}{\rho V} 100 \%. \quad (2)$$

Пример 1. Определите процентную концентрацию раствора KCl , содержащего 0,053 кг 0,5 л раствора ($\rho = 1063 \text{ кг/м}^3$).

Решение. Воспользуемся формулой (2):

$$C\% = \frac{0,053 \cdot 100}{1063 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}} \approx 10 \%.$$

Молярная концентрация раствора показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора.

Молярная концентрация (моль/л) выражается формулой

$$C_M = \frac{n}{V} = \frac{m_1}{MV}, \quad (3)$$

где n – число молей растворенного вещества; m_1 – масса растворенного вещества, г; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль; V – объем раствора, л.

Пример 2. Определите молярность раствора, в 300 мл которого содержится 5 г КОН.

Решение. Воспользуемся формулой (3), учитывая, что 1 моль КОН = 56 г ($M = 56$ г/моль).

$$C_M = \frac{5}{56 \cdot 0,3} = 0,29 \text{ моль/л.}$$

Нормальная концентрация, или **молярная концентрация эквивалента**, показывает число моль-эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора (моль-экв/л):

$$C\left(\frac{1}{z}X\right) = C_n = \frac{n_{\text{э}}}{V} = \frac{m_1}{M_{\text{э}}V}, \quad (4)$$

где $n_{\text{э}}$ – число моль-эквивалентов вещества; m_1 – масса растворенного вещества, г; $M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента растворенного вещества, моль-экв; V – объем раствора, л.

Эквивалентом вещества (Э) называется реальная или условная частица вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать, а также быть каким-либо другим образом равнозначной одному иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Молярной массой эквивалента вещества X , или эквивалентной массой ($M_{\text{э}}(X)$), называется масса одного моля-эквивалента вещества (г/моль) (табл. 1).

Таблица 1

Вещество	$f_{\text{экв}} = 1/z$	$M_{\text{э}} = f_{\text{экв}}M$
HCl	1	35,45
H ₂ O	1/2	16/2 = 8
NH ₃	1/3	14/3 = 4,67
CH ₄	1/4	12/4 = 3

Числа 1, 1/2, 1/3, 1/4, обозначающие, какая доля от реальной частицы эквивалентна одному иону водорода или одному электрону, называются **факторами эквивалентности** ($f_{\text{экв}} = 1/z$), где число z равно суммарному заряду ионов одного знака, обмениваемых структурной единицей вещества, или числу электронов, принимаемых или отдаваемых структурной единицей.

Пользуясь понятием эквивалентной массы, можно сформулировать **закон эквивалентов**: массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их молярным массам эквивалента (объемам):

$$\frac{m_x}{m_{x_1}} = \frac{M_{\text{э}_x}}{M_{\text{э}_{x_1}}}.$$

Опираясь на закон эквивалентов, можно вывести формулы для вычисления молярной массы эквивалента сложных веществ:

$$1. M_{\frac{1}{z}}(\text{оксида}) = \frac{M}{\text{число атомов элемента} \times \text{валентность элемента}}.$$

$$f_{\text{экв}}(\text{CaO}) = 1/z = 1/2.$$

$$\text{Например, } M_{\frac{1}{2}}(\text{CaO}) = \frac{40 \text{ г/моль}}{1 \times 2} = 20 \text{ г/моль}.$$

$$2. M_{\frac{1}{z}}(\text{кислоты}) = \frac{M}{\text{основность кислоты}}.$$

$$f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/z = 1/2.$$

$$\text{Например, } M_{\frac{1}{2}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98 \text{ г/моль}}{2} = 49 \text{ г/моль}.$$

$$3. M_{\frac{1}{z}}(\text{основания}) = \frac{M}{\text{кислотность основания}}.$$

$$f_{\text{экв}}(\text{NaOH}) = 1/z = 1.$$

$$\text{Например, } M_{\frac{1}{1}}(\text{NaOH}) = \frac{40 \text{ г/моль}}{1} = 40 \text{ г/моль},$$

где основность кислоты и кислотность основания – число ионов водорода или гидроксида, принимающих участие в реакции.

$$4. M_{\frac{1}{z}}(\text{соли}) = \frac{M}{\text{число атомов металла} \times \text{валентность металла}}.$$

$$f_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{S}) = 1/z = 1/2.$$

$$\text{Например, } M_{\frac{1}{2}}(\text{K}_2\text{S}) = (110 \text{ г/моль}) / 2 \cdot 1 = 55 \text{ г/моль}.$$

Пример 3. Найдите нормальность раствора хлорида железа (III), если в 0,3 л раствора содержится 32,44 г FeCl_3 .

Решение. Фактор эквивалентности хлорида железа (III):

$$f_{\text{экв}}(\text{FeCl}_3) = 1/z = 1/3.$$

Молярная эквивалентная масса FeCl_3 равна:

$$M_{\frac{1}{3}}(\text{FeCl}_3) = \frac{M}{3} = \frac{162,2}{3} = 54,07 \text{ моль-экв}.$$

Нормальность раствора FeCl_3 согласно формуле (4) равна:

$$C(\frac{1}{3} \text{FeCl}_3) = C_{\text{н}} = \frac{32,44}{54,07 \cdot 0,3} = 2 \text{ моль-экв/л}.$$

Моляльная концентрация раствора показывает число молей растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя (моль/кг):

$$C_m = \frac{m_1}{Mm_2}, \quad (5)$$

где m_1 – масса растворенного вещества, г; m_2 – масса растворителя, кг; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Пример 4. Чтобы определить, в каком количестве эфира надо растворить 0,04 г анилина $C_6H_5NH_2$ для получения раствора, моляльность которого равна 0,3 моль/кг.

Решение. Произведем следующий расчет: молярная масса $C_6H_5NH_2$ равна 93,13 г/моль, следовательно, масса растворителя (эфира), определенная по формуле (5), равна:

$$m_2 = \frac{m_1}{C_m M} = \frac{3,04}{93,13 \cdot 0,3} = 0,109 \text{ кг.}$$

Молярная доля вещества в растворе (N_i) равна отношению числа молей данного вещества к общему числу молей всех веществ, содержащихся в растворе:

$$N_i = n_i / \sum_{i=1}^n n_i,$$

где n_1 – число молей вещества в растворе; $\sum_{i=1}^n n_i$ – сумма молей всех веществ, находящихся в растворе.

Пример 5. Рассчитайте мольные доли глюкозы $C_6H_{12}O_6$ и воды в 36 %-м водном растворе глюкозы.

Решение. В 100 г 36 %-го раствора глюкозы содержится 36 г глюкозы и 64 г воды. Определим число молей глюкозы и воды:

$$n(C_6H_{12}O_6) = 36 / 180 = 0,2 \text{ моль};$$

$$n(H_2O) = 64 / 18 = 3,56 \text{ моль};$$

$$n(C_6H_{12}O_6) + n(H_2O) = 0,2 + 3,56 = 3,76 \text{ моль.}$$

Тогда:

$$N_{C_6H_{12}O_6} = \frac{0,2}{3,76} = 0,053.$$

Сумма мольных долей всех компонентов равна 1.

Переход от одних форм выражения концентраций к другим показан в следующих примерах.

Пример 6. Вычислите молярность, нормальность и моляльность 10 %-го раствора CuSO_4 ($\rho = 1107 \text{ кг/м}^3$).

Решение. Определим молярную массу и молярную массу эквивалента $M_3(\text{CuSO}_4)$:

$$M(\text{CuSO}_4) = 159,6 \text{ г/моль}; M_3(\text{CuSO}_4) = 159,6 / 2 = 79,8 \text{ г/моль}.$$

В 100 г 10 %-го раствора содержится 10 г CuSO_4 и 90 г воды. Найдем моляльность раствора по формуле (5):

$$C_m = \frac{10}{159,6 \cdot 0,09} = 0,696 \text{ моль/кг}.$$

Молярная и нормальная концентрации относятся к 1 л раствора, поэтому определяем массу 1 л раствора:

$$m = \rho V = 1107 \cdot 10^{-3} = 1,107 \text{ кг}.$$

Определим массу CuSO_4 в этой массе раствора, используя формулу (1):

$$m(\text{CuSO}_4) = \frac{1,107 \cdot 10 \%}{100 \%} = 0,1107 \text{ кг} = 110,7 \text{ г},$$

что составляет

$$n(\text{CuSO}_4) = m / M = \frac{110,7}{159,61} = 0,693 \text{ моль}$$

или

$$n_3 = m / M_3 = \frac{110,7}{79,8} = 1,386 \text{ моль-экв}.$$

Молярная концентрация 10 %-го раствора CuSO_4 равна

$$C_M = 0,693 \text{ моль/л}.$$

Нормальная или молярная концентрация эквивалента 10 %-го раствора CuSO_4 равна

$$C\left(\frac{1}{2} \text{CuSO}_4\right) = 1,386 \text{ моль-экв/л}.$$

Рассмотрим расчеты определения количества воды для приготовления разбавленных растворов из концентрированных.

Пример 7. Сколько литров 30 %-го раствора HNO_3 ($\rho = 1180 \text{ кг/м}^3$) требуется для приготовления 20 л 0,5 М раствора этой кислоты?

Решение. Определим, сколько HNO_3 содержится в 20 л 0,5 М раствора:

$$C_M = \frac{m_1}{MV}; \quad M(\text{HNO}_3) = 63,01 \text{ г/моль};$$

$$m_1 = C_M MV = 0,5 \cdot 63,01 \cdot 20 = 630,1 \text{ г}.$$

Чтобы ответить на вопрос задачи, надо определить, в каком объеме 30 %-го раствора HNO_3 содержится 630,1 г HNO_3 :

$$C\% = \frac{m_1 \cdot 100}{\rho V} \Rightarrow V = \frac{m_1 \cdot 100}{C\% \cdot \rho} = \frac{630,1 \cdot 100}{30 \cdot 1180} = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 1,78 \text{ л.}$$

Следовательно, чтобы приготовить 20 л 0,5 М раствора HNO_3 , надо израсходовать всего 1,78 л 30 %-го раствора HNO_3 .

Задачи

1. Содержание ионов натрия в плазме крови составляет 142 ммоль/л. Сколько граммов ионов натрия содержится в 1 л плазмы крови?

2. Раствор CaCl_2 , используемый в медицинской практике при легочных, аллергических, кожных и других заболеваниях, содержит 100 г CaCl_2 в 1 л раствора. Каковы нормальная концентрация этого раствора и его титр?

3. Какова молярная концентрация раствора глюкозы, если для его приготовления взято 162 г воды и 18 г глюкозы?

4. Какова реакция среды в растворе, полученном после сливания 20 мл 0,2 н. раствора NaOH и 35 мл 0,1 н. раствора HCl ?

5. Сколько миллилитров раствора с массовой долей H_2SO_4 50 %, имеющего плотность 1,3 г/мл, нужно взять для приготовления 1 л 0,1 н. раствора H_2SO_4 ?

6. Общая масса азота в суточной моче в норме равна 7–25 г. Выразите количество азота в суточной моче в молях.

7. Вычислите молярную долю хлорида натрия в системе, которая состоит из 0,2 моль NaCl и 8 моль воды.

8. Рассчитайте молярную концентрацию 0,9 %-го раствора NaCl (физиологический раствор) ($\rho = 1$ г/мл)?

9. Определите молярность и нормальность физиологического раствора (0,9 %-й NaCl), если его плотность 1,06 г/мл.

10. Какой объем 5 %-го раствора KOH , плотность которого 1,04 г/мл, потребуется для реакции с 20 мл 10 %-го раствора FeCl_3 , плотность которого 1,087 г/мл?

11. Сколько мл 0,12 н. раствора NaOH требуется для реакции с 15 мл 0,25 н. раствора AgNO_3 ?

12. Какая масса натрия хлорида и какой объем воды необходимы для приготовления 10 л 0,9 %-го раствора NaCl ?

13. Рассчитайте молярную концентрацию кислорода в воздухе.
14. Какая масса диiodа и какой объем спирта (плотность спирта равна 0,8 г/мл) необходимы для приготовления 200 г 5 %-го раствора диiodа в спирте?
15. В биохимическом анализе применяют хлорцинковую смесь, которую готовят растворением 50 г $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 250 г NaCl в 1 л дистиллированной воды. Рассчитайте массовую и мольную долю веществ в этой смеси.
16. Для определения времени рекальцификации кровяной плазмы применяют раствор хлорида кальция с концентрацией 0,025 моль/л (плотность раствора приблизительно равна 1 г/мл), который готовят из сухого прокаленного CaCl_2 . Какая масса хлорида кальция необходима для приготовления 250 мл требуемого раствора?
17. Для приготовления раствора хлорида кальция с концентрацией 0,025 моль/л иногда используют 10 %-й раствор CaCl_2 (плотностью 1,04 г/мл) в ампулах. Какой объем этого раствора необходим для приготовления 1 л раствора CaCl_2 с концентрацией 0,025 моль/л?
18. За сутки в желудке человека выделяется более 800 мл желудочного сока ($\rho = 1,065$ г/мл). Рассчитайте массу хлорида натрия, необходимого для образования соляной кислоты, содержащейся в желудочном соке, массовая доля которой составляет 0,5 %.
19. Для промывания желудка при многих видах отравлений в качестве антидота (противоядия) применяют раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ молярной концентрации 0,33 моль/л. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ потребуется для приготовления 2 л такого раствора?
20. Какой объем 1 М раствора хлорида натрия необходим для приготовления 50 мл 0,2 н. раствора NaCl ?
21. Раствор азотной кислоты с концентрацией 0,15 моль/л объемом 350 мл смешали с серной кислотой концентрацией 0,20 моль/л объемом 100 мл. Чему равны молярные концентрации веществ в образовавшемся растворе?
22. Определите молярную концентрацию ионов кальция и хлора в 2,22 %-м растворе хлорида кальция ($\rho = 1,0$ г/мл).
23. Какой объем раствора HCl ($\rho = 1,07$ г/мл) с массовой долей HCl 15 % и воды необходимо взять для приготовления раствора HCl объемом 200 мл и молярной концентрацией 0,1 моль/л?
24. Какой объем раствора, в котором массовая доля серной кислоты составляет 90 % ($\rho = 1,82$ г/мл), надо взять для приготовления раствора объемом 0,6 л с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л?

25. Рассчитайте мольную долю метанола в 10 %-м водном растворе.

26. Рассчитайте молярную концентрацию и моляльность следующих водных растворов, широко применяемых в медицине: а) 0,9 %-й раствор NaCl; б) 0,8 %-й раствор NH_4Cl ; в) 1,4 %-й раствор NaHCO_3 ; г) 5,25 %-й раствор глюкозы. Плотности всех растворов примите равными 1 г/мл. Какой можно сделать вывод о различии молярной концентрации и моляльности для разбавленных растворов?

Тесты

1. Молярная концентрация какого иона в насыщенном растворе гидроксида железа (III) наибольшая:

- а) Fe^{3+} ; б) FeOH^{2+} ; в) $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$; г) OH^- ?

2. Молярная концентрация какого иона в растворе мышьяковой кислоты наименьшая:

- а) HAsO_4^{2-} ; б) H^+ ; в) AsO_4^{3-} г) H_2AsO_4^- ?

3. Массовая доля (%) при растворении 20 г глюкозы в 140 г воды равна:

- а) 6,25; б) 12,5; в) 18,75; г) 20.

4. Молярная концентрация 20 %-го раствора хлорида кальция плотностью 1,178 г/см³ равна:

- а) 5,2 М; б) 2,1 М; в) 15 М; г) 20 М.

5. Молярная концентрация эквивалента 30 %-го раствора NaOH плотностью 1,328 г/см³ равна:

- а) 18 М; б) 9,96 М; в) 4,45 М; г) 36,6 М.

6. Для нейтрализации 0,32 г NaOH в 40 см³ раствора потребуется объем 0,3 н. кислоты:

- а) 26,6 см³; б) 13,3 см³; в) 53,2 см³; г) 33 см³.

7. У какого раствора молярная и нормальная концентрации совпадают:

- а) уксусная кислота; в) хлорид кальция;
б) серная кислота; г) гидроксид стронция?

8. Из 700 г 60 %-й серной кислоты выпариванием удалили 200 г воды. Массовая доля оставшегося раствора равна:

- а) 15 %; б) 84 %; в) 53 %; г) 33 %.

Занятие 3

Основные закономерности протекания химических реакций.

Энергетика и направление реакций.

Химическое равновесие

Примеры решения задач

Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением энергии в виде теплоты (изменения энтальпии – $\Delta H_{\text{х.р.}}^0$). Реакции, в которых теплота выделяется, называются экзотермическими, а реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты, – эндотермическими.

Для вычисления теплового эффекта (или $\Delta H_{\text{х.р.}}$) пользуются следствием из закона Гесса: тепловой эффект (или энтальпия) процесса равна разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов (n, m):

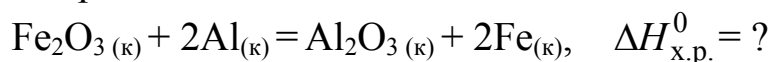
$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = \sum n_i \Delta H_{298}^0 - \sum m_i \Delta H_{298}^0,$$

продуктов исходных
реакции веществ

где ΔH_{298}^0 – стандартная энтальпия вещества, равная тепловому эффекту образования 1 моль вещества из простых веществ, устойчивых при $T = 298 \text{ К}$ и $p = 101 \text{ кПа}$. Эту величину находят в справочной литературе (прил., табл. П1).

Пример 1. Вычислите изменение энтальпии (тепловой эффект) химической реакции восстановления оксида железа (III) алюминием.

Решение. Для вычисления энтальпии данной реакции запишите термохимическое уравнение, которое должно содержать стехиометрические коэффициенты, стоящие перед молекулами (возможно дробные), с указанием агрегатного состояния веществ.



В справочной таблице (прил., табл. П1) необходимо найти стандартные энтальпии веществ.

Для данного примера ΔH_{298}^0 равна:

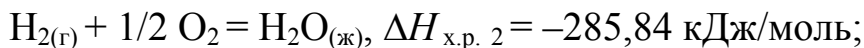
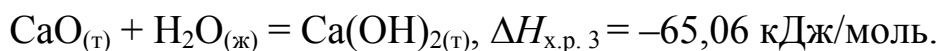
$$\Delta H_{298 \text{ Al}}^0 = 0; \quad \Delta H_{298 \text{ Fe}_2\text{O}_3}^0 = -1676 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298 \text{ Fe}}^0 = 0; \quad \Delta H_{298 \text{ Fe}_3\text{O}_4}^0 = -822 \text{ кДж/моль}.$$

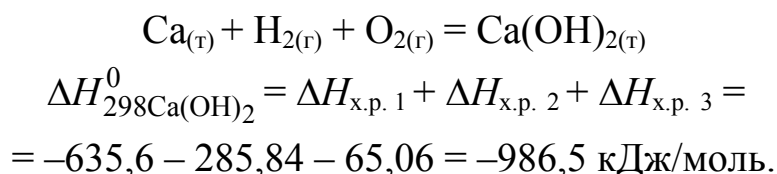
Отсюда следует, что тепловой эффект данной реакции равен:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{х.р.}} &= (\Delta H_{298\text{Al}_2\text{O}_3}^0 + 2\Delta H_{298\text{Fe}}^0) - (\Delta H_{298\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 + 2\Delta H_{298\text{Al}}^0) = \\ &= (-1676 + 2 \cdot 0) - (-822,1 + 2 \cdot 0) = -853,9 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

Пример 2. Вычислите стандартную энтальпию образования гидроксида кальция исходя из ΔH следующих термохимических данных:



Решение. По закону Гесса стандартная энтальпия образования гидроксида кальция равна сумме тепловых эффектов всех промежуточных стадий. Производя сложение приведенных выше ΔH реакций, убеждаемся, что они представляют промежуточные стадии реакции получения гидроксида кальция из простых веществ:



Возможность протекания химической реакции определяется на основании расчета энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала):

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

Это общая движущая сила процесса, представляющая разность энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($T\Delta S$) факторов. Направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется совместным действием двух факторов:

1) тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей энтальпией;

2) тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния, т.е. наибольшего значения энтропии.

Мерой вероятности (т.е. наибольшего беспорядка) состояния системы принято считать **энтропию S** , которая имеет размерность (Дж/(моль·К)).

Энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое и из жидкого в газообразное, при растворении кристаллов, при расширении газов, при химических взаимодействиях, приводящих к увеличению числа частиц.

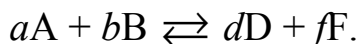
Напротив, процессы, в которых упорядоченность системы возрастает, сопровождаются уменьшением энтропии.

Критерием возможности протекания процесса (мерой химического сродства) является убыль энергии Гиббса системы ($\Delta G < 0$). Чем отрицательнее ΔG , тем дальше система от состояния химического равновесия. При повышении температуры возрастает роль энтропийного фактора (со знаком минус). Следовательно, возможность протекания реакции при этом условии возрастает.

Если $\Delta G > 0$, то процесс самопроизвольно не пойдет.

При $\Delta G = 0$ наступает состояние равновесия. Химическим равновесием называют динамическое состояние системы, которое характеризуется постоянством концентраций реагирующих веществ при постоянстве условий.

Рассмотрим обратимую химическую реакцию, протекающую между газообразными веществами в изобарно-изотермических условиях:



$$\Delta G_{\text{х.р.}} = \Delta G_{\text{х.р.}}^0 + RT \ln \frac{c^f(F) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)},$$

где c – исходные концентрации начальных и конечных веществ.

Это уравнение изотермы химической реакции или уравнение изотермы Вант Гоффа. При равновесии:

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = -RT \ln \frac{\bar{c}^f(F) \bar{c}^d(D)}{\bar{c}^a(A) \bar{c}^b(B)};$$

$$\frac{\bar{c}^f(F) \bar{c}^d(D)}{\bar{c}^a(A) \bar{c}^b(B)} = K;$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT},$$

где $\bar{c}$ – равновесная концентрация веществ; K – постоянная величина для данной химической реакции, которая называется константой химического равновесия.

Константа химического равновесия есть постоянная величина только при определенной температуре. Поскольку $\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = -RT \ln K$, а $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, тогда $-RT \ln K = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, разделим обе части на $(-RT)$ и получим:

$$\ln K = \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT.$$

Для двух разных температур:

$$\ln K_{T_1} = \Delta S^0/R - \Delta H/RT_1;$$

$$\ln K_{T_2} = \Delta S^0/R - \Delta H/RT_2.$$

Вычтем из второго первое уравнение:

$$\ln K_{T_2} - \ln K_{T_1} = -\Delta H/RT_2 + \Delta H/RT_1.$$

Преобразуя последнее уравнение, получим выражение

$$\ln K_{T_2} - \ln K_{T_1} = \Delta H/R(1/T_1 - 1/T_2),$$

которое называется уравнением изобары реакции.

Температура, при которой наступает состояние равновесия определяется по формуле

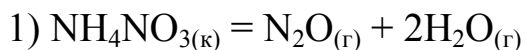
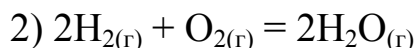
$$T = \Delta H / \Delta S.$$

Константа равновесия химической реакции связана с ΔG следующим уравнением:

$$\lg K = -\Delta G / 2,3RT,$$

где R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К)); T – температура, при которой опреляется ΔG .

Пример 3. Не производя вычислений, определите знак изменения энтропии в реакциях:



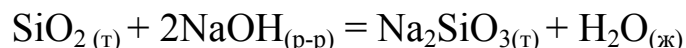
Решение. В реакции (1) 1 моль вещества в кристаллическом состоянии образует три моля газов, следовательно, $\Delta S_{\text{х.р.}} > 0$. В реакции (2) уменьшается общее число молей газообразных веществ, $\Delta S_{\text{х.р.}} < 0$.

Изменение энтропии системы в результате химической реакции ($\Delta S_{\text{х.р.}}$) равно:

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = \sum n_i \Delta S_{298}^0 - \sum m_i S_{298}^0.$$

продуктов исходных
реакции веществ

Пример 4. По величине изменения энергии Гиббса определите, возможна ли следующая реакция:



Можно ли выпаривать щелочь в стеклянном сосуде?

Решение. Для вычисления значения $\Delta G_{\text{х.р.}}$ из справочника (прил., табл. П1) необходимо определить стандартные энергии Гиббса образо-

вания веществ, т.е. ΔG_{298}^0 при реакции образования одного моля вещества из простых веществ.

Изменение всех термодинамических функций не зависит от пути процесса, поэтому:

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = \sum n_i \Delta G_{298}^0 - \sum m_i \Delta G_{298}^0.$$

продуктов
исходных
реакции
веществ

Тогда:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{х.р.}}^0 &= (\Delta G_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}^0 + \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0) - (\Delta G_{\text{SiO}_2}^0 + 2\Delta G_{\text{NaOH}}^0) = \\ &= (-1427,8 - 285,5) - (803,75 - 2 \cdot 419,5) = -22,55 \text{ кДж}, \end{aligned}$$

$\Delta G_{\text{х.р.}} < 0$, следовательно, прямая реакция возможна. Выпаривать щелочь в стеклянной посуде нельзя, так как оксид кремния (IV) и гидроксид натрия реагируют между собой.

Пример 5. Для реакции $\text{NO}_{2(\text{г})} + \text{SO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{NO}_{(\text{г})} + \text{SO}_{3(\text{ж})}$ $\Delta G^0 = -31,52$ кДж/моль. Рассчитайте константу равновесия этой реакции. Является ли она обратимой в стандартном состоянии?

Решение:

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}.$$

$$K = e^{-\frac{31520 \text{ Дж/моль}}{8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 298 \text{ К}}} = e^{12,7} = 3,4 \cdot 10^5.$$

Реакция является практически необратимой, так как $K > 10^3$.

Пример 6. Для реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(\text{г})}$ константа равновесия равна 6,386 при 600 °С. В каком направлении будет протекать реакция, если в 1 л реакционной смеси находятся: 1 моль CO; 1 моль Cl₂; 4 моль COCl₂.

Решение. При постоянном объеме концентрации газов пропорциональны их количествам, поэтому при расчете величины P_c , входящей в уравнение изотермы Вант Гоффа, воспользуемся их количествами:

$$P_c = \frac{n(\text{COCl}_2)}{n(\text{CO})n(\text{Cl}_2)} = \frac{4}{1 \cdot 1} = 4.$$

Так как $P_c < K$, самопроизвольно будет протекать прямая реакция.

Пример 7. Константа равновесия реакции $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{т})} + 4\text{CO}_{(\text{г})} = 3\text{Fe}_{(\text{т})} + 4\text{CO}_{2(\text{г})}$ при 1091 К равна 2,49, а при 1312 К – 4,5. Рассчитайте стандартную теплоту реакции и константу равновесия при 1200 °С.

Решение. Воспользуемся формулой

$$\ln(K_{T_2} / K_{T_1}) = \Delta H^0 / R(1/T_1 - 1/T_2),$$

где $T_2 = 1312 \text{ K}$; $T_1 = 1091 \text{ K}$.

$$\begin{aligned} 1) \quad \Delta H^0 &= \frac{R \cdot \ln \frac{KT_2}{KT_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = \frac{8,31 \cdot \ln \frac{4,5}{2,49}}{\frac{1}{1091} - \frac{1}{1312}} = \\ &= \frac{8,31 \cdot 0,59}{9,166 \cdot 10^{-4} - 7,622 \cdot 10^{-4}} = 31,8 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

2) Примем $T_1 = 1091 \text{ K}$, $T_2 = 1200 \text{ K}$.

$$\begin{aligned} \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} &= \frac{31800 \text{ Дж/моль}}{8,31} \left(\frac{1}{1091} - \frac{1}{1200} \right) = 0,3189. \\ \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} &= 1,376. \quad K_{T_2} = 1,376 \cdot 2,49 = 3,43. \end{aligned}$$

Обратите внимание на подстановку ΔH^0 и R , $\Delta H^0 = [\text{кДж/моль}] \Rightarrow \Rightarrow R = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/(моль} \cdot \text{K)}$, если $\Delta H^0 = [\text{Дж/моль}] \Rightarrow R = 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$.

Пример 8. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению $\text{PCl}_{5(\text{r})} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$; $\Delta H_{\text{х.р.}} = +92,59 \text{ кДж}$. Как надо изменить: а) концентрацию; б) давление; в) температуру, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции (разложение пентахлорида фосфора)?

Решение. Смещение или сдвиг химического равновесия происходит при изменении равновесных концентраций реагирующих веществ в результате изменения одного из условий реакции. Направление, в котором сместилось равновесие, определяем по **принципу Ле-Шателье**: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывают воздействие извне путем изменения какого-либо условия, определяющего положение равновесия, то оно смещается в направлении той реакции, протекание которой ослабляет эффект внешнего воздействия.

Исходя из выражения константы равновесия данного процесса:

$$K_p = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}, \quad K_p = \text{const} \quad \text{при } t = \text{const},$$

смещения равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации PCl_5 (увеличением знаменателя), так и уменьшением концентрации PCl_3 или Cl_2 (уменьшением числителя),

нужно повысить температуру, и равновесие сместится в сторону эндотермической реакции. Разложение PCl_5 ведет к увеличению объема (из одной молекулы газа образуется две газообразные молекулы), и, следовательно, для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление.

Задачи

Вычисление изменения энтальпии, энтропии и изобарно-изотермического потенциала реакции

Вычислите изменение энтальпии, энтропии и изобарно-изотермического потенциала реакции при стандартных условиях. На основании значения изобарно-изотермического потенциала определите, возможно ли протекание данной реакции самопроизвольно. Определите константу равновесия и температуру, при которой наступит равновесие. Определите, в каком направлении сместится равновесие при повышении температуры и давления. Теплоту образования и энтропию веществ при стандартных условиях возьмите в справочной литературе (прил., табл. П1). Агрегатное состояние веществ: ж – жидкое, ромбическое – твердое, газообразное – не указано (табл. 2).

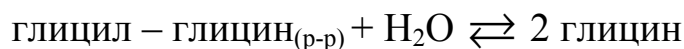
Таблица 2

1	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}$
2	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} + 2\text{Cl}_2$
3	$\text{S}_{(\text{ромб})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})} = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2$
4	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$
5	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 4\text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$
6	$\text{S}_{(\text{ромб})} + 2\text{CO}_2 = \text{SO}_2 + 2\text{CO}$
7	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
8	$2\text{CO} + \text{SO}_2 = \text{S}_{(\text{ромб})} + 2\text{CO}_2$
9	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
10	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
11	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
12	$\text{CH}_3\text{CHO}_{(\text{г})} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$
13	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{CS}_2 + 4\text{H}_2$
14	$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
15	$\text{AsH}_3 + 3\text{Cl}_2 = \text{AsCl}_3 + 3\text{HCl}$
16	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$

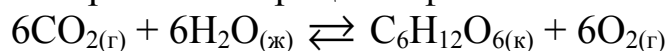
17	$\text{CCl}_4 + 2\text{F}_2 = \text{CF}_4 + 2\text{Cl}_2$
18	$\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$
19	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$
20	$\text{CH}_4 + 2\text{F}_2 = \text{CH}_2\text{F}_2 + 2\text{HCl}$
21	$\text{SbCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{SbCl}_5$
22	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_4$
23	$2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$
24	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{CS}_2 + 4\text{H}_2$

Задачи на вычисление константы равновесия

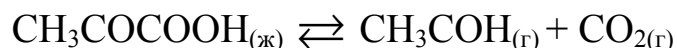
1. Рассчитайте константу равновесия, запишите уравнение константы, оцените направление процесса при 298 К:



2. Оцените направление процесса фотосинтеза:



3. Рассчитайте константу равновесия процесса при стандартных условиях, запишите ее выражение:



Определите направление протекания процесса.

4. Рассчитайте константу равновесия каталитического окисления этанола в присутствии каталазы: $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{ж})} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$. Сделайте вывод о направлении процесса (при стандартных условиях). Запишите выражение константы равновесия.

5. Рассчитайте величину энергии Гиббса и константу равновесия при 700 К процесса: $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$. Возможна ли реакция при 700 °С?

6. Константа равновесия реакции $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{г})}$; $\Delta H^0 = -188,5$ кДж/моль при 627 °С равна $2,3 \cdot 10^{-7}$. Рассчитайте константу равновесия при 727 °С.

7. Рассчитайте константу равновесия процесса гликолиза: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{aq})} \rightleftharpoons 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_{3(\text{aq})}$. Сделайте вывод о направлении процесса при стандартных условиях.

8. Сделайте заключение о практической обратимости реакции в стандартном состоянии, рассчитав константу равновесия при 310 К и ΔG :



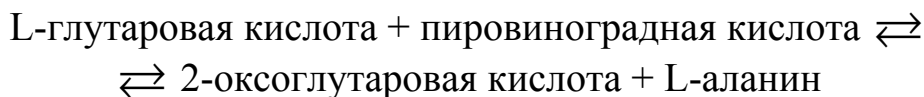
9. Определите направление реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ (все вещества – газы) при 298 К при следующих концентрациях:

1) $C(\text{H}_2) = C(\text{I}_2) = 0,01$ моль/л; $C(\text{HI}) = 1,0$ моль/л;

2) $C(\text{H}_2) = C(\text{I}_2) = 0,1$ моль/л; $C(\text{HI}) = 0,01$ моль/л;

3) $C(\text{H}_2) = C(\text{I}_2) = 1$ моль/л; $C(\text{HI}) = 0,1$ моль/л.

10. При 300 К константа равновесия реакции трансаминирования:



равна 1. В каком направлении будет протекать реакция при следующих концентрациях: L-глутаровая кислота и пировиноградная кислота по 0,00003 моль/л, а 2-оксоглутаровая кислота и L-аланин по 0,005 моль/л?

Задачи на смещение химического равновесия

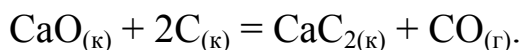
1. Почему при изменении давления смещается равновесие системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ и не смещается равновесие системы $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$? Напишите выражение для констант равновесия каждой из данных систем.

2. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы: $\text{CO}_2 + \text{C}_{\text{графит}} = 2\text{CO}$. Как изменится скорость прямой реакции – образования CO, если концентрация CO_2 уменьшится в 4 раза? Как следует изменить давление, чтобы повысить выход CO?

3. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$. Как изменится скорость прямой реакции – образования серного ангидрида, если увеличить концентрацию SO_2 в 3 раза?

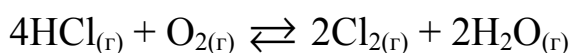
4. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 4\text{H}_2$. Как следует изменить температуру и давление, чтобы повысить выход водорода? Прямая реакция – образование водорода – эндотермическая.

5. Напишите уравнение для константы равновесия системы:



Прямая реакция – эндотермическая. Как влияют понижение температуры, уменьшение давления на равновесие этой системы?

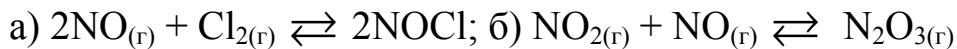
6. Какие воздействия на систему



приведут к смещению равновесия влево? Напишите уравнение для константы равновесия системы.

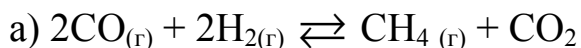
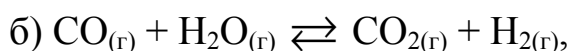
7. Напишите уравнение для константы равновесия гетерогенной системы $C + H_2O_{(г)} = CO + H_2$. Как следует изменить концентрацию и давление, чтобы сместить равновесие в сторону обратной реакции – образования водяных паров?

8. Напишите уравнения скорости прямой реакции:



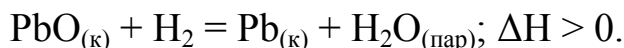
Укажите, во сколько раз увеличится или уменьшится скорость прямой реакции при увеличении концентрации оксида азота (II) в 2 раза?

9. Определите, во сколько раз следует увеличить концентрацию оксида углерода в системах:



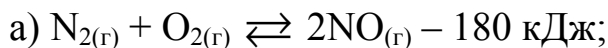
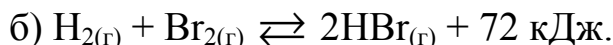
чтобы скорость реакций увеличилась в 4 раза?

10. Напишите выражение для констант равновесия через концентрации и парциальные давления:



Укажите, в какую сторону сместится равновесие при уменьшении давления, температуры.

11. Напишите выражения для констант равновесия систем:



Определите направление смещения равновесия при повышении температуры.

Тесты

1. Химическая реакция обязательно сопровождается выделением или поглощением энергии, поскольку:

а) для ее протекания необходима энергия, равная энергии активации;

б) ее протекание требует столкновения реагирующих частиц;

в) ее протекание заключается в разрыве одних и образовании других химических связей;

г) при ее протекании количество атомов до и после реакции остается постоянным.

2. Первый закон термодинамики формулируется так:

- а) скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ;
- б) тепловой эффект реакции равен сумме изменения запаса внутренней энергии и совершенной работе;
- в) при одинаковых условиях в равных объемах газов содержится одинаковое число молекул;
- г) при абсолютном 0 К энтропии веществ равны 0.

3. Внутренней энергией системы называется:

- а) кинетическая энергия движения молекул;
- б) суммарный запас всех видов энергии системы;
- в) потенциальная энергия системы;
- г) энергия притяжения электронов к ядру.

4. Стандартная теплота образования сложного вещества – это:

- а) количество теплоты, выделяющееся при образовании одного моля вещества;
- б) тепловой эффект образования одного моля вещества из простых веществ при стандартных условиях;
- в) количество теплоты, выделяющееся при образовании одного моля вещества из простых веществ при стандартных условиях;
- г) количество теплоты, выделяющееся при образовании одного моля вещества из простых газообразных веществ при стандартных условиях.

5. «Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции минус сумма теплот образования исходных веществ». Это формулировка:

- а) правила Вант Гоффа;
- в) закона Генри;
- б) закона Гесса;
- г) правила Гиббса.

6. В эндотермической реакции:

- а) скорость химической реакции мала;
- б) тепловой эффект химической реакции положителен ($Q_p > 0$);

- в) энтальпия реакционной системы увеличивается ($\Delta H > 0$);
- г) энтальпия реакционной системы уменьшается ($\Delta H < 0$).

7. $\Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{S}) = -21$ кДж/моль. Сколько выделится или поглотится теплоты при взаимодействии 16 г серы и 11,2 л водорода:

- а) выделится 10,5 кДж;
- в) поглотится 21 кДж;
- б) выделится 21 кДж;
- г) поглотится 10,5 кДж?

8. Какой из отрезков на энергетической диаграмме (рис. 1) реакции $A + B = C + D$ соответствует изменению энтальпии реакции:

- а) отрезок 1;
- б) отрезок 2;
- в) отрезок 3;
- г) отрезок 4?

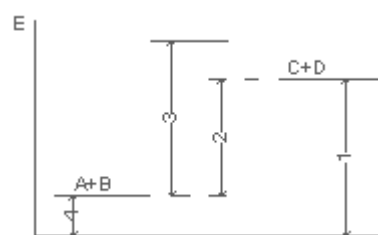


Рис. 1

9. Какая из приведенных реакций отвечает теплоте образования NO в стандартных условиях (ΔH_{298}^0):

- а) $\text{N}_{(\text{г})} + \text{O}_{(\text{г})} = \text{NO}_{(\text{г})}$;
- б) $2\text{NH}_{3(\text{г})} + 5/2\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{(\text{г})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$;
- в) $1/2\text{N}_{2(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{NO}_{(\text{г})}$;
- г) $\text{N}_{(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{NO}_{(\text{г})}$.

10. На рис. 2 представлена зависимость ΔG реакции от абсолютной температуры. Эта реакция возможна:

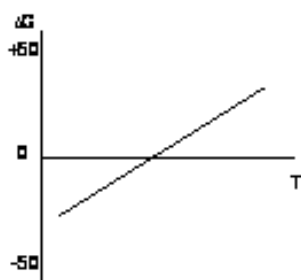


Рис. 2

- а) только при высоких температурах;
- б) только при низких температурах;
- в) при любых температурах;
- г) невозможна ни при каких температурах.

11. В момент химического равновесия отношение произведения молярных концентраций продуктов реакции к молярным концентрациям исходных веществ есть величина постоянная, называемая:

- а) константой химического равновесия;
- б) свободной энергией Гиббса;
- в) степенью диссоциации;
- г) константой скорости реакции.

12. Константа скорости химической реакции не зависит:

- а) от природы реагирующих веществ;
- б) от температуры;
- в) от катализатора;
- г) от концентрации реагирующих веществ.

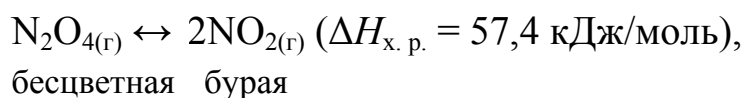
13. Для реакции определены константы равновесия при различных температурах. При какой температуре выход продуктов реакции минимальный:

- а) 1200 °С, $K = 10^8$;
- б) 900 °С, $K = 10^2$;
- в) 600 °С, $K = 10^{-2}$;
- г) 300 °С, $K = 10^{-4}$?

14. В реагирующей системе, схема которой $A + 2B \leftrightarrow C + 3D$, исходные концентрации вещества А – 3 моль/л, вещества В – 4 моль/л, а равновесная концентрация вещества С – 1,5 моль/л. Константа равновесия в системе равна:

- а) 45,3; б) 48,7; в) 50,5; г) 91,1.

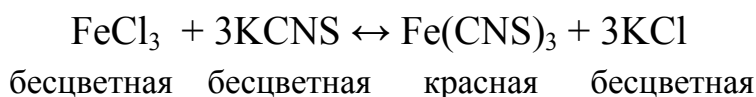
15. Как следует одновременно изменить температуру и давление в обратимой реакции



чтобы газовая смесь окрасилась:

- а) температуру и давление увеличить;
- б) температуру и давление уменьшить;
- в) температуру увеличить, давление уменьшить;
- г) температуру уменьшить, давление увеличить?

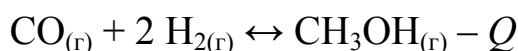
16. Как следует изменить концентрации, чтобы в гомогенной обратимой реакции



окраска ослабла:

- а) концентрации FeCl_3 и 3KCNS увеличить, KCl – уменьшить;
- б) концентрации FeCl_3 и 3KCNS уменьшить, KCl – увеличить;
- в) концентрации всех веществ в системе увеличить;
- г) концентрации всех веществ в системе уменьшить?

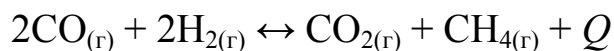
17. Смещение равновесия влево в равновесной реакции



произойдет:

- а) при увеличении давления;
- б) при увеличении температуры;
- в) при уменьшении концентрации CH_3OH ;
- г) при уменьшении концентрации H_2 .

18. Смещение равновесия вправо в равновесной реакции



произойдет:

- а) при уменьшении температуры;
- б) при увеличении концентрации CH_4 ;
- в) при увеличении температуры;
- г) при введении катализатора.

19. Реакция, в которой понижение давления и повышение температуры вызовут смещение равновесия в одну сторону, – это:

- а) $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(\text{г})} + Q$;
- б) $\text{CO}_{(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})} - Q$;
- в) $\text{FeO}_{(\text{ж})} + \text{CO}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{Fe}_{(\text{ж})} + \text{CO}_{2(\text{г})} - Q$;
- г) $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + Q$.

Занятие 4

Коллигативные свойства растворов и свойства растворов неэлектролитов

Примеры решения задач

Разбавленные растворы неэлектролитов обладают рядом свойств (**коллигативные**), которые зависят от концентрации находящихся в растворе веществ. Зависимость этих свойств от концентрации определяется следующими законами.

1. При постоянной температуре давление насыщенных паров растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем. Для достаточно разбавленных растворов это понижение давления насыщенного пара растворителя над растворителем определяется **законом Рауля**, согласно которому **относительное понижение парциального давления пара растворителя над разбавленным раствором равно мольной доле растворенного вещества** $N_i = n_i / \sum_{i=1}^n n_i$:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = N_i = n_i / \sum_{i=1}^n n_i,$$

где p_0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем; p – давление насыщенного пара растворителя над раствором; N_i – мольная доля растворенного вещества.

2. **Понижение температуры кристаллизации раствора $\Delta T_{\text{кр}}$** по сравнению с температурой кристаллизации чистого растворителя:

$$\Delta T_{\text{кр}} = K C_m,$$

где C_m – моляльная концентрация растворенного вещества; K – криоскопическая постоянная для данного растворителя (для воды $K = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$).

3. **Повышение температуры кипения раствора $\Delta T_{\text{кип}}$** по сравнению с температурой кипения чистого растворителя:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E C_m,$$

где E – эбулиоскопическая постоянная для данного растворителя (для воды $E = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$).

4. **Осмотическое давление ($p_{\text{осм}}$):**

$$p_{\text{осм}} = C_m RT,$$

где C_m – молярная концентрация растворенного вещества, осмомолярность, моль/м³; R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К)); T – температура, К.

Осм имеет большое значение для растительных и животных организмов, способствуя достаточному оводнению клеток и междуклеточных структур. Возникающее при этом осмотическое давление обуславливает тургор клеток, т.е. их своеобразную упругость, способствуя тем самым поддержанию эластичности тканей, сохранению определенной формы организма и т.п. Обилие воды в клетках и тканях необходимо для нормального течения многообразных физико-химических процессов. Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются изотоническими, раствор с более высоким осмотическим давлением называется гипертоническим, а с более низким – гипотоническим.

Помещая клетки в соответствующие растворы, можно наблюдать явления набухания с последующим разрушением оболочки клетки (лизис, а в случае эритроцитов – гемолиз) или сморщивания клетки (плазмолиз).

Суммарное осмотическое давление растворов, содержащихся в клетке и других тканях человека при температуре 37 °С, составляет 7,7 атм ($7,94 \cdot 10^5$ Па), что создается раствором хлорида натрия с концентрацией 0,9 % или 0,15 моль/л. Таким образом, данный раствор является изотоничным для крови (физиологический раствор).

Пример 1. При растворении образца неэлектролита массой 1,764 г в воде объем раствора доведен до 100 мл. Измеренное осмотическое давление раствора оказалось равным $2,38 \cdot 10^5$ Па при 20 °С. Определите молярную массу вещества.

Решение. Вещество – неэлектролит, поэтому используем расчетную формулу

$$p_{\text{осм}} = C_m RT,$$

где $T = t + 273$ К; $R = 8,31$ Дж/(моль·К) = 8,31 Н·м/(моль·К); $C_m = n / V$; n – количество вещества, моль; V – объем раствора, м³ (л).

Из уравнения Вант Гоффа получаем

$$M = \frac{mRT}{p_{\text{осм}} V}.$$

$$M = \frac{1,764 \text{ г} \cdot 8,31 \text{ Н} \cdot \text{м} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 293 \text{ К}}{2,38 \cdot 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3} = 180,46 \text{ г/моль}.$$

Пример 2. Навеска неэлектролита массой 12,42 г растворена в воде объемом 500 мл, давление пара полученного раствора при 20 °С равно 3732,7 Па. Давление пара воды при той же температуре – 3742 Па. Определите молярную массу вещества.

Решение. Вещество – неэлектролит, используем закон Рауля:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n}{N + n}.$$

$$\Delta p = p_0 - p = 3742 - 3732,7 = 9,3 \text{ Па};$$

$$N(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \rho V = 1 \text{ г/мл} \cdot 500 \text{ мл} = 500 \text{ г};$$

$$N(\text{H}_2\text{O}) = \frac{500 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 27,78 \text{ моль};$$

$$n = \frac{m}{M}.$$

$$\frac{9,3}{3742} = \frac{n}{27,78 + n};$$

$$3742n = 9,3 \cdot 27,78 + 9,3n;$$

$$n = 0,069 \text{ (моль)}$$

$$M = \frac{m}{n} = \frac{12,42 \text{ г}}{0,069 \text{ моль}} = 179,44 \text{ г/моль}.$$

Пример 3. Определите криоскопическую константу нафталина по следующим данным: масса нафталина 20 г; в его расплаве растворена органическая кислота, молярная масса которой 137,12 г/моль; масса кислоты 0,1106 г, понижение температуры замерзания этого раствора $\Delta T_{\text{зам}} = 0,278 \text{ }^\circ\text{C}$.

Решение. Органическая кислота – неэлектролит, поэтому используют следующую зависимость:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K C_m.$$

Определим моляльность:

$$C_m = \frac{m(\text{в-ва}) \cdot 1000}{M(\text{в-ва}) \cdot m(\text{р-ля})} = \frac{0,1106 \cdot 1000}{137,12 \cdot 20} = 0,04 \text{ моль/кг}.$$

$$K_{\text{кр}} = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{C_m} = \frac{0,278 \text{ }^\circ\text{C}}{0,04 \text{ моль/кг}} = 6,95 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}.$$

Задачи

1. При растворении 5 г вещества в 200 г воды получается не проводящий ток раствор, кристаллизующийся при температуре $-1,45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Определите молекулярную массу растворенного вещества.
2. При какой температуре будет кристаллизоваться водно-спиртовой раствор с массовой долей этилового спирта 40 %?
3. При температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ осмотическое давление раствора, содержащего 2,8 г высокомолекулярного вещества в 200 г раствора, равно $7 \cdot 10^7$ атм. Найдите молекулярную массу вещества.
4. При растворении 13 г вещества в 400 г диэтилового эфира температура кипения повысилась на $0,453\text{ }^{\circ}\text{C}$. Определите молекулярную массу растворенного вещества, если эбулиоскопическая постоянная равна $2,6\text{ К} \cdot \text{кг}/\text{моль}$.
5. Сколько молей неэлектролита должен содержать 1 л раствора, чтобы его осмотическое давление при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ было равно 4,8 атм?
6. Сколько сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ надо растворить в 100 г воды, чтобы понизить температуру кристаллизации на $1\text{ }^{\circ}\text{C}$?
7. Изотоничны ли при одинаковой температуре водные растворы KI с концентрацией 0,1 моль/л ($\alpha = 100\%$) и раствор глюкозы, температура кристаллизации которого $-0,372\text{ }^{\circ}\text{C}$?
8. Давление насыщенного пара диэтилового эфира $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ при температуре $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ равно 647,5 мм рт. ст., давление насыщенного пара раствора 3,1 г анилина в 370 г эфира при той же температуре – 643,58 мм рт. ст. Вычислите мольную массу анилина.
9. Давление водяного пара раствора, содержащего нелетучее вещество, на 2 % меньше давления пара над чистой водой. Определите моляльность раствора.
10. Рассчитайте давление насыщенного пара над плазмой крови, общее содержание растворенных веществ в которой можно принять равным 0,31 моль/л при температуре человеческого тела (310 К), если давление над чистой водой при той же температуре (p_0) равно 6,178 кПа.
11. Температура замерзания некоторых биологических жидкостей меньше температуры замерзания воды на следующее число градусов: слюна – 0,2–0,4; желудочный сок – 0,3–0,8; сыворотка крови – 0,55; сок поджелудочной железы – 0,6; моча – 1,3–2,3. Рассчитайте мо-

ляльность этих жидкостей и осмотическое давление сыворотки при 37 °С (310 К).

12. Рассчитайте осмотическое давление 10 %-го водного раствора маннита ($\rho = 1,04$ г/мл) при 310 К, применяющегося для понижения внутричерепного давления. Каким будет раствор (гипо-, гипер-, изотоническим) по отношению к раствору крови, имеющей осмотическое давление 780 кПа (верхняя граница)?

13. Гормон адреналин состоит (по массе) из 59 % углерода, 26,2 % кислорода, 7,1 % водорода и 7,6 % азота. Температура кипения раствора, содержащего 6,4 г адреналина в 360 г CCl_4 , на 0,49 К выше температуры кипения чистого CCl_4 . Какова молярная масса и молекулярная формула адреналина (эбулиоскопическая постоянная четыреххлористого углерода равна $E = 5,02$ кг·К/моль)?

14. При 20 °С осмотическое давление раствора, в 100 мл которого содержится 6,33 г красящего вещества крови – гематина, равно 243,4 кПа. Рассчитайте молекулярную массу гематина. $R = 8,31$ кПа·л/(моль·К).

15. 64 г неэлектролита растворены в 100 г эфира ($E = 2,10$ К·кг/моль). Температура кипения раствора 36,65 °С. Чистый растворитель кипит при 35,65 °С. Вычислите молярную массу вещества, растворенного в эфире.

16. Рассчитайте количество этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, которое необходимо добавить на каждый килограмм воды для приготовления антифриза с точкой замерзания –15 °С.

17. Раствор 28,5 г $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в 250 г воды кипит при 100, 172 °С. Вычислите эбулиоскопическую константу воды.

18. Вычислите процентную концентрацию водного раствора сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, если этот раствор замерзнет при –0,96 °С (криоскопическая константа воды равна 1,86 К·кг/моль).

Тесты

1. Формула $p_{\text{осм}} = C_{\text{м}}RT$ (закон Вант Гоффа), показывающая зависимость осмотического давления от концентрации и температуры, применима:

- а) только к растворам неэлектролитов;
- б) к любым растворам;
- в) только к растворам электролитов;
- г) к растворам слабых электролитов.

2. Плазмолиз клеток будет наблюдаться при помещении их в раствор NaCl концентрации:

- а) 0,1 %; б) 10 %; в) 0,9 %; г) 0 %.

3. Формула $p_{\text{осм}} = C_{\text{м}}RT$ (закон Вант Гоффа) может быть применена к растворам электролитов после введения в качестве сомножителя:

- а) степени диссоциации α ;
б) константы диссоциации $K_{\text{д}}$;
в) изотонического коэффициента i ;
г) диэлектрической проницаемости ϵ .

4. Какой раствор изотоничен по отношению к 0,9 %-му раствору NaCl:

- а) раствор любого соединения, имеющего такую же концентрацию частиц, как и 0,9 %-й раствор NaCl;
б) раствор NaCl любой концентрации;
в) раствор любого соединения, имеющего концентрацию 0,9 %?

5. Определите преимущественное направление диффузии при помещении клетки в гипотонический раствор NaCl:

- а) NaCl диффундирует из клетки;
б) вода диффундирует из клетки;
в) NaCl диффундирует в клетку;
г) вода диффундирует в клетку.

6. В каком ряду 0,01 М растворов CH_3COOH , NaCl, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ происходит возрастание осмотического давления:

- а) NaCl – CH_3COOH – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$;
б) CH_3COOH – NaCl – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$;
в) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ – CH_3COOH – NaCl;
г) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ – NaCl – CH_3COOH ?

Занятие 5

Растворы электролитов

Примеры решения задач

Электролитами называются вещества, которые в среде с высокой диэлектрической постоянной (вода, спирты и др.) распадаются на ионы. Процесс распада вещества на ионы под действием полярных молекул растворителя называется **электролитической диссоциацией**.

Диссоциация веществ на ионы сопровождается взаимодействием ионов с полярными молекулами среды. Если средой является вода, данный процесс называется гидратацией.

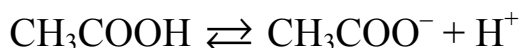
Процесс электролитической диссоциации является обратимым процессом, характеризующимся наличием в момент равновесия не только ионов, но и недиссоциированных молекул. Отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул электролита называется **степенью электролитической диссоциации (α)**.

По степени электролитической диссоциации электролиты делятся на сильные, средние и слабые.

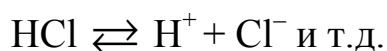
Почти все соли относятся к группе сильных электролитов. Соли – вещества с ионным типом связи, поэтому ионы растворяющихся веществ взаимодействуют с диполями воды и переходят в раствор в виде гидратированных ионов.

При растворении вещества с ковалентной сильно полярной связью (хлороводород, бромоводород, йодоводород) имеет место диполь-дипольное взаимодействие молекул воды и молекул вещества.

В результате этого взаимодействия происходит гетеролитический разрыв некоторых молекул вещества с образованием гидратированных ионов. Между нераспавшимися молекулами и ионами устанавливается равновесие. Так, уксусная кислота в воде диссоциирует по следующему уравнению:

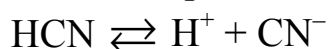


Степень диссоциации зависит как от природы и концентрации вещества, так и от природы растворителя. В водном растворе HCl, HBr, HI являются сильными кислотами. Схема диссоциации их такова:



При растворении вещества с ковалентной неполярной или мало-полярной связью (например, сахар, глюкоза, мочевины) образования

гидратированных ионов не происходит. В растворе содержатся только молекулы растворенного вещества. Для слабого электролита, например HCN, устанавливается равновесие, определяемое уравнением



Применяя к этому равновесию закон действия масс, получаем выражение константы равновесия:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 5 \cdot 10^{-10}.$$

В этом случае константа равновесия, т.е. отношение произведения концентрации ионов к концентрации недиссоциированных молекул слабого электролита в момент равновесия, называется константой электролитической диссоциации.

Все биожидкости организма наряду с неэлектролитами содержат электролиты.

Пример 1. Повышение температуры кипения раствора, содержащего 11,07 г нитрата бария в 100 г воды, составляет 0,466 °С. Вычислите степень диссоциации соли в растворе.

Решение. Диссоциация электролитов приводит к тому, что общее число частиц растворенного вещества (молекул и ионов) в растворе возрастает по сравнению с раствором неэлектролита той же концентрации. Поэтому коллигативные свойства раствора зависят от концентрации в большей степени электролитов, чем неэлектролитов.

Закон Рауля не применим к растворам электролитов из-за их значительной неидеальности. Для определения давления насыщенного пара над раствором электролита можно использовать эмпирическое правило И. Н. Максимовой, согласно которому относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором по сравнению с чистым растворителем пропорционально молярной концентрации растворенного вещества (C_M):

$$(p_0 - p)/p_0 = BC_M,$$

где B – постоянная, определяемая природой растворенного вещества.

В результате диссоциации количество частиц в растворе возрастает в i раз. Уравнения, описывающие коллигативные свойства растворов, имеют следующий вид:

$$\Delta T_{\text{кр}} = i K C_M;$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = i E C_M;$$

$$p_{\text{осм}} = i C_M R T,$$

где i – изотонический коэффициент, связанный со степенью диссоциации (α) и числом ионов, на которые распадается молекула растворителя (n), следующим уравнением:

$$i = 1 + \alpha (n - 1).$$

Рассчитаем теоретическое значение повышения температуры кипения для данного раствора согласно второму закону Рауля:

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{кип(теоретическое)}} &= E C_M = E \frac{m(\text{Ba(NO}_3)_2) \cdot 1000}{M(\text{Ba(NO}_3)_2) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} = \\ &= 0,51 \frac{11,07 \cdot 1000}{261 \cdot 100} = 0,216 \text{ }^\circ\text{C}, \end{aligned}$$

тогда значение изотонического коэффициента:

$$i = \Delta T_{\text{кип(практическое)}} / \Delta T_{\text{кип(теоретическое)}} = 0,466 / 0,216 = 2,16;$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} = \frac{2,16 - 1}{3 - 1} = 0,58.$$

Учитываем, что нитрат бария распадается на три иона и n для него равна 3.

Пример 2. Рассчитайте изотонический коэффициент для хлорида цинка, если «кажушаяся» степень диссоциации равна 0,8.

Решение. В случае сильных электролитов полученное значение α выражает лишь «кажущуюся» степень диссоциации, поскольку в растворе сильных электролитов диссоциация происходит полностью. Наблюдаемое отличие обусловлено межйонным взаимодействием.

Запишем уравнение диссоциации соли:

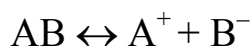


Из уравнения видно, что число ионов, образующихся из одной молекулы, равно 3, следовательно, $n = 3$. Рассчитаем значение изотонического коэффициента:

$$i = 1 + \alpha(n - 1) = 1 + 0,8(3 - 1) = 2,6.$$

Пример 3. Рассчитайте степень диссоциации (ионизации) 0,1 М раствора муравьиной кислоты НСООН , если $K_{\text{дис}} = 2,1 \cdot 10^{-4}$ (прил., табл. П2).

Решение. Слабые электролиты диссоциируют обратимо, можно вычислить константу равновесия или диссоциации для процесса диссоциации.



$$K_{\text{дис}} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

Заменяв все концентрации на полную молярную концентрацию C_M и степень диссоциации α , получим:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 C_M}{1 - \alpha}.$$

Если $\alpha \ll 1$, то по **закону разведения (разбавления) Оствальда**

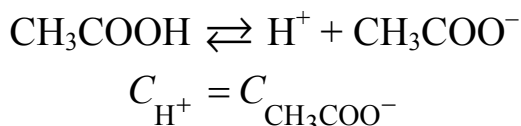
$$K_{\text{дис}} = C_M \alpha^2; \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C_M}}.$$

Согласно закону разбавления Оствальда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_M}} = \sqrt{\frac{2,1 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = 4,58 \cdot 10^{-2}.$$

Пример 4. Константа диссоциации (ионизации) уксусной кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-5}$ (прил., табл. П2). Вычислите концентрацию ионов водорода в 0,5 М растворе кислоты.

Решение. Уксусная кислота – электролит слабый, диссоциирует по уравнению



Выражение для $K_{\text{дис}}$ имеет вид:

$$K_{\text{дис}} = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{C_{\text{H}^+}^2}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}};$$

$$C_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{\text{дис}} C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Пример 5. Определите коэффициент активности 0,001 М раствора сульфата калия K_2SO_4 .

Решение. В растворах сильных электролитов вместо концентрации пользуются **активностью a** (условная эффективная концентрация).

$$a = f_a C_M,$$

где f_a – коэффициент активности (безразмерная величина); C_M – молярная концентрация, моль/л.

Коэффициент активности f_a характеризует отклонение некоторых свойств реального раствора сильного электролита от свойств раствора при бесконечном разведении в случае отсутствия межйонных взаимодействий. Например, если $f_a = 1$, то движение ионов свободное, отсутствует взаимодействие между ними и в этом случае $a = C_M$; если $f_a < 1$, то имеет место электростатическое взаимодействие между ионами.

Другой количественной характеристикой межйонных электростатических взаимодействий является **ионная сила раствора I** :

$$I = \frac{1}{2} \sum C_{M_i} Z_i^2,$$

где C_{M_i} – концентрация данного иона, моль/л; Z_i – заряд каждого иона.

Между ионной силой раствора I и коэффициентом активности f_a существует взаимосвязь:

$$\lg f_a = -0,5 Z_+ Z_- \sqrt{I},$$

где Z_+ и Z_- – заряды ионов в составе электролита. Чем больше ионная сила раствора и величина заряда ионов, тем меньше коэффициент активности. Ионная сила плазмы крови человека близка к 0,15 моль/л.

Рассчитаем ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2} (2 \cdot 0,001 \cdot 1 + 0,001 \cdot 2^2) = 0,003$$

$\text{K}^+ \qquad \qquad \text{SO}_4^{2-}$

Вычислим коэффициент активности:

$$\lg f_a = -0,5 \cdot 2 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,003} = -0,055;$$

$$f_a = 10^{-0,055} = 0,88.$$

Пример 6. Рассчитайте верхнюю и нижнюю границы осмолярности растительных тканей степных растений. Осмотическое давление в них принимает значения от 810 до 4052 кПа. Температуру примите равной 25 °С.

Решение. В растворах, в которых содержится смесь электролитов (биологические жидкости), расчет кинетически самостоятельных частиц затруднен. В связи с этим в медицине применяются такие понятия, как осмоляльность и осмолярность.

Под осмолярностью (осмоляльностью) понимают активную концентрацию частиц, не проникающих через полупроницаемую мембрану. Единицы измерения осмолярности совпадают с молярной концен-

трацией, а осмоляльности – с моляльной. Для разбавленных растворов эти значения совпадают.

Преобразуем выражение $p_{\text{осм}} = iC_M RT$ к виду: $C_{\text{осм}} = iC = p_{\text{осм}}/RT$.

Подстановка в аналогичное выражение $p_{\text{осм}} = 4052$ кПа дает результат

$$C_{\text{осм}} = 1,64 \text{ осмоль/л.}$$

Задачи

1. Рассчитайте кажущуюся степень электролитической диссоциации (в %) LiCl в 0,1 М растворе, если этот раствор изотоничен с 0,19 М раствором сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ при 0 °С ($R = 0,082$ л·атм/(моль·К)).

2. Кажущаяся степень диссоциации 0,12 М $AgNO_3$ равна 60 %. Вычислите концентрации ионов Ag^+ и NO_3^- (моль/л и г/л).

3. Вычислите степень диссоциации (ионизации) азотистой кислоты в ее 0,01 М растворе и концентрацию ионов водорода, если $K_{\text{дис}}$ азотистой кислоты равна $5,1 \cdot 10^{-4}$.

4. Вычислите кажущуюся степень диссоциации KCl в растворе, содержащем 4,47 г KCl в 100 г воды, если этот раствор замерзает при –2 °С.

5. Кажущаяся степень диссоциации NaOH в растворе, содержащем 4,1 г NaOH в 200 г воды, равна 88 %. Определите температуру кипения этого раствора ($K_3(H_2O) = 0,516$ К·кг/моль).

6. Вычислите степень диссоциации NH_4OH в 1 н. растворе, если в 1 л этого раствора содержится $6,045 \cdot 10^{23}$ растворенных частиц.

7. Изотонический коэффициент 1н. раствора HNO_3 равен 1,03. Сколько растворенных частиц содержится в 10^{-3} л этого раствора?

8. Вычислите кажущуюся степень диссоциации $MgCl_2$ в 0,5 %-м растворе ($\rho = 1,00$ г/мл), если при 18 °С осмотическое давление этого раствора равно $3,2 \cdot 10^5$ Па.

9. Найдите степень диссоциации сероводородной кислоты по первой ступени в 0,1 М растворе, если $K_{\text{дис}}$ для этой ступени равна $1,1 \cdot 10^{-7}$ (прил., табл. П2).

10. Определите молярную концентрацию ионов кальция и хлора в 2,22 %-м растворе хлорида кальция ($\rho = 1,0$ г/мл), если степень диссоциации соли в нем составляет 90 %.

11. Вычислите кажущуюся степень диссоциации $MgCl_2$ в 0,5 %-м растворе ($\rho = 1,00$ г/мл), если при 18 °С осмотическое давление этого раствора равно $3,2 \cdot 10^5$ Па.

12. Константа диссоциации азотистой кислоты равна $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Вычислите степень диссоциации кислоты в растворе с $C(\text{HNO}_2) = 0,05$ моль/л.

13. Хлорид кальция используется в медицине в качестве лечебного препарата. Определите молярную концентрацию ионов кальция и хлора в 2,22 %-м растворе CaCl_2 ($\rho = 1$ г/мл), если степень диссоциации в нем составляет 90 %.

14. Установите, каким будет раствор хлорида калия ($C(\text{KCl}) = 0,01$ моль/л; $i = 1,96$) по отношению к плазме крови (гипо-, изо-, гипертоническим) при $t = 37^\circ\text{C}$.

15. Раствор, содержащий 0,85 г хлорида цинка в 125 г воды, кристаллизуется при $-0,23^\circ\text{C}$. Определите кажущуюся степень диссоциации.

16. Вычислите степени диссоциации 0,05 и 0,5 М растворов NH_4OH . Как влияет концентрация раствора на степень диссоциации гидроксида аммония?

17. Кажущаяся степень диссоциации NaOH в растворе, содержащем 4,1 г NaOH в 200 г воды, равна 88 %. Определите температуру кипения этого раствора ($K_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O}) = 0,52$ К·кг/моль).

18. Вычислите кажущуюся степень диссоциации KCl в растворе, содержащем 4,47 г KCl в 100 г H_2O , если этот раствор замерзает при -2°C .

19. Раствор, содержащий 1,7 г хлорида цинка в 250 г воды, замерзает при $-0,23^\circ\text{C}$. Определите кажущуюся степень диссоциации ZnCl_2 в этом растворе ($K_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,85$ К·кг/моль).

20. Хлорид цинка массой 1,7 г растворили в 0,25 кг воды. Полученный раствор замерзает при $-0,24^\circ\text{C}$. Вычислите изотонический коэффициент хлорида цинка в этом растворе.

21. Рассчитайте ионную силу плазмозамещающего раствора «Трисоль», который готовят по прописи:

Натрия хлорид	0,5 г
Калия хлорид	0,1 г
Натрия гидрокарбонат	0,4 г
Вода для инъекций	до 100 мл

22. Рассчитайте ионную силу плазмозамещающего раствора «Ацесоль», который готовят по прописи:

Натрия ацетат	0,2 г
Калия хлорид	0,1 г

Натрия хлорид	0,5 г
Вода для инъекций	до 100 мл

23. Рассчитайте ионную силу плазмозамещающего раствора «Хлосоль», который готовят по прописи:

Натрия ацетат	0,36 г
Натрия хлорид	0,475 г
Калия хлорид	0,15 г
Вода для инъекций	до 100 мл

24. Рассчитайте ионную силу плазмозамещающего раствора «Квартасоль», который готовят по прописи:

Натрия хлорид	0,475 г
Калия хлорид	0,15 г
Натрия ацетат	0,26 г
Натрия гидрокарбонат	0,1 г
Вода для инъекций	до 100 мл

25. Рассчитайте ионную силу плазмозамещающего раствора «Лактасоль», который готовят по прописи:

Натрия хлорид	0,62 г
Калия хлорид	0,03 г
Кальция хлорид безводный	0,016 г
Магния хлорид безводный	0,01 г
Натрия лактат	0,336 г
Вода для инъекций	до 100 мл

26. Водные растворы сульфата цинка с массовыми долями 0,1; 0,25 и 0,5 % применяются в качестве глазных капель как антисептик и вяжущее. Рассчитайте активность иона цинка в таких растворах. Плотность растворов принять равной 1 г/мл.

27. Водный раствор сульфата меди с массовой долей 1 % назначают в малых дозах для улучшения кроветворной функции. Рассчитайте активность ионов меди в таком растворе. Плотность растворов принять равной 1,009 г/мл.

28. При отравлении цианидами внутривенно вводят 2 %-й водный раствор нитрата натрия с плотностью 1,011 г/мл. Вычислите активность ионов в этом растворе.

29. Осмотическое давление крови равно в норме 740–780 кПа. Вычислите осмолярность крови.

30. При несахарном диабете выделяются очень большие количества разбавленной мочи, осмолярность которой может снижаться до 0,06 осмоль/л. Вычислите осмотическое давление такой мочи.

Тесты

1. Сила кислоты определяется:
 - а) степенью ее диссоциации в растворе;
 - б) числом ионов водорода в ее формуле;
 - в) растворимостью в воде;
 - г) ее окислительно-восстановительной способностью.

2. Отношение числа молекул электролита, распавшихся на ионы, к общему числу молекул называется:
 - а) степенью гидролиза;
 - б) степенью диссоциации;
 - в) константой гидролиза;
 - г) константой диссоциации.

3. Закон разбавления Оствальда, показывающий зависимость степени диссоциации от концентрации, применим:
 - а) для любых электролитов;
 - б) только для сильных электролитов;
 - в) только для труднорастворимых электролитов;
 - г) только для слабых электролитов.

4. Константа диссоциации уксусной кислоты увеличивается:
 - а) при повышении концентраций раствора;
 - б) при разбавлении раствора;
 - в) при добавлении одноименного иона;
 - г) при увеличении температуры.

5. Степень диссоциации гидроксида аммония можно увеличить:
 - а) при охлаждении;
 - б) при добавлении хлорида аммония;
 - в) при разбавлении;
 - г) при подщелачивании.

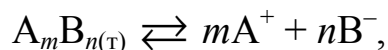
6. Для какого из приведенных растворов электролитов степень диссоциации не зависит от концентрации:
 - а) CH_3COOH ;
 - б) CH_3COONa ;
 - в) NH_4OH ;
 - г) H_3PO_4 ?

Занятие 6

Гетерогенные равновесия. Произведение растворимости Примеры решения задач

Гетерогенные равновесия играют в жизнедеятельности организма важную роль. Один из примеров такого равновесия – это формирование в живом организме костной ткани, неорганическую основу которой составляет фосфат кальция. При неблагоприятных условиях возможны нарушения нормально протекающих процессов, приводящие к патологии и образованию твердой фазы в тканях организма – образование камней в желче- и мочевыводящих системах, отложение уратов при подагре и др. Поэтому изучение гетерогенных равновесий необходимо для понимания закономерностей образования и растворения малорастворимых соединений в живых организмах.

Произведение растворимости (ПР). Гетерогенное равновесие «осадок $\rightleftharpoons$ насыщенный раствор» подчиняется правилу произведения растворимости. В насыщенном растворе малорастворимого электролита **произведение концентраций ионов, возведенных в степень стехиометрических коэффициентов, есть величина постоянная при данной температуре** для электролита, диссоциация которого описывается уравнением (K_s – прил., табл. ПЗ)



произведение растворимости записывается в виде:

$$\text{ПР } A_mB_n = [A^+]^m \cdot [B^-]^n.$$

Если в насыщенном растворе малорастворимого соединения произведение концентраций ионов, возведенных в степень стехиометрических коэффициентов, превышает произведение растворимости:

$$\text{ПР } A_mB_n < [A^+]^m \cdot [B^-]^n,$$

то наблюдается смещение равновесия в сторону образования твердой фазы и выделения осадка.

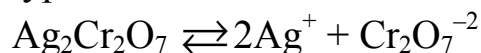
Если же произведение растворимости не превышено:

$$\text{ПР } A_mB_n > [A^+]^m \cdot [B^-]^n,$$

то образования осадка не происходит. Следует отметить, что ПР – величина безразмерная, а концентрации ионов при этом выражаются в молях на литр.

Пример 1. Произведение растворимости $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равно $2,0 \cdot 10^{-7}$, вычислите концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в молях на литр и граммах на литр.

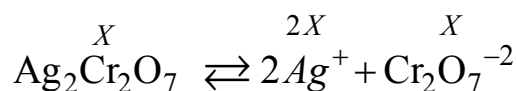
Решение. Запишем уравнение диссоциации соли:



и выражение для произведения растворимости:

$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = [\text{Ag}^+]^2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}]$$

Пусть концентрация насыщенного раствора $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равна x моль/л. Так как соль – электролит сильный (хотя и малорастворимый), то она полностью распадается на ионы и концентрация их составит в соответствии с уравнением:



Подставим концентрации в выражение произведения растворимости:

$$(2x)^2x = 4x^3 = \text{ПР}(\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2,0 \cdot 10^{-7},$$

тогда:

$$x = \sqrt[3]{\frac{2,0 \cdot 10^{-7}}{4}} = 0,37 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

и концентрация ионов серебра:

$$[\text{Ag}^+] = 2x = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 7,4 \cdot 10^{-3} m(\text{Ag}^+) = 7,4 \cdot 10^{-3} \cdot 108 = 0,7992 \text{ г/л.}$$

Пример 2. Произведение растворимости сульфата кальция равно $6,1 \cdot 10^{-5}$. Выпадет ли осадок при смешивании равных объемов 0,01 М раствора хлорида кальция и 0,02 М раствора сульфата натрия?

Решение. После смешивания объем раствора станет в 2 раза больше объема каждого из взятых растворов, в связи с чем концентрации растворенных веществ уменьшатся в 2 раза и составят:

$$C(\text{CaCl}_2) = 0,005 \text{ моль/л;}$$

$$C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в растворе:

$$[\text{Ca}^{2+}] = C(\text{CaCl}_2) = 0,005 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л,}$$

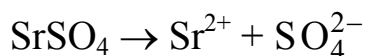
а произведение концентраций:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-5} < \text{ПР.}$$

Произведение растворимости не превышено, следовательно, осадок не выпадет.

Пример 3. Произведение растворимости сульфата стронция равно $3,6 \cdot 10^{-7}$. Сравните растворимость сульфата стронция в чистой воде и растворе, содержащем сульфат натрия в концентрации 0,3 моль/л.

Решение. Соль диссоциирует по уравнению



Пусть растворимость соли в чистой воде составит x моль/л, тогда $[\text{Sr}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x$ моль/л в соответствии с уравнением диссоциации и $\text{ПР} = [\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = x \cdot x = x^2 = 6 \cdot 10^{-4}$, откуда $x = \sqrt{3,6 \cdot 10^{-7}} = 6,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л – такова растворимость сульфата стронция в чистой воде.

В растворе сульфата стронция в сульфате натрия концентрация SO_4^{2-} складывается из концентрации сульфата стронция и концентрации сульфата натрия. Но поскольку сульфат стронция в отличие от сульфата натрия растворим плохо, то его вкладом можно пренебречь и

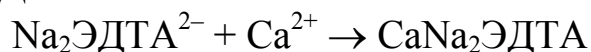
$$[\text{SO}_4^{2-}] = C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,3 \text{ моль/л,}$$

так как ПР соли для данной температуры – величина постоянная, то

$$[\text{Sr}^{2+}] = \frac{\text{ПРSrSO}_4}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{3,6 \cdot 10^{-7}}{0,3} = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Из уравнения диссоциации сульфата стронция следует, что $C(\text{SrSO}_4) = [\text{Sr}^{2+}] = 1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, т.е. в растворе сульфата натрия указанной концентрации растворимость сульфата стронция в 500 раз меньше, чем в чистой воде, что свидетельствует о сдвиге гетерогенного равновесия в сторону образования твердой фазы (осадка сульфата стронция). Таким образом, можно сделать вывод, что наличие в растворе вещества с одноименным ионом вызывает сдвиг гетерогенного равновесия в сторону образования осадка и уменьшения растворимости малорастворимого соединения по сравнению с чистой водой.

Теория гетерогенного равновесия позволяет понять действие препаратов для коррекции гетерогенного равновесия в организме. Между костной тканью, в состав которой входит гидроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, и ионами Ca^{2+} , PO_4^{3-} , OH^- в организме существует гетерогенное равновесие. При избытке ионов кальция равновесие нарушается и наблюдается отложение солей кальция. Для корректировки этого процесса применяют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$:



При этом ионы кальция сыворотки крови связываются в прочный комплекс, нарушается равновесие между костной тканью и ионами кальция в сыворотке крови. Потеря ионов кальция возмещается за счет мобилизации кальция из костной ткани и отложений в организме.

Задачи

1. Какой концентрации йодид-ионов следует достичь, чтобы из насыщенного водного раствора хлорида серебра выпал осадок йодида серебра?

2. Вычислите массу серебра, содержащегося в виде ионов в насыщенном водном растворе цианида серебра объемом 500 мл.

3. $PP(PbI_2)$ при $15\text{ }^{\circ}C$ равно $8,7 \cdot 10^{-9}$. Вычислите концентрацию ионов Pb^{2+} и I^- в насыщенном растворе PbI_2 .

4. Образуется ли осадок $Fe(OH)_3$, если к 1 л $0,006\text{ н. } FeCl_3$ прибавить $0,125\text{ л } 0,0001\text{ М}$ раствора KOH ? ($PP(Fe(OH)_3) = 3,8 \cdot 10^{-38}$.) Степень электролитической диссоциации исходных веществ принять равной 1.

5. Вычислите массовую концентрацию ионов свинца (в граммах на литр) в насыщенном растворе хлорида свинца.

6. Растворимость Ag_3PO_4 в воде при $20\text{ }^{\circ}C$ равна $0,0065\text{ г/л}$. Рассчитайте величину произведения растворимости.

7. $PP(Ca_3(PO_4)_2)$ при $25\text{ }^{\circ}C$ равно $1 \cdot 10^{-25}$. Рассчитайте концентрации ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} в насыщенном растворе $Ca_3(PO_4)_2$ при $25\text{ }^{\circ}C$.

8. Вычислите массу нитрата свинца, которую надо добавить к водному раствору карбоната натрия с концентрацией $0,01\text{ ммоль/л}$ объемом 200 мл для образования осадка.

9. Для растворения йодида свинца массой $5,8\text{ г}$ потребовалось 10 л воды. Определите PP этой соли.

10. Концентрация катиона металла в насыщенном растворе трудно растворимой соли AB_2 равна $1 \cdot 10^{-3}\text{ моль/л}$. Вычислите PP этой соли.

11. Концентрация аниона в насыщенном растворе трудно растворимой соли AB_2 равна $2 \cdot 10^{-3}\text{ моль/л}$. Вычислить PP этой соли.

12. При растворении какой из двух солей: сульфида цинка или сульфида кадмия в растворе создается большая концентрация сульфид-ионов? Во сколько раз?

13. Каковы условия осаждения труднорастворимых электролитов? Будет ли выпадать осадок при сливании равных объемов $0,01\text{ М}$ растворов сульфата калия и хлорида кальция?

14. Образуется ли осадок при сливании равных объемов 0,004 М раствора нитрата магния и 0,006 М раствора сульфида натрия?

15. В каком объеме насыщенного раствора фосфата серебра находится ионное серебро массой 0,2 мг?

16. Насыщенный раствор карбоната кальция смешали с равным объемом раствора сульфата аммония (концентрация 0,01 моль/л). Образуется ли осадок?

17. Какую массу йодида натрия нужно добавить к 100 мл насыщенного раствора хлорида серебра для того, чтобы начал выпадать осадок?

18. Смешали равные объемы двух растворов: ацетата свинца и оксалата натрия. Концентрации обоих растворов – 0,001 моль/л. Образуется ли осадок?

19. Смешали равные объемы насыщенного раствора кальция и оксалата аммония с концентрацией 0,2 моль/л. Образуется ли осадок?

20. Какой концентрации ионов таллия следует достичь, чтобы из раствора хлорида натрия с концентрацией 0,005 моль/л выпал осадок хлорида таллия?

Тесты

1. Произведение концентраций ионов труднорастворимого электролита в его насыщенном растворе при постоянной температуре называется:

- а) ионным произведением воды;
- б) константой диссоциации;
- в) произведением растворимости;
- г) константой гидролиза.

2. Какая соль наиболее растворима (в скобках дана величина ПР):

- а) AgI ($1,5 \cdot 10^{-16}$);
- б) AgBr ($4,4 \cdot 10^{-13}$);
- в) AgSCN ($1,2 \cdot 10^{-12}$);
- г) AgCl ($1,8 \cdot 10^{-10}$)?

3. Наименее растворима в воде соль (в скобках – величина ПР):

- а) BaSO₃ ($1 \cdot 10^{-7}$);
- б) CaSO₄ ($1 \cdot 10^{-5}$);
- в) CaCO₃ ($5 \cdot 10^{-9}$);
- г) BaC₂O₄ ($1,1 \cdot 10^{-7}$).

4. Концентрация катиона А в насыщенном растворе труднорастворимой соли типа AB_2 равна $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Вычислить ПР этой соли:

- а) $1 \cdot 10^{-6}$; б) $1 \cdot 10^{-9}$; в) $4 \cdot 10^{-9}$; г) $2 \cdot 10^{-3}$.

5. Произведение растворимости соли типа AB_3 равно $2,7 \cdot 10^{-15}$. Чему равна концентрация (моль на литр) насыщенного раствора этой соли:

- а) $1 \cdot 10^{-5}$; б) $1 \cdot 10^{-5}$; в) $5,4 \cdot 10^{-5}$; г) $1,35 \cdot 10^{-9}$?

6. Основное условие образования осадка:

- а) $PI = PR$; б) $PI < PR$; в) $PI > PR$; г) $PI \ll PR$.

Примеры решения задач

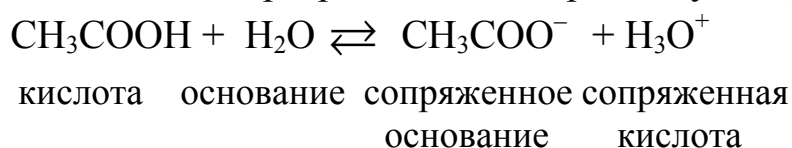
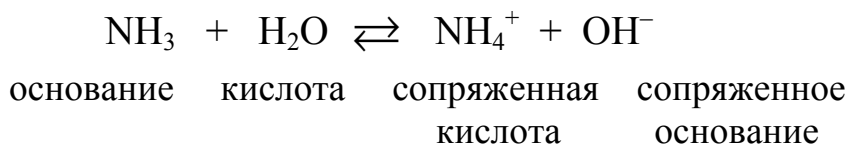
Со времен Аррениуса, по определению которого кислоты в водных растворах диссоциируют на ионы водорода и анионы, а основания диссоциируют на гидроксид-ионы и катионы, круг веществ, участвующих в реакциях кислотно-основного равновесия, значительно расширился. Общепринятыми считаются **протонная теория Бренстеда–Лоури** и **электронная теория Льюиса**.

Основные положения теории Бренстеда–Лоури

Основания – это нейтральные молекулы или ионы, способные присоединять протон (акцепторы протонов).

2. В зависимости от партнера вещество может быть или основанием, или кислотой.

Кислота превращается в основание, которое называют сопряженным этой кислоте, основание превращается в сопряженную ему кислоту:



52

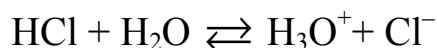
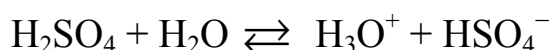
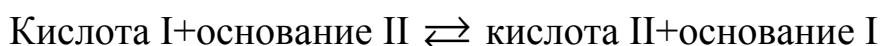
4. Протон в водных растворах существует в виде иона гидроксония H_3O^+ .

В определенных условиях многие вещества могут вести себя как кислота или как основание. Эти два понятия неразделимы, а потому правильнее говорить о кислотно-основных свойствах данного вещества.

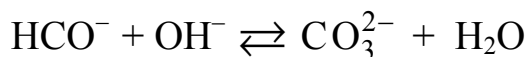
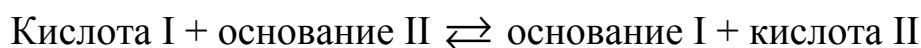
Типы протолитических реакций

Протолитические реакции сопровождаются переносом протона.

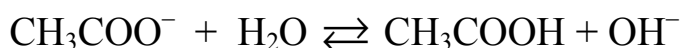
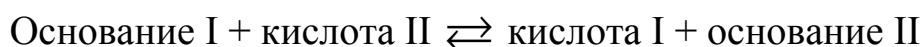
1. Реакция ионизации:



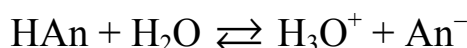
2. Реакция нейтрализации:



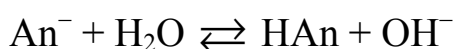
3. Реакция гидролиза:



В соответствии с законом действующих масс константы равновесия реакций протолитиза сопряженных кислот и оснований в воде связаны между собой простым соотношением



$$K_{\text{кисл}} = \frac{a_{\text{An}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HAn}} a_{\text{H}_2\text{O}}}; \text{ при } a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \quad K_{\text{кисл}} = \frac{a_{\text{An}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HAn}}}$$



$$K_{\text{осн}} = \frac{a_{\text{HAn}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{An}^-} a_{\text{H}_2\text{O}}}; \text{ при } a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \quad K_{\text{осн}} = \frac{a_{\text{HAn}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{An}^-}}$$

Перемножив константы сопряженных кислот и оснований, получим:

$$K_{\text{кисл}} K_{\text{осн}} = \frac{a_{\text{An}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{HAn}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{HAn}} a_{\text{An}^-}} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}.$$

Заменив активности $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ и a_{OH^-} на равновесные концентрации, получим:

$$K_{\text{кисл}} K_{\text{осн}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{в}}.$$

Произведения констант диссоциации сопряженных кислот и оснований в водных растворах равно **ионному произведению воды**. При 22 °С $K_{\text{в}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

Так как в чистой воде и в разбавленных водных растворах кислот и оснований величина $K_{\text{в}}$ постоянна, то концентрации ионов H^+ и OH^- являются величинами сопряженными, т.е. зависящими друг от друга.

В чистой воде: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{в}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л.

В нейтральной среде: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л.

В кислой среде: $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ $[\text{H}^+] > 10^{-7}$.

$$[\text{OH}^-] < 10^{-7}.$$

В щелочной среде: $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ $[\text{H}^+] < 10^{-7}$.

$$[\text{OH}^-] > 10^{-7}.$$

Для характеристики среды приняты понятия водородного и гидроксильного показателей:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

При 22 °С: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

В нейтральной среде $\text{pH} = 7$.

В кислой среде $\text{pH} < 7$.

В щелочной среде $\text{pH} > 7$.

Пример 1. Определите концентрацию ионов водорода в растворе с $\text{pH} 12,7$.

Решение. Так как среда щелочная, то удобнее сначала найти pOH и концентрацию гидроксильных групп в растворе.

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 12,7 = 1,3.$$

Так как $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$, то

$$[\text{OH}^-] = 10^{-[\text{OH}^-]} = 10^{-1,3} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л,}$$

следовательно:

$$\left[\text{H}^+ \right] = \frac{K_{\text{в}}}{\left[\text{OH}^- \right]} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-2}} = 0,2 \cdot 10^{-12} = 2 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

Вычисление рН сильных кислот

В растворах сильных одноосновных кислот реальная концентрация катионов водорода равна концентрации кислоты:

$$\left[\text{H}^+ \right] = C_{\text{кисл}} \text{ и } \text{pH} = -\lg C_{\text{кисл}}$$

Пример 2. Вычислите рН 0,0001 М раствора HCl.

Решение. $\left[\text{H}^+ \right] = C_{\text{кисл.}}$

$$\text{pH} = -\lg \left[\text{H}^+ \right] = -\lg C_{\text{кисл}} = -\lg 10^{-4} = 4.$$

Вычисление рН сильных оснований

Концентрация ионов OH^- в растворах сильных оснований равна концентрации основания:

$$\begin{aligned} \left[\text{OH}^- \right] &= C_{\text{осн}}; \\ \left[\text{H}^+ \right] &= \frac{K_{\text{в}}}{\left[\text{OH}^- \right]} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{осн}}}; \quad \text{pOH} = -\lg C_{\text{осн}}; \\ \text{pH} &= 14 + \lg C_{\text{осн}}. \end{aligned}$$

Пример 3. Рассчитайте рН 0,0024 М раствора NaOH.

Решение. $\text{pH} = 14 + \lg 0,0024 = 14 - 2,62 = 11,38.$

Вычисление рН слабых кислот и оснований

Для таких расчетов можно воспользоваться формулой, вытекающей из закона разбавления Оствальда:

$$C_{\text{ион}} = \sqrt{K_{\text{кисл}} C_{\text{эл}}},$$

таким образом, для слабых кислот:

$$\left[\text{H}^+ \right] = \sqrt{K_{\text{кисл}} C_{\text{кисл}}}.$$

Отсюда в результате логарифмирования получим:

$$\begin{aligned} \lg \left[\text{H}^+ \right] &= \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл}}; \\ \text{pH} &= -\left(\frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл}} \right). \end{aligned}$$

С учетом степени диссоциации уравнения принимают вид:

$$[H^+] = C_{H(кисл)} \alpha;$$

$$pH = -\lg C_{H(кисл)} \alpha.$$

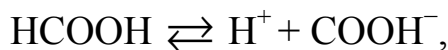
Пример 4. Рассчитайте pH 0,26 М раствора циановодородной кислоты, если ее константа диссоциации $K_{кисл}(HCN)$ равна $7,2 \cdot 10^{-10}$.

Решение. $pH = -\frac{1}{2}(\lg 7,2 \cdot 10^{-10} + \lg 0,26) = 4,57 + 0,29 = 4,86.$

Пример 5. Рассчитайте pH раствора муравьиной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль-экв/л, если степень ее диссоциации составляет 0,01 %.

$$pH = -\lg C_{H(кисл)} \alpha = -\lg 0,1 \cdot 0,0001 = 5.$$

Муравьиная кислота слабая и диссоциирует обратимо:



поэтому расчет ведем с учетом степени диссоциации кислоты.

В растворах **слабых оснований** $[OH^-] = \sqrt{K_{осн} C_{осн}}.$

После логарифмирования получим:

$$\lg [OH^-] = \frac{1}{2} \lg K_{осн} C_{осн};$$

$$\lg [H^+] = -14 - \frac{1}{2} \lg K_{осн} C_{осн};$$

$$pH = 14 + \frac{1}{2}(\lg K_{осн} + \lg C_{осн}).$$

С учетом степени диссоциации уравнения имеют вид:

$$[OH^-] = C_{H(осн)} \alpha;$$

$$pH = 14 - (-\lg C_{H(осн)} \alpha).$$

Пример 6. Рассчитайте pH 0,18 М раствора гидроксида аммония, если $K_{осн}(NH_4OH) = 1,79 \cdot 10^{-5}$.

Решение. $pH = 14 + \frac{1}{2}(\lg 1,79 \cdot 10^{-5} + \lg 0,18) =$
 $= 14 + \frac{1}{2}(-4,75 - 0,75) = 14 - 2,75 = 11,25.$

Пример 7. Вычислите значение pH в растворе уксусной кислоты концентрацией 0,01 моль/л, если константа диссоциации кислоты рав-

на $1,85 \cdot 10^{-5}$. Как изменится pH этого раствора при разведении его в 10 раз?

Решение. Так как уксусная кислота является слабой, то

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{кисл}} C_{\text{кисл}}} = \sqrt{1,85 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 4,3 \cdot 10^{-4},$$

тогда:

$$\text{pH}_1 = -\lg[H^+] = -\lg 4,3 \cdot 10^{-4} = 3,37.$$

После разведения кислоты в 10 раз

$$C_2(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,001 = 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{кисл}} C_{2\text{кисл}}} = \sqrt{1,85 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3}} = 1,36 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH}_{2\text{кисл}} = -\lg 1,36 \cdot 10^{-4} = 3,87.$$

Изменение pH:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1 = 3,87 - 3,37 = 0,5.$$

Задачи

1. Вычислите pH раствора, в 1 л которого содержится 0,1 моль HCl (коэффициент активности $f_{H^+} = 0,95$).

2. Вычислите pH раствора, в 1 л которого содержится 0,5 моль CH_3COOH .

3. Вычислите pH раствора, в 1 л которого содержится 0,01 моль NH_4OH .

4. Вычислите pH раствора, в 1 л которого содержится 0,5 моль KOH.

5. Вычислите pH раствора, в 1 л которого содержится 0,8 г HBr, коэффициент активности $f_{H^+} = 1$.

6. Сколько отдельных ионов H^+ и OH^- содержится в 1 мл раствора, pH которого 2?

7. Сколько отдельных ионов H^+ и OH^- содержится в 1 мл раствора, pH которого 5,6?

8. Сколько отдельных ионов H^+ и OH^- содержится в 1 мл раствора, pH которого 11,5?

9. Чему равна концентрация раствора уксусной кислоты, pH которого равен 5,2?

10. Содержание соляной кислоты в желудочном соке человека составляет 0,4–0,5 %. Рассчитайте примерную величину pH.

11. Рассчитайте pH 0,01 н. раствора новокаина, проявляющего слабые основные свойства, если степень электролитической диссоциации равна 1%.

12. Рассчитайте нормальную концентрацию раствора соляной кислоты, если pH этого раствора равен 4.

13. Вычислите pH раствора, полученного смешением равных объемов растворов серной кислоты 0,03 моль/л и гидроксида натрия с концентрацией 0,015 моль/л.

14. Рассчитайте нормальную концентрацию раствора слабой щелочи, если pH этого раствора равен 11, а степень электролитической диссоциации – 10 %.

15. К 9 мл воды добавили 1 мл 0,1 н. раствора NaOH. Как изменится pH?

16. pH панкреатического сока человеческого организма равен 9. Какова активная кислотность этой физиологической жидкости?

17. Константа диссоциации азотистой кислоты равна $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Вычислите степень диссоциации кислоты в растворе с концентрацией азотистой кислоты 0,05 моль/л, определите pH раствора.

18. На основании таблицы констант диссоциации установите, в растворе какого электролита величина pH наибольшая: угольная кислота, вода, гидроксид калия.

19. Вычислите pH растворов, полученных смешением 500 мл раствора KOH с pH = 10 и 500 мл раствора HCl с pH = 2.

20. Вычислите pH растворов, полученных смешением 100 мл раствора KOH с pH = 8 и 100 мл раствора NaOH с pH = 10.

Занятие 8

Гидролиз солей

Примеры решения задач

Гидролизом солей называется химическое взаимодействие ионов соли с полярными молекулами воды. Результатом гидролиза является изменение реакции среды (рН) и образование слабодиссоциирующих продуктов (молекул или ионов). Диссоциация продуктов гидролиза подавляется присутствием в растворе одноименных ионов соли.

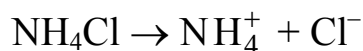
Равновесие в большинстве случаев оказывается сильно смещенным в сторону исходных веществ из-за ничтожно малой диссоциации воды. (Константа диссоциации воды равна $1,8 \cdot 10^{-16}$.)

Соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотами (NaCl , KNO_3 , Rb_2SO_4 и др.), не содержат в своем составе ионов, способных взаимодействовать с водой, поэтому гидролизу не подвергаются. Реакция среды в растворе таких солей нейтральная ($\text{pH} = 7$). Для остальных солей возможны три типа гидролиза в зависимости от типа этих солей.

Гидролиз по катиону характеризует соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием (NH_4Cl , ZnSO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$). В этом случае катион соли связывает ионы OH^- воды, что смещает равновесие системы $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ вправо. В результате в растворе увеличивается концентрация ионов водорода и среда становится кислой.

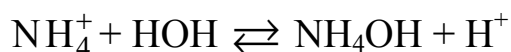
Чтобы записать уравнения гидролиза, удобно работать по следующему алгоритму:

1) определить природу соли и записать схему ее диссоциации:

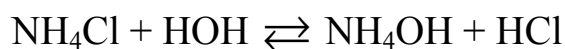


соль сильной кислоты и слабого основания;

2) записать уравнение гидролиза по катиону в краткой ионной форме:



3) записать уравнение гидролиза в молекулярной форме, назвать продукты гидролиза:



слабое сильная
основание кислота

Реакция среды в растворе этой соли – кислая. Если катион многозарядный (Zn^{2+} , Al^{3+}), гидролиз при обычных условиях протекает по первой ступени с образованием продуктов гидролиза – гидрокатионов $ZnOH^+$, $AlOH^{2+}$, или в молекулярной форме – основных солей.

Степень гидролиза и pH растворов таких солей можно рассчитать по уравнениям:

$$h = \sqrt{\frac{K_B}{K_{\text{осн}} C_{\text{соли}}}};$$

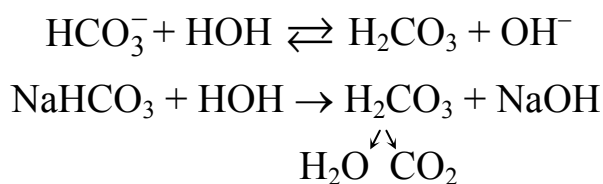
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

Гидролиз по аниону характеризует соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием (KCH_3COO , Na_2CO_3 , Rb_3PO_4 и др.). В этом случае анион соли связывает ионы H^+ воды и в растворе накапливаются ионы OH^- , среда щелочная, $\text{pH} > 7$. Используя алгоритм, запишем уравнения гидролиза соли, образованной слабой двухосновной кислотой (H_2CO_3) и сильным основанием ($NaOH$).

1. $Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$
2. $CO_3^{2-} + HON \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$
3. $Na_2CO_3 + HON \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$

Продуктами гидролиза являются кислая соль гидрокарбонат натрия и гидроксид натрия.

Реакция среды в растворе Na_2CO_3 щелочная, $\text{pH} > 7$. По первой ступени образуется кислая соль. Если раствор сильно нагреть, то гидролиз усиливается и может происходить по второй ступени:



Степень гидролиза и pH растворов таких солей можно рассчитать по уравнениям

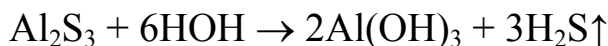
$$h = \sqrt{\frac{K_B}{K_{\text{кисл}} C_{\text{соли}}}};$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

Гидролиз по катиону и аниону свойствен солям, образованным слабой кислотой и слабым основанием (NH_4CN , NH_4CH_3COO и др.).

Реакция среды в растворах таких солей слабокислая или слабощелочная ($\text{pH} \approx 7$) и определяется соотношением констант диссоциации продуктов гидролиза.

Для солей, образованных слабым многозарядным основанием и слабой многоосновной кислотой, свойствен полный гидролиз, т.е. необратимое разложение солей водой, например Al_2S_3 , Cr_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ и т.д.



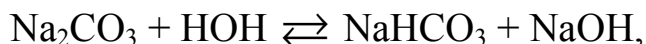
Водные растворы таких солей не существуют.

Главным источником для многих биологических процессов является аденозинтрифосфат (АТФ), который, подвергаясь гидролизу при $\text{pH} > 7$, переходит в аденозиндифосфат (АДФ), выделяет энергию:



Пример 1. Рассчитайте степень гидролиза и pH 0,1 моль/л раствора карбоната натрия.

Решение. Соль образована слабой кислотой и сильным основанием, следовательно, гидролиз идет по аниону:



или в ионной форме: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$

Для расчета используем следующие уравнения:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{кисл}} C_{\text{соли}}}},$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

Константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени равна $4,68 \cdot 10^{-11}$, таким образом:

$$h = \sqrt{\frac{10^{-14}}{4,68 \cdot 10^{-11} \cdot 0,1}} = 0,046;$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg 4,68 \cdot 10^{-11} + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 7 + 5,16 - 0,5 = 11,66.$$

Задачи

Для п. а укажите природу каждой соли, реакцию среды. Запишите уравнение гидролиза в ионной и молекулярной формах. Если гидролиз протекает по ступеням, запишите соответствующие уравнения. Укажите условия, при которых гидролиз усиливается. Для выделенных

солей рассчитайте степень гидролиза по первой ступени и pH растворов, если концентрация соли равна 0,1 моль/л.

Для п. б допишите уравнения гидролиза в молекулярной форме при смешивании растворов.

1. а) MnSO_4 , K_2SiO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
б) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
2. а) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, K_2S , NH_4CN
б) $\text{CrCl}_3 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
3. а) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, K_3PO_4 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
б) $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
4. а) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, KCN , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$
б) $\text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
5. а) CoCl_2 , Na_2SiO_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
б) $\text{CuCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
6. а) FeSO_4 , K_2CO_3 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
7. а) CoSO_4 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sr}$, Na_3PO_4
б) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
8. а) NiSO_4 , NaCN , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
б) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
9. а) CuSO_4 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$
б) $\text{ZnSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
10. а) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Na_3PO_4 , $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
б) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
11. а) ZnCl_2 , Na_2S , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$
б) $\text{CrCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
12. а) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, K_3BO_3 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
б) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
13. а) FeCl_3 , K_2SiO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
б) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
14. а) BiCl_3 , $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
б) $\text{AlCl}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
15. а) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, KCN , $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
б) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
16. а) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2S , CH_3COOAg
б) $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

17. а) ZnSO_4 , K_3PO_4 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$
б) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
18. а) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SiO_3 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
б) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
19. а) CuCl_2 , Na_3PO_4 , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
б) $\text{AlCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

Тесты

1. Основную соль (гидроксосоль) при гидролизе образует:

- а) Na_2CO_3 ;
- б) AgNO_3 ;
- в) NaNO_3 ;
- г) K_3PO_4 .

2. Кислую соль при гидролизе образует:

- а) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$;
- б) ZnCl_2 ;
- в) Na_2SO_4 ;
- г) K_2S .

3. Гидролизуется по катиону соль:

- а) MgCl_2 ;
- б) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;
- в) CH_3COOK ;
- г) Na_2CO_3 .

4. Гидролизуется по катиону и аниону соль:

- а) Na_2CO_3 ;
- б) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
- в) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$;
- г) CH_3COONa .

5. Не подвергается гидролизу соль:

- а) K_3PO_4 ;
- б) CaCl_2 ;
- в) Na_2SO_3 ;
- г) Na_2S .

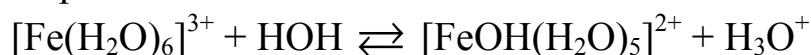
6. В растворе какой соли лакмус окрашен в розовый цвет, а фенолфталеин бесцветен:

- а) CaCl_2 ;
- б) K_2SO_3 ;
- в) NaNO_3 ;
- г) AlCl_3 ?

7. Степень гидролиза AlCl_3 возрастает:

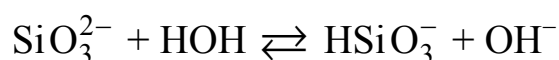
- а) при добавлении Na_2CO_3 ;
- б) при уменьшении температуры;
- в) при добавлении HCl ;
- г) при увеличении концентрации раствора.

8. Определите функцию $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -иона с точки зрения протолитической теории:



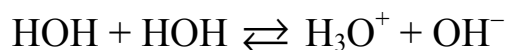
- а) основание;
- б) восстановитель;
- в) кислота;
- г) комплексообразователь.

9. Определите функцию SiO_3^{2-} -иона с точки зрения протолитической теории:



- а) основание;
- б) амфолит;
- в) восстановитель;
- г) кислота.

10. Определите функцию H_2O с точки зрения протолитической теории:



- а) комплексообразователь;
- б) основание;
- в) амфолит;
- г) кислота.

Занятие 9

Окислительно-восстановительные реакции

Примеры решения задач

В отличие от реакций обмена **окислительно-восстановительные процессы** характеризуются изменением степени окисления реагентов. Вещества, принимающие электроны, называются **окислителями**. Вещества, отдающие электроны, называются **восстановителями**. Процесс отдачи электронов называется **окислением**, а процесс принятия электронов – **восстановлением**. Следовательно, восстановитель всегда окисляется, а окислитель – восстанавливается.

При определении степени окисления (с.о.) следует иметь в виду:

- 1) молекула в целом электронейтральна, т.е. суммы отрицательных и положительных зарядов равны;
- 2) степень окисления некоторых ионов постоянна: у иона фтора (–1), у кислорода (–2), кроме OF_2 , где с.о. кислорода (+2), водорода (+1), гидридов, где с.о. водорода (–1); у всех s-металлов с.о. постоянна и соответствует номеру группы;
- 3) в молекулах простых веществ с.о. равна нулю.

Пример 1. С помощью электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме

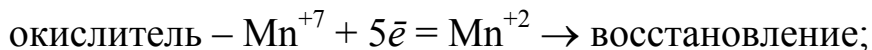
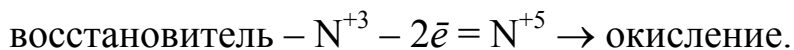


Запишите электронную формулу иона окислителя.

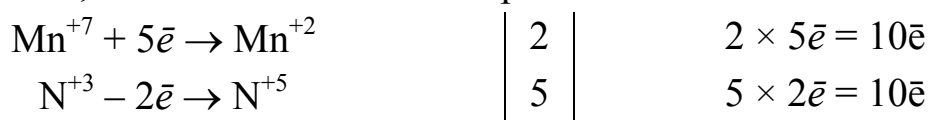
Решение. Для решения задачи такого типа предлагается следующий алгоритм.

1. Найти элементы, меняющие степень окисления в левой и правой частях уравнения, подсчитать ее и написать над каждым элементом. Надо помнить, что сумма всех степеней окисления (всех зарядов в молекуле) равна нулю. Степень окисления какого-либо атома определяется, если известны степени окисления других атомов, входящих в молекулу: $\text{K}^{+1}\text{Mn}^{+7}\text{O}_4^{-2}$, $\text{Mn}^{+2}\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}$, $\text{Na}^{+1}\text{N}^{+3}\text{O}_2^{-2}$, $\text{Na}^{+1}\text{N}^{+5}\text{O}_3^{-2}$.

2. Составить электронные уравнения процессов окисления и восстановления и указать, какой ион (атом) выполняет функцию окислителя и восстановителя:



3. Учитывая, что число отданных и принятых электронов должно быть равно, найти множители для процессов:



4. Перенести эти множители в общее уравнение:



5. Подсчитать количество всех атомов в левой и правой частях в следующем порядке:

- а) количество атомов металлов;
- б) количество атомов неметаллов;
- в) количество атомов водорода;
- г) количество атомов кислорода.

Уравнение будет иметь вид:

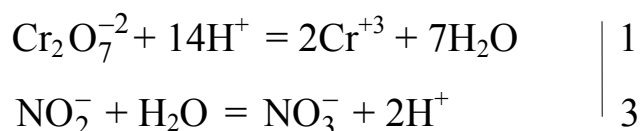


Окислителем будет являться ион Mn^{+7} . Его электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0 4s^0$, т.е. он способен в ходе реакции только принимать электроны.

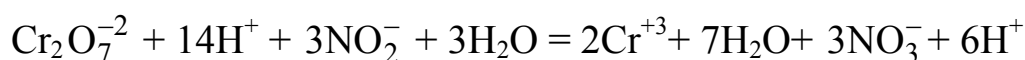
Пример 2. Составьте уравнения полуреакций для процесса из предыдущего примера.

Этот метод дает представление о характере частиц, реально участвующих в реакции.

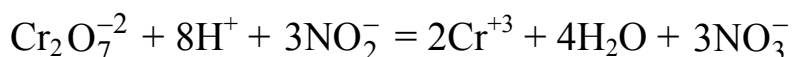
Для приведенного выше примера окислительно-восстановительный процесс выразится следующими электронно-ионными уравнениями:



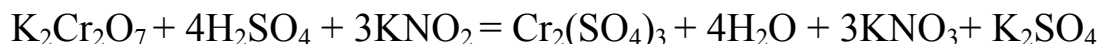
В данных уравнениях сначала выполняется закон сохранения массы; число принятых и отданных электронов находится по правилу суммы зарядов: так, в первом уравнении сумма зарядов в левой части $(-2 + 14) = +12$, а в правой части $(+6 + 0) = +6$; сумма зарядов будет одинаковой, если к левой части уравнения прибавить 6 электронов. Учитывая коэффициент за вертикальной чертой, суммируем полуреакции:



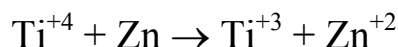
или



и в молекулярном виде:



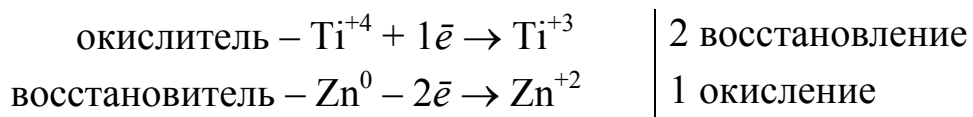
Пример 3. Окислительно-восстановительная реакция выражается ионным уравнением



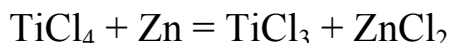
Составьте электронное и молекулярное уравнения этой реакции. Укажите, какой ион является окислителем, какой – восстановителем.

Решение.

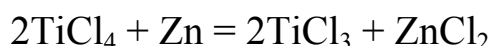
1. Составить уравнение электронного баланса и выявить, какой ион – окислитель, а какой – восстановитель:



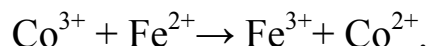
2. Записать молекулярное уравнение. Для катионов подобрать анионы:



3. Расставить коэффициенты:



Пример 4. Определите окислитель и восстановитель и направление протекания окислительно-восстановительной реакции



Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы являются количественной мерой окислительно-восстановительной способности системы. Чем выше значение φ^0 , тем большей окислительной способностью обладает окисленная форма данной пары. Восстановительные свойства сильнее выражены у восстановленной формы в паре с меньшим значением φ^0 .

Величина окислительно-восстановительного потенциала в реальных условиях рассчитывается по уравнению Нернста–Петерса:

$$\varphi_{\text{ок. ф./в. ф.}} = \varphi_{\text{ок. ф./в. ф.}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ок. ф.}}}{C_{\text{в. ф.}}},$$

где n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции.

Чем больше стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы, тем в большей степени выражены ее окислительные свойства в стандартных условиях. Всякая окислительно-восстановительная реакция протекает в том направлении, когда из более сильно-

го окислителя или восстановителя образуется более слабый восстановитель и окислитель. Окислительно-восстановительная система, окислительно-восстановительный потенциал которой больше, всегда играет роль окислителя по отношению к системе, потенциал которой меньше. Например:

$$\varphi^0(\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}) = +1,84 \text{ В.}$$

$$\varphi^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ В.}$$

В каждой паре есть свой окислитель и восстановитель. Из приведенных значений видно, что Co^{3+} является более сильным окислителем, чем Fe^{3+} . Рассчитаем движущую силу окислительно-восстановительной реакции $\text{Co}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Co}^{2+}$:

$$\Delta \varphi = \varphi_{\text{ок}}^0 - \varphi_{\text{в}}^0.$$

$$\Delta \varphi = +1,84 \text{ В} - 0,77 \text{ В} = 1,07 \text{ В.}$$

В нашем случае $\Delta \varphi > 0$ и реакция идет самопроизвольно слева направо.

Пример 5. Можно ли окислить Mn^{2+} до MnO_4^- персульфатом калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$?

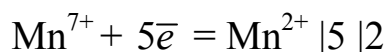
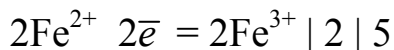
Решение. Так как $\varphi^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / 2\text{SO}_4^{2-}) > \varphi^0(\text{Mn}^{2+} / \text{MnO}_4^-)$, то такую реакцию провести можно.

Пример 6. Рассчитать молярную массу эквивалентов перманганата калия на примере окисления им солей железа (II) в кислой среде.

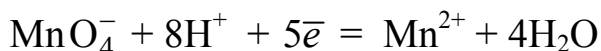
$$f_{\text{экв}} = 1/z; \quad M_{\text{э}} = f_{\text{экв}} M,$$

где z – число электронов, присоединяемых или отдаваемых одной молекулой окислителя или восстановителя.

Реакция окисления происходит по уравнению



Mn^{7+} принимает 5 электронов и восстанавливается до Mn^{2+} . Электроно-ионное уравнение будет:



$$f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5}; \quad M\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = \frac{158,04}{5} = 31,6 \text{ г/моль.}$$

При расчете молярной массы эквивалентов солей железа (II), вступающих во взаимодействие с перманганатом калия, видим, что каждая молекула FeSO_4 , окисляясь, отдает один электрон, поэтому

$$f_{\text{экв}}(\text{FeSO}_4) = 1; M_{\text{экв}}(\text{FeSO}_4) = 151,9 \text{ г/моль.}$$

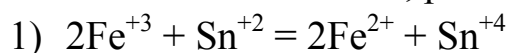
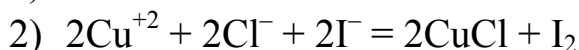
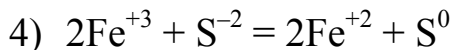
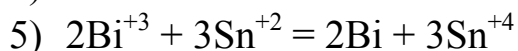
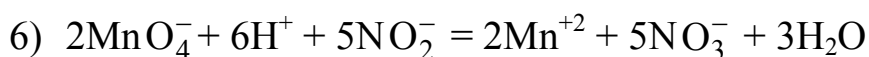
Задачи

1. Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем. Рассчитайте молярную массу эквивалентов окислителя и восстановителя. Запишите электронную формулу элемента в окислительной и восстановительной формах. Рассчитайте электродвижущую силу и определите направление процесса. Реакции протекают по схеме:

- 1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{Fe} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{Ag} + \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{MnSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- 5) $\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$
- 8) $\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- 9) $\text{Mg} + \text{HNO}_3 = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 10) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$
- 11) $\text{Cu} + \text{HNO}_{3(\text{разб.})} = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 12) $\text{Zn} + \text{HNO}_{3(\text{оч. разб.})} \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 13) $\text{NaCrO}_2 + \text{I}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaI} + \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 14) $\text{S} + \text{HNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 15) $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 16) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 17) $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl}$
- 18) $\text{P} + \text{HNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 19) $\text{CrCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 20) $\text{K}_2\text{S} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

2. Составьте молекулярные и ионные уравнения. Для каждой реакции укажите ион-окислитель и ион-восстановитель. Напишите их электронные формулы. Окислительно-восстановительные реакции вы-

ражаются ионными уравнениями. Определите окислительные и восстановительные потенциалы, рассчитайте направление процесса.



3. Установите, в каком направлении возможно самопроизвольное протекание реакции; допишите продукты реакции:



$$\varphi^0(\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Cl}^{-}) = 1,36 \text{ В};$$

$$\varphi^0(\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}.$$

4. Можно ли с помощью FeCl_3 окислить H_2S до элементарной серы (составьте уравнение и дайте ответ, пользуясь справочными данными)?

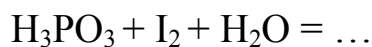
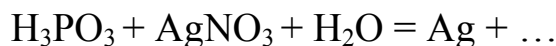
5. Можно ли использовать дихромат калия в кислой среде для окисления в стандартном состоянии следующих ионов F^{-} , Br^{-} , Fe^{2+} (ответ подтвердите справочными данными)? Допишите окислительно-восстановительную реакцию, используя значения редокс-потенциалов:



$$\varphi^0(\text{MnO}_4^{-} + 4\text{H}^{+} / \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}) = 1,73 \text{ В};$$

$$\varphi^0(\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^{+} / \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}) = -0,10 \text{ В}.$$

6. Можно ли осуществить следующие реакции окисления фосфористой кислоты:



7. Закончите уравнение реакции, расставьте коэффициенты электронно-ионным методом, определите редокс-потенциал системы:



$$\varphi^0(\text{I}_2 / 2\text{I}^{-}) = 0,54 \text{ В};$$

$$\varphi^0(\text{NO}_3^{-} + 2\text{H}^{+} / \text{NO}_2^{-} + \text{H}_2\text{O}) = 0,84 \text{ В}.$$

8. Рассчитайте факторы эквивалентности и молярную массу эквивалентов перманганата калия при окислении им солей железа (II) в нейтральной и щелочной средах.

9. Рассчитайте факторы эквивалентности и молярную массу эквивалентов для HNO_3 , если кислота восстанавливается максимально.

10. Рассчитайте факторы эквивалентности и молярную массу эквивалентов для SnCl_2 , окисляющегося в щелочной среде до $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$.

Тесты

1. Степень окисления марганца в MnO_4^{2-} -ионе равна:

- а) +2; б) +7; в) +4; г) +6.

2. Переход $2\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – это:

- а) окисление;
б) восстановление;
в) диспропорционирование;
г) не окислительно-восстановительный процесс.

3. В каком случае идет процесс восстановления:

- а) $\text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^-$;
б) $\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_4^-$;
в) $\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{N}_2$;
г) $\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$?

4. Только окислителем является:

- а) NO ; б) N_2O_5 ; в) NO_2^- ; г) N_2O_4 .

5. Сульфид-ион:

- а) является восстановителем;
б) является окислителем;
в) является и окислителем, и восстановителем;
г) диспропорционирует.

6. И окислителем, и восстановителем является:

- а) NH_3 ; б) KNO_2 ; в) KNO_3 ; г) NH_4OH .

7. Наиболее сильный восстановитель:

а) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $\varphi^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,096 \text{ В}$;

б) Fe^{2+} $\varphi^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$;

в) S^{2-} $\varphi^0(\text{S}^{2-} / \text{H}_2\text{S}) = 0,14 \text{ В}$;

г) Sn^{2+} $\varphi^0(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,156 \text{ В}$.

8. Наиболее слабый окислитель:

а) H_2O_2 $\varphi^0(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ В}$;

б) BiO_3^- $\varphi^0(\text{BiO}_3^- / \text{Bi}^{3+}) = 1,8 \text{ В}$;

в) PbO_2 $\varphi^0(\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}) = 1,48 \text{ В}$;

г) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ $\varphi^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / 2\text{SO}_4^{2-}) = 2,00 \text{ В}$.

9. $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$. Молярная масса эквивалента MnO_4^{2-} -иона равна:

а) M ;

б) $M/5$;

в) $M/3$;

г) $M/2$.

10. $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$. Молярная масса эквивалента H_2S равна:

а) $M/6$;

б) M ;

в) $M/2$;

г) $M/8$.

11. Окислительно-восстановительная реакция протекает слева направо, если:

а) $\Delta G > 0$;

б) $K < 1$;

в) $\Delta G < 0$;

г) $\Delta G > 0$.

12. Окислительно-восстановительная реакция протекает слева направо, если:

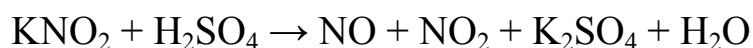
а) $K < 1$;

б) $\Delta G < 0$;

в) $\Delta G > 0$;

г) $\Delta G < 0$.

13. В окислительно-восстановительной реакции



сумма коэффициентов перед окислителем и восстановителем равна:

а) 2;

б) 3;

в) 5;

г) 4.

Занятие 10

Строение атома.

Электронные формулы элементов.

Положение элементов в периодической системе

Примеры решения задач

Атомы состоят из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него отрицательно заряженных электронов. Положительный заряд ядра равен сумме отрицательно заряженных электронов (поэтому атом электронейтрален) и численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе. Химические свойства элемента зависят главным образом от строения электронной оболочки атома и числа электронов в наружном слое.

Электронные конфигурации атомов и простых ионов принято обозначать определенными сочетаниями квантовых чисел: n , l , m_l и s .

Состояния электрона в атоме, отвечающие определенным значениям квантовых чисел n , l , m_l и s , называются атомной электронной орбиталью (АО), графически обозначаются символом $\square$.

Распределение электронов на АО. Согласно принципу Паули АО может быть занята не более чем двумя электронами, имеющими разные спины, что символически обозначается так: $\uparrow\downarrow$.

Порядок заполнения электронами АО определяется правилами Клечковского, которые учитывают значения как главного (n), так и орбитального (l) квантовых чисел. АО заполняется электронами в порядке последовательного увеличения суммы « $n + l$ » (первое правило Клечковского), а при одинаковых значениях этой суммы – в порядке последовательного возрастания главного квантового числа « n » (второе правило Клечковского).

Изменение свойств химических элементов по мере возрастания их порядкового номера обусловлено повторением строения внешних электронных оболочек атомов. В периодах (горизонтальных рядах) с ростом числа электронов на внешнем или предвнешнем уровнях уменьшается радиус атома, свойства элементов изменяются от типичных металлических через амфотерные к неметаллическим в конце периода.

В вертикальных столбцах (группах) находятся элементы, имеющие степень окисления по кислороду, равную номеру группы. Начиная

с 4-го периода группа делится на главную подгруппу, которая включает типичные элементы (*s*- и *p*-элементы), и побочную (*d*- и *f*-элементы). Элементы одной подгруппы называются электронными аналогами. Их валентные электроны расположены на орбиталях, описываемых общей структурой ns . Элементы побочной подгруппы имеют общее строение $(n - 1)d ns$ валентных орбиталей. Радиус атома в главной подгруппе растет (так как растет число уровней) и увеличиваются восстановливающие свойства. В побочной подгруппе из-за лантаноидного сжатия радиус атома последнего элемента подгруппы практически равен радиусу вышестоящего атома, восстановительные свойства уменьшаются.

Восстановительные и окислительные свойства элементов зависят от величины энергии ионизации (I , эВ) и энергии сродства к электрону ($E_{\text{ср}}$, эВ).

Способность атома принимать или отдавать электроны в химических реакциях оценивается величиной электроотрицательности:

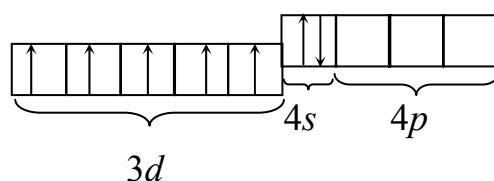
$$\text{ЭО} = I + E_{\text{ср}}.$$

Пример 1. Составьте электронные формулы атомов марганца и брома и графические схемы заполнения электронами валентных орбиталей этих атомов.

Решение. Составляем электронную формулу атома марганца: порядковый номер этого элемента 25, т.е. в его ядре 25 протонов и в электронной оболочке 25 электронов. Электронная формула марганца: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$.

Очередность заполнения $4s$ - и $3d$ -подуровней (как и всех остальных) определяем по первому правилу Клечковского. Согласно этому правилу в первую очередь заполняются уровни и подуровни с меньшей суммой главного (n) и орбитального (l) квантовых чисел ($n + l$). Для подуровня $4s$ сумма $n + l$ равна $4 + 0 = 4$, а для подуровня $3d$: $n + l = 3 + 2 = 5$.

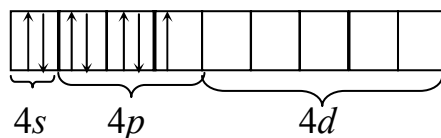
В случае равенства суммы ($n + l$) для разных уровней и подуровней в первую очередь заполняется подуровень с меньшим значением n (второе правило Клечковского). Валентными орбиталями в атоме марганца являются $4s$ - и $3d$ -орбитали. Графическая схема заполнения электронами этих орбиталей имеет следующий вид:



Размещение электронов на $3d$ -подуровне происходит в соответствии с правилом Гунда: суммарный спин атома максимален.

Электронная формула атома брома: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$.

Валентные орбитали атома брома – $4s$ -, $4p$ -подуровни. Графическая схема заполнения электронами этих орбиталей имеет следующий вид:



Эти элементы находятся в одной VII группе, в одном 4-м периоде, разница в том, что марганец – d -элемент и входит в побочную подгруппу (VII B), бром – p -элемент, входит в главную подгруппу (VII A).

Пример 2. По приведенному окончанию электронной формулы $\dots 4p^6 5s^2$ определите положение элемента в периодической системе: период, тип, группу, подгруппу, порядковый номер, характерные степени окисления, химический характер оксида и гидроксида в высшей степени окисления. Запишите химические формулы высшего оксида и гидроксида.

Решение. Элемент, у которого электронная формула заканчивается s -электронами, может быть s -, d - или f -элементом. Так как перед $5s$ -подуровнем в данном примере заполнен $4p^6$ -подуровень, то элемент относится к s -типу. Максимальное главное квантовое число равно 5, следовательно, элемент находится в 5-м периоде. Сумма валентных электронов внешнего уровня равна двум. Так как этот элемент относится к s -семейству, то он расположен во второй группе главной подгруппы (II A); это элемент с порядковым номером 38 – стронций. Он проявляет только положительную постоянную степень окисления +2. Оксид SrO является основным, гидроксид Sr(OH)_2 – щелочью.

Из рассмотренных примеров ясно, что главные подгруппы в периодической системе составляют s - и p -элементы, а все побочные подгруппы – d -элементы; в третью группу побочную подгруппу входят остальные 28 f -элементов.

Задачи

Задание повторяется для всех вариантов. Задание выдает преподаватель.

I. По приведенным окончаниям электронных формул определите элемент и положение его в периодической системе: его тип, период,

группу, подгруппу, характерные степени окисления, химический характер оксидов и гидроксидов в высшей степени окисления. Запишите их формулы.

II. Распределите по квантовым ячейкам электроны этих атомов. Укажите, какие правила вы соблюдаете при этом.

III. Запишите значения всех четырех квантовых чисел для подчеркнутых электронов.

1. ... $3d^2$ $4s^2$; ... $4s^2$ $4p^5$
2. ... $3d^3$ $4s^2$; ... $4s^2$ $4p^1$
3. ... $3d^6$ $4s^2$; ... $3d^5$ $4s^1$
4. ... $5s^2$ $5p^2$; ... $3d^1$ $4s^2$
5. ... $4s^2$ $4p^2$; ... $4p^6$ $5s^1$
6. ... $4d^1$ $5s^2$; ... $4s^2$ $4p^3$
7. ... $3d^{10}$ $4s^2$; ... $5s^2$ $5p^1$
8. ... $4s^2$ $4p^4$; ... $3d^{10}$ $4s^2$
9. ... $4p^6$ $5s^2$; ... $3s^2$ $3p^2$
10. ... $4s^2$ $4p^1$; ... $4d^6$ $5s^2$
11. ... $3d^{10}$ $4s^2$; ... $6s^2$ $6p^1$
12. ... $5s^2$ $5p^3$; ... $3d^2$ $4s^2$
13. ... $4d^2$ $5s^2$; ... $3s^2$ $3p^1$
14. ... $5d^1$ $6s^2$; ... $3p^6$ $4s^1$
15. ... $5d^3$ $6s^2$; ... $3s^2$ $3p^3$
16. ... $5s^2$ $5p^2$; ... $3d^5$ $4s^2$
17. ... $6s^2$ $6p^1$; ... $3d^3$ $4s^2$
18. ... $3d^8$ $4s^2$; ... $5p^6$ $6s^1$
19. ... $3d^{10}$ $4s^1$; ... $5s^2$ $5p^5$
20. ... $5d^2$ $6s^2$; ... $3s^2$ $3p^4$

Тесты

1. Изотопы одного элемента отличаются:

- а) числом протонов;
- б) числом нейтронов;
- в) числом электронов;
- г) зарядом ядра.

2. Массовое число изотопа равно:

- а) числу протонов в ядре;
- б) числу нейтронов в ядре;
- в) числу электронов в атоме;
- г) суммарному числу протонов и нейтронов.

3. Заряд атома равен:

- а) порядковому номеру элемента;
- б) нулю;
- в) числу электронов;
- г) заряду ядра.

4. Сколько нейтронов в ядре атома изотопа свинца ${}_{82}\text{Pb}^{207}$:

- а) 82; б) 125; в) 207; г) 289?

5. Изотоп элемента содержит $14p$ и $16n$. Этот элемент:

- а) сера; б) фосфор; в) кремний; г) цинк.

6. Сколько в сумме протонов, нейтронов и электронов содержится в атоме изотопа ${}_{35}\text{Cl}$:

- а) 37; б) 17; в) 52; г) 71?

7. Какая частица имеет большее число протонов, чем электронов:

- а) катион натрия;
- б) атом натрия;
- в) атом серы;
- г) сульфид-ион S^{2-} ?

8. Какие значения главного и орбитального квантовых чисел принимает f -электрон, находящийся на шестом квантовом слое:

- а) $n = 6, l = 0$;
- б) $n = 6, l = 4$;
- в) $n = 6, l = 3$;
- г) $n = 6, l = 2$?

9. Какой уровень и подуровень заполняется электронами вслед за $4d$:

- а) $4f$; б) $5s$; в) $4p$; г) $5p$?

10. Наибольшее число неспаренных электронов в основном состоянии имеет атом:

- а) рения; б) ванадия; в) сурьмы; г) титана.

11. Порядковый номер элемента, валентные электроны которого имеют конфигурацию $5d^9 6s^1$, равен:

- а) 197; б) 79; в) 80; г) 78.

12. Какие свойства атомов элементов уменьшаются при движении слева направо по периоду:

- а) радиус атома;
б) энергия ионизации;
в) энергия сродства к электрону;
г) относительная электроотрицательность?

13. Какие свойства атомов элементов увеличиваются при движении слева направо по периоду:

- а) радиус;
б) металлические свойства;
в) число энергетических уровней;
г) относительная электроотрицательность?

14. Какие свойства атомов элементов увеличиваются при движении сверху вниз по главной подгруппе:

- а) энергия ионизации;
б) энергия сродства к электрону;
в) радиус атома;
г) относительная электроотрицательность?

15. Какие свойства атомов элементов уменьшаются при движении сверху вниз по группе:

- а) радиус;
б) неметаллические свойства;

- в) число валентных электронов;
- г) высшая степень окисления?

16. Укажите физический смысл номера периода:

- а) показывает число энергетических уровней в атоме;
- б) равен числу валентных электронов;
- в) равен числу электронов на внешнем энергетическом уровне;
- г) равен суммарному числу электронов в атоме.

17. В каком случае правильно указан характер изменения в группе радиуса атома (r), потенциала ионизации (I), энергии сродства к электрону ($E_{\text{ср}}$), электроотрицательности (ЭО):

- а) все эти параметры увеличиваются;
- б) r – увеличивается, I , $E_{\text{ср}}$, ЭО – уменьшаются;
- в) r – уменьшается, I , $E_{\text{ср}}$, ЭО – увеличиваются;
- г) все эти параметры уменьшаются?

18. Энергия, указанная в уравнении $\text{Cl}_{(\text{г})}^0 \rightarrow \text{Cl}_{(\text{г})}^+ + 1\bar{e} - 1254 \text{ кДж}$ является для атома хлора:

- а) энергией химической связи;
- б) сродством к электрону;
- в) электроотрицательностью;
- г) энергией ионизации.

19. В каком ряду элементов происходит возрастание относительной электроотрицательности атомов:

- а) Mg, Ca, Sr, Ba;
- б) O, S, Se, Te;
- в) B, Al, Ga, In;
- г) B, C, N, O?

20. В каком ряду элементов происходит возрастание энергии ионизации атомов:

- а) $\text{Bi} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{As} \rightarrow \text{P}$;
- б) $\text{Cl} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{Si}$;
- в) $\text{O} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$;
- г) $\text{Si} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Na}$?

Занятие 11

Химическая связь

Примеры решения задач

Связь, удерживающая атомы в молекуле, называется химической. Химическая связь имеет электростатическую природу и обусловлена перераспределением пары электронов между двумя атомами. В образовании химической связи участвуют два электрона с отличающимися спиновыми квантовыми числами.

Образование химической связи всегда сопровождается выделением энергии. Напротив, разрыв связи требует затрат энергии.

В зависимости от расположения пары электронов, образующих связь, различают следующие виды химической связи внутри молекулы:

- ковалентная неполярная и полярная;
- ионная.

Ковалентная неполярная связь образуется, если связующая пара электронов находится на равном расстоянии от обоих ядер. При смещении пары электронов к одному из атомов происходит образование ковалентной полярной связи. Если пара электронов полностью перешла к одному из атомов, то связь становится ионной.

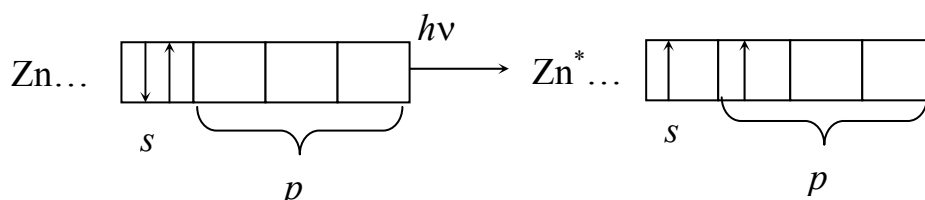
Пример 1. Определить тип гибридизации и геометрическую форму молекулы ZnCl_2 .

Решение. Очень часто в образовании химических связей участвуют одновременно электроны одного атома, расположенные на s - и p -подуровнях. Как показывают исследования, прочность связей при этом не различается. В данном случае происходит смешение двух или нескольких орбиталей, которые ориентированы в пространстве определенным образом. Набор новых орбиталей носит название гибридных, а сам прием смешения – гибридизации орбиталей.

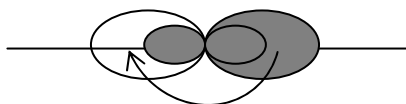
При гибридизации одной s - и одной p -орбитали происходит образование двух sp -гибридных орбиталей, локализованных вдоль одной прямой по разные стороны от ядра. При гибридизации одной s - и двух p -электронных орбиталей происходит образование трех sp^2 -электронных орбиталей, расположенных в плоскости под углом 120° . При гибридизации одной s - и трех p -орбиталей происходит образование четырех sp^3 -гибридных орбиталей, локализованных в пространстве в виде тетраэдра. Гибридизация возможна и при смещении s -, p - и d -ор-

биталей. При гибридизации происходит выравнивание энергии электронов, расположенных на разных орбиталях.

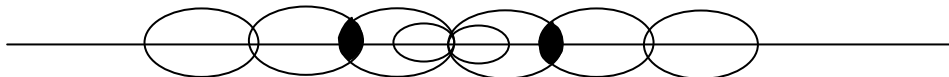
Электронное строение центрального атома в молекуле Zn в основном состоянии выражается формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$. При поглощении энергии ($h\nu$) атом переходит в возбужденное состояние, при этом один электрон с $4s$ -подуровня переходит на $4p$ -подуровень.



Одна s - и одна p -орбитали четвертого энергетического уровня атома Zn в возбужденном состоянии «перестраиваются» – «усредняются» как по форме, так и по энергии, т.е. имеет место sp -гибридизация. При этом гибридные орбитали располагаются друг относительно друга под углом 180° :



При образовании молекулы ZnCl_2 происходит перекрывание гибридных орбиталей атома Zn p -орбиталями атомов хлора:



При этом ядра всех трех атомов лежат на одной прямой – молекула линейна.

Пример 2. Вычислите в гидроксидах NaOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ разность относительных электроотрицательных атомов ($\Delta\text{ЭО}$), участвующих в образовании химических связей $\text{Me}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$. Определите: а) какая из связей $\text{Me}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ характеризуется большей степенью ионности; б) каков характер диссоциации молекул в водородном растворе; в) какое основание является более сильным.

Решение. Склонность атомов притягивать или отдавать электрон характеризуется величиной электроотрицательности (ЭО).

По разности величин электроотрицательностей атомов можно судить о степени полярности образуемой химической связи. Чем больше эта разность ($\Delta\text{ЭО}$), тем больше степень ионности (СИ) (табл. 3).

Таблица 3

Показатели	Значения							
ΔЭО	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
СИ, %	1	4	9	15	22	30	28	47
ΔЭО	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2
СИ, %	55	63	70	76	82	86	89	92

При разности электроотрицательностей больше 2 принято считать, что образуется ионная связь.

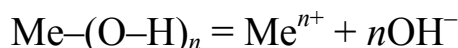
Разность электроотрицательностей атомов для связей Me–O и O–H вычисляем с помощью табл. П4 (прил.)

$$\Delta \text{ЭО}(\text{Na}-\text{O}) = 3,50 - 0,93 = 2,57;$$

$$\Delta \text{ЭО}(\text{Ca}-\text{O}) = 3,50 - 1,04 = 2,46;$$

$$\Delta \text{ЭО}(\text{O}-\text{H}) = 3,50 - 2,10 = 1,40.$$

В обоих соединениях разность электроотрицательностей, а следовательно, и степень ионности связи Me–O больше степени ионности связи O–H (другими словами, связь Me–O более полярна). Диссоциация на ионы в водном растворе будет осуществляться по более полярной связи Me–O по типу основания:



Связь Na–O более полярна, чем Ca–O, следовательно, степень диссоциации NaOH будет больше, чем Ca(OH)₂. Таким образом, NaOH является более сильным основанием.

Задачи

Задание повторяется для всех вариантов. Номер варианта выдает преподаватель.

I. Назовите свойства ковалентной связи. Что такое гибридизация? Определите тип гибридизации и геометрическую форму молекулы приведенного вещества.

II. Расположите соединения в порядке возрастания степени полярности связи.

III. Вычислите разность относительных электроотрицательностей атомов для связей Э–O–H в приведенных соединениях и определите характер диссоциации этих молекул в водном растворе.

- а) BBr₃; б) SF₆, CF₄, PF₅; в) Mg(OH)₂, (HO)₂SO₂.
- а) SnCl₄; б) SiCl₄, MgCl₂, AlCl₃; в) RbOH, (HO)₂SO₂.
- а) CdCl₂; б) Al₂O₃, Al₂S₃, AlF₃; в) NaOH, (OH)₂SeO₂.

4. а) GeCl_4 ; б) NH_3 , AsH_3 , PH_3 ; в) LiOH , $(\text{HO})\text{ClO}_3$.
5. а) BI_3 ; б) H_2Se , H_2O , H_2S ; в) $\text{In}(\text{OH})_3$, $(\text{OH})_2\text{SO}_2$.
6. а) SiH_4 ; б) CaS , CuS , PbS ; в) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, HONO_2 .
7. а) HgCl_2 ; б) PBr_3 , PCl_3 , PI_3 ; в) KOH , $(\text{HO})_3\text{PO}$.
8. а) BF_3 ; б) MgI_2 , SrI_2 , CaI_2 ; в) $(\text{HO})\text{NO}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
9. а) TiCl_4 ; б) SnO_2 , CO_2 , SiO_2 ; в) HOBr , $\text{Be}(\text{OH})_2$.
10. а) CdI_2 ; б) Cl_2 , BCl_3 , GaCl_3 ; в) CsOH , $(\text{HO})\text{SO}_2$.
11. а) GeF_4 ; б) SbF_3 , AsF_3 , PF_3 ; в) HONO_2 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$.
12. а) BCl_3 ; б) Sc_2O_3 , Y_2O_3 , B_2O_3 ; в) KOH , $(\text{HO})_3\text{PO}$.
13. а) CCl_4 ; б) NaI , NaBr , NaCl ; в) $\text{Al}(\text{OH})_3$, HOClO_3 .
14. а) ZnBr_2 ; б) WO_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 ; в) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $(\text{OH})_2\text{SeO}$.
15. а) ZrCl_4 ; б) HgO , ZnO , CdO ; в) RbOH , $(\text{OH})\text{PO}_2$.

Тесты

1. Сколько электронов участвуют в образовании химических связей в молекуле N_2 :

- а) 4; б) 2; в) 10; г) 6?

2. Максимальная доля ионной связи в молекуле:

- а) MgCl_2 ; б) CaCl_2 ; в) SrCl_2 ; г) BaCl_2 .

3. Выберите пару молекул, все связи в которых ионные:

- а) NaCl , Cs_2O ;
б) CO_2 , CaF_2 ;
в) PCl_5 , KI ;
г) CHCl_3 , N_2O_3 .

4. Укажите формулу молекулы, в которой все связи δ -типа:

- а) SO_2 ; б) H_2O_2 ; в) CO_2 ; г) NOCl .

5. В какой из приведенных молекул имеются две неподеленные пары валентных электронов:

- а) NH_3 ; б) CH_4 ; в) H_2O ; г) H_2 ?

6. Молекула аммиака и ион аммония различаются между собой:

- а) степенью окисления атома азота;
б) суммарным числом электронов;

- в) суммарным числом протонов;
- г) зарядом ядра атома азота.

7. Выберите пару молекул, одна из которых – с ковалентными, а другая – с ионными связями:

- а) CsF, BaF₂;
- б) BCl₃, BaO;
- в) SCl₄, SiH₄;
- г) K₂O, MgS.

8. Донором электронной пары является:

- а) NH₃;
- б) BH₃;
- в) NH₄⁺;
- г) CH₄.

9. Какое утверждение ошибочно:

- а) одинарная связь всегда δ -типа;
- б) двойная и тройная связи всегда включают π -связь;
- в) чем больше кратность связи, тем она менее прочная;
- г) чем выше кратность связи, тем меньше ее длина?

10. Укажите положение, противоречащее теории гибридизации:

- а) суммарное число орбиталей до и после гибридизации не изменяется;
- б) гибридные орбитали имеют разную энергию;
- в) все гибридные орбитали имеют одинаковую форму;
- г) в процессе гибридизации меняется пространственная ориентация орбиталей.

Занятие 12

Комплексные соединения

Примеры решения задач

Координационные (комплексные) соединения содержат катионный, анионный или нейтральный комплекс, состоящий из центрального атома (или иона) и связанных с ним молекул или ионов – лигандов. Центральный атом (комплексообразователь) – обычно акцептор, а лиганды – доноры электронов, и при образовании комплекса между ними возникает донорно-акцепторная, или координационная, связь. Комплексы могут быть электронейтральными, или неэлектролитами, иметь положительный (комплексный катион) или отрицательный (комплексный анион) заряд.

Основы современной координационной теории были изложены в конце прошлого века швейцарским химиком Альфредом Вернером, обобщившим в единую систему весь накопившийся к тому времени экспериментальный материал по комплексным соединениям.

Важнейшей характеристикой комплексообразователя является количество химических связей, которые он образует с лигандами, или координационное число (КЧ). Эта характеристика комплексообразователя определяется главным образом строением его электронной оболочки и обуславливается валентными возможностями центрального атома или условного иона-комплексообразователя.

Когда комплексообразователь координирует монодентатные лиганды, то координационное число равно числу присоединяемых лигандов. А число присоединяемых к комплексообразователю полидентатных лигандов всегда меньше значения координационного числа.

Лиганды, непосредственно связанные с комплексообразователем, образуют вместе с ним внутреннюю (координационную) сферу комплекса.

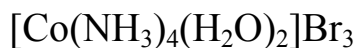
Номенклатура комплексного соединения. Название *комплексного катиона* записывают одним словом: сначала приводят название отрицательных лигандов с прибавлением соединительной гласной «о», затем перечисляют нейтральные лиганды NH_3 – аммин, CO – карбонил, NO – нитрозил, CS – тиокарбонил, затем называют центральный атом с последующей римской цифрой, обозначающей его степень окисления. Число лигандов, названия которых являются простыми словами, например хлоро-, бром-, аква-, оксалато-, обозначают пре-

фиксами ди-, три-, тетра- и т.д. Если названия лигандов более сложны, например этилендиамин, триалкилфосфин, перед ними ставят префиксы бис-, трис-, тетракис- и т.д., например: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{NO}_3$ – нитрат хлоронитротетрамминкобальта (III).

Комплексные анионы называют согласно тем же правилам, но с добавлением суффикса -ат- к названию комплексообразователя, например: $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ – трихлороамминплатинат (II) калия.

Нейтральные комплексные соединения обозначают одним словом, образованным по тем же правилам, например: $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлоро-бис-(трифенилфосфин) платина (II). Перед названием мостиковых лигандов ставят префикс m-, а перед ненасыщенными – префикс h-. Причем, когда все атомы лиганда связаны с центральным атомом, цифровой индекс у h- не ставят, например: m-дихлоро-бис-(h-аллил) дипалладий(II).

Пример 1. Дайте название комплексному соединению, укажите его состав.

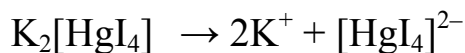


Решение. В комплексном соединении кобальт (III) является комплексообразователем, или центральным атомом. Его окружают лиганды – отрицательные ионы или нейтральные молекулы. Комплексообразователь и лиганды составляют внутреннюю сферу комплексного соединения. Общее число лигандов, окружающих комплексообразователя, для кобальта (III) равно шести. За пределами внутренней сферы находится внешняя сфера. Ионы во внешней сфере связаны с комплексным ионом в основном силами электростатического взаимодействия и в растворах легко отщепляются подобно ионам сильных электролитов. Сначала называем анион внешней сферы, затем указываем количество лигандов и перечисляем их, называем комплексообразователя в родительном падеже (так как комплекс катионного типа) и указываем его степень окисления: бромид диакватетраамминкобальта (III).

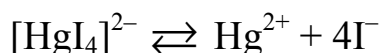
Пример 2. Запишите процесс первичной и вторичной диссоциации комплексного соединения $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и выражение константы нестойкости комплексного иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$. Определите степень его устойчивости в растворе.

Решение. В растворах комплексных соединений могут происходить разнообразные сложные превращения, определяемые природой как самого комплексного соединения, так и растворителя: это, во-первых, диссоциация на комплексные и внешнесферные ионы, затем – диссоциация комплексного иона или нейтрального комплекса, сопро-

вождаемая замещением лиганда во внутренней сфере на молекулы растворителя. Комплексные соединения, имеющие ионную внешнюю сферу, в растворе подвергаются первичной диссоциации на комплексный ион и ионы внешней сферы. Они ведут себя в разбавленных растворах как сильные электролиты: диссоциация протекает моментально и практически полностью:



Однако на отщеплении внешнесферных ионов процесс электролитической диссоциации не заканчивается. Комплексные ионы, в свою очередь, подвергаются обратимой электролитической диссоциации уже как слабые электролиты по схеме



Такая диссоциация, разумеется, протекает ступенчато: лиганды удаляются из внутренней сферы постепенно, один за другим (точнее, происходит реакция замещения лиганда на молекулы растворителя – воды).

Этот обратимый процесс и характеризуется константой равновесия, которая называется в данном случае константой нестойкости комплекса. Так, для данной реакции константа нестойкости комплекса:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4}{[\text{HgI}_4^{2-}]} = 1,5 \cdot 10^{-31}.$$

Очевидно, что чем большую устойчивость проявляет комплексный ион, тем меньше его константа нестойкости.

Задачи

Задание повторяется для всех вариантов. Номер варианта выдает преподаватель.

Назовите соединения, определите состав комплексного соединения, степень окисления комплексообразователя, запишите выражение константы нестойкости.

1. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$; $\text{K}_2[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]$; $\text{Na}_2[\text{PtBr}_6]$.
2. $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$; $\text{K}_4[\text{CuF}_6]$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$.
3. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$; $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$.
4. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$; $\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$; $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}$.
5. $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$; $\text{H}[\text{AuCl}_4]$; $[\text{Au}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}$; $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$.
6. $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$; $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$.

7. $K_3[Cu(CN)_4]$; $Na_2[PdI_4]$; $K[Au(CN)_2]$; $K_2[PtI_4]$.
8. $K_2[PtCl(OH)_5]$; $K_3[Cr(NCS)_6]$; $Na_3[Co(NO_2)_6]$; $(NH_4)_2[Hg(NCS)_4]$.
9. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$; $[Ag(NH_3)_2]Cl$; $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$; $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.
10. $[PdH_2O(NH_3)_2Cl]Cl$; $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$; $[Co(NH_3)_5SO_4]NO_3$; $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.
11. $[Pt(NH_3)_4SO_4]Br_2$; $[Pt(NH_3)_4Br_2]SO_4$; $[Cr(H_2O)_3(NH_3)_3]Cl_3$; $[CoH_2O(NH_3)_4CN]Br_2$.
12. $[Cr(NH_3)_3PO_4]$; $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$; $[Rh(NH_3)_3I_3]$; $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.
13. $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$; $[Cu(NH_3)_2(NCS)_2]$; $[Cr(NH_3)_3(NCS)_3]$; $[RuH_2O(NH_3)_4SO_3]$.
14. $[Cr(H_2O)_3(C_2O_4)Cl]$; $[Al(H_2O)_6]Cl_3$; $[Os(NH_3)_6]Cl_3$; $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$.
15. $Na_2[TiF_6]$; $K[Ag(CN)_2]$; $K[SbF_4]$; $K_2[PbCl_6]$.
16. $K_2[BeF_4]$; $[Ag(NH_3)_2]Cl$; $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$; $(NH_4)_3[Al(C_2O_4)_3]$.
17. $[Co(C_5H_5)_2]$; $[Zn(NH_3)_2Cl_2]$; $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$; $K_2[SiF_6]$.
18. $[Ni(CO)_4]$; $[Sn(H_2O)Cl_2]$; $[Fe(C_5H_5)_2]Cl$; $K_3[SbS_4]$.
19. $[Os(CO)_5]$; $[Zr(H_2O)_4(SO_4)_2]$; $[Ni(NH_3)_6]SO_4$; $K_2[HgI_4]$.
20. $[Cd(NH_3)_4](ClO_4)_2$; $[Mo(CO)_6]$; $Na[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]$; $Rb[SeOF_5]$.

Тесты

1. Степень окисления центрального атома (иридий) в соединении $K_3[Ir(C_2O_4)_2Cl_2]$ равна:

- а) -3 ; б) $+6$; в) $+3$; г) -6 .

2. Гексацианоферрат (II) бария – это:

- а) $Ba[Fe(CN)_6]$; в) $Ba[Fe(CN)_6]_2$;
б) $Ba_2[Fe(CN)_6]$; г) $Ba_2[Fe(CN)_6]_3$.

3. Степень окисления центрального атома равна $+3$ в соединении:

- а) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$; в) $[Cu(NH_3)_4]SO_4$;
б) $[Pt(NH_3)_2Br_2]$; г) $K_2[PtCl_4]$.

4. Тетрахлородиgidроксоплатинат (IV) аммония имеет формулу:

- а) $(NH_4)[Pt(H_2O)_2Cl_4]$; в) $(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4]$;
б) $(NH_4)[Pt(OH)_2Cl_4]$; г) $(NH_4)_3[Pt(OH)_2Cl_4]$.

5. Степень окисления центрального атома в комплексном ионе $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ равна:

- а) -4 ; б) $+2$; в) -2 ; г) $+4$.

6. Тетрацианодиаминокхромат (III) бария – это:

- а) $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]_2$; в) $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]$;
б) $\text{Cr}[\text{Ba}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]_2$; г) $\text{Cr}[\text{Ba}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]$.

7. Для какого комплексного соединения возможна ионизационная изомерия:

- а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$; в) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}$;
б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; г) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{ClBr}]?$

8. Для какого комплексного соединения возможна цис-транс-изомерия:

- а) $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$; в) $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$;
б) $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$; г) $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}?$

9. Константа нестойкости комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – это:

- а) $[\text{Cu}^{2+}] \cdot 4[\text{NH}_3] / [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; в) $[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4 / [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;
б) $[\text{Cu}^{2+}] \cdot 4[\text{NH}_3]$; г) $[\text{Cu}^{2+}] \cdot 4[\text{NH}_3]^4 / [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

10. Наиболее устойчив комплексный ион:

- а) $[\text{HgCl}_4]^{2-}$, $K_{\text{н}} = 8,5 \cdot 10^{-15}$; в) $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $K_{\text{н}} = 4 \cdot 10^{-42}$;
б) $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $K_{\text{н}} = 1,5 \cdot 10^{-30}$; г) $[\text{HgBr}_4]^{2-}$, $K_{\text{н}} = 1 \cdot 10^{-21}$.

Занятие 13

Свойства *s*-элементов периодической системы

Общие сведения

В организме человека *s*-элементы присутствуют в виде катионов, которые находятся в гидратированном состоянии, либо чаще в виде центральных атомов сложных комплексных соединений. Катион водорода H^+ в водных растворах всегда находится в виде иона оксония H_3O^+ либо ковалентно связан с различными анионами и молекулами растворенных веществ. Катионы остальных *s*-элементов имеют 2- (Li^+ и Be^{2+}) или 8-электронную оболочку, обладают довольно сильно поляризующими свойствами, слабо поляризуются сами. Такие катионы называются жесткими. Связи этих катионов в соединениях ионные или сильно полярные. Большинство соединений *s*-элементов хорошо растворимы в воде и полярных растворителях. Катионы *s*-элементов I А-группы образуют малорастворимые соединения только с некоторыми анионами большого радиуса, например гексанитрокобальтат-ионами. Катионы *s*-элементов II группы образуют значительное число малорастворимых соединений, что объясняется их сильным поляризующим действием и электростатическим притяжением аниона. Сульфаты, карбонаты, фосфаты, оксалаты в воде растворимы мало, причем их растворимость понижается от кальция к барию. Большинство реакций катионов этой группы, приводящих к образованию осадков, имеют аналитическое значение и применяются для разделения и обнаружения отдельных катионов.

В растворах катионы *s*-элементов бесцветны, окраска их соединений обусловлена цветом аниона (хромат-, дихромат-, перманганат-ионами). Соли катионов многих *s*-элементов окрашивают пламя в различный цвет.

Цепочки превращений

Запишите уравнения реакций согласно цепочкам превращений. Номер задания студент получает от преподавателя.

1. $K \rightarrow KH \rightarrow KOH \rightarrow K_2SO_4 \rightarrow KNO_3$
2. $KNO_3 \rightarrow O_2 \rightarrow CaO \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaSiO_3$
3. $Ca \rightarrow CaH_2 \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Na_2CO_3$
4. $K_2CO_3 \rightarrow KNO_2 \rightarrow KNO_3 \rightarrow HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2$
5. $MgSO_4 \rightarrow MgCl_2 \rightarrow Mg(NO_3)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 \rightarrow Mg(NO_3)_2$

6. $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca(NO}_3)_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$
7. $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{NaNO}_3$
8. $\text{KOH} \rightarrow \text{KHSO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{KCl} \rightarrow \text{K}$
9. $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{MgSO}_4 \rightarrow \text{Mg(NO}_3)_2$
10. $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaOH}$
11. $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$
12. $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca(NO}_3)_2$
13. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaC}_2 \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2$
14. $\text{Ca} \rightarrow \text{CaH}_2 \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$
15. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{MgCO}_3$
16. $\text{K} \rightarrow \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{KNO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3$
17. $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{NaCl}$
18. $\text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$
19. $\text{Mg} \rightarrow \text{MgSO}_4 \rightarrow \text{Mg(NO}_3)_2 \rightarrow \text{MgO} \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$
20. $\text{LiCl} \rightarrow \text{Li} \rightarrow \text{Li}_3\text{N} \rightarrow \text{LiOH} \rightarrow \text{LiHSO}_3$

Задачи

1. Сколько граммов Ca(OH)_2 необходимо прибавить к 1000 л воды, чтобы удалить временную жесткость, равную 2,86 мэкв/л?
2. Вычислите временную жесткость воды, зная, что на реакцию с гидрокарбонатом, содержащимся в 100 мл этой воды, потребовалось 5 мл 0,1 н. раствора HCl .
3. Жесткость воды, содержащей только гидрокарбонат кальция, равна 1,785 мэкв/л. Определите массу гидрокарбоната в 1 л воды.
4. При кипячении 250 мл воды, содержащей гидрокарбонат кальция, выпал осадок массой 3,5 мг. Чему равна жесткость воды?
5. При разложении хлората калия получили 3,36 л O_2 (н.у.). Какое количество теплоты при этом выделилось?
6. Вычислите количество теплоты, которое выделилось при 25 °С при взаимодействии 8 г гидрита натрия с водой.
7. ПР (SrSO_4) равно $2,8 \cdot 10^{-7}$. Образуется ли осадок этой соли, если смешать равные объемы 0,004 н. растворов $\text{Sr(NO}_3)_2$ и K_2SO_4 .
8. Чему равно ПР (CaC_2O_4), если растворимость этой соли при 18 °С равна $5,1 \cdot 10^{-8}$ моль/л?
9. Произведение растворимости BaF_2 при 18 °С равно $1,7 \cdot 10^{-6}$. Рассчитайте концентрацию ионов Ba^{2+} и F^- в насыщенном растворе BaF_2 .

10. Кажущаяся степень диссоциации гидроксида натрия в растворе, содержащем 4,1 г NaOH в 200 г воды, равна 88 %. Определите температуру кипения этого раствора.

11. Сколько граммов 20 %-го раствора KOH надо прибавить к 250 г 90 %-го раствора, чтобы получить 50 %-й раствор KOH?

12. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора йодида калия, 10^{-3} л которого содержит 0,0037 г йодида калия.

13. Смешаны 0,8 л 1,5 н. NaOH и 0,4 л 0,6 н. NaOH. Какова молярная концентрация эквивалента полученного раствора?

14. Вычислите растворимость BaCl_2 в воде при 0 °С, если при этой температуре в 13,1 г раствора содержится 3,1 г BaCl_2 .

15. Вычислите pH раствора ацетата натрия с концентрацией 0,5 моль/л.

16. Какой объем воды следует добавить к 100 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 0,02 моль/л для получения раствора с pH 10?

17. Вычислите постоянную жесткость воды, зная, что для удаления ионов кальция, содержащихся в 50 л этой воды, потребовалось прибавить к воде 21,6 г безводной буры.

18. Сколько граммов соды Na_2CO_3 надо прибавить к 30 л воды, чтобы устранить общую жесткость воды, равную 4,64 мг-экв?

Тесты

1. Найдите среди нижеприведенных электронную формулу s-элемента:

- а) $4s^1$; б) $3d^{10}4s^1$; в) $1s^22s^22p^6$; г) $3d^74s^2$.

2. Какого типа кристаллическая решетка характерна для йодида калия в твердом состоянии:

- а) молекулярная; б) атомная; в) ионная; г) металлическая?

3. Какое вещество образуется преимущественно при горении натрия в атмосфере кислорода:

- а) Na_2O ; б) NaOH; в) Na_2O_2 ; г) NaO_2 ?

4. Определите pH 0,1М раствора гидроксида калия:

- а) 1; б) 14; в) 13; г) 8.

5. Гипертонический раствор натрия хлорида – это:

- а) 0,3 %; б) 0,9 %; в) 0,5 %; г) 10 %.

6. Установите соответствие:

Катион:	Окрашивание пламени:
1) натрия;	а) фиолетовое;
2) калия;	б) желто-зеленое;
3) кальция;	в) желтое;
4) бария.	г) кирпично-красное.

7. Какой реактив следует взять для осуществления превращения хлорид бериллия → гидроксид бериллия:

- а) раствор натрия гидроксида в избытке;
б) воду;
в) гидроксид магния;
г) раствор натрия гидроксида в недостатке?

8. Какую реакцию среды имеют водные растворы хлоридов магния и бария:

- а) оба – кислую среду;
б) хлорид магния – кислую, а хлорид бария – нейтральную;
в) хлорид магния – нейтральную, а хлорид бария – щелочную;
г) оба – нейтральную среду?

9. Где преимущественно находятся ионы калия и натрия в организме?

- а) оба иона – внутриклеточные;
б) оба иона – внеклеточные;
в) ионы калия – преимущественно внеклеточные, а натрия – внутриклеточные;
г) ионы натрия – преимущественно внеклеточные, а калия – внутриклеточные.

Занятие 14

Свойства *p*-элементов периодической системы

Общие сведения

В периодической системе *p*-элементы образуют блок в виде прямоугольника, в вершинах которого расположены В, Тl, Ne, Rn. Все элементы, лежащие на диагонали В – At и выше, являются неметаллами и образуют ковалентные соединения и анионы. Остальные *p*-элементы (за исключением In, Tl, Po, Bi) являются амфотерными элементами и образуют как катионы, так и анионы, причем и те и другие сильно гидролизуются.

Большинство *p*-элементов-неметаллов – биогенные (за исключением благородных газов, теллура и астата). Из *p*-элементов-металлов к биогенным относят Al и Sn. Свинец обладает ядовитыми свойствами, угнетая, в частности, синтез гемоглобина в организме.

К *p*-элементам относятся элементы подгрупп IIIA–VIIIA Периодической системы Д. И. Менделеева. Из них образуют катионы и имеют наибольшее практическое значение Al, Pb, As. Гидроксиды *p*-элементов обладают амфотерными свойствами.

***p*-элементы-неметаллы.** Пять главных (макробиогенных) *p*-элементов жизни – O, C, N, P и S – это основной строительный материал, из которого сложены молекулы белков, жиров, углеводов, нуклеиновых кислот. Из низкомолекулярных соединений *p*-элементов наибольшее значение в жизнедеятельности организма имеют оксоанионы CO_3^{2-} , HCO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3COO^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} и галогенид-ионы. Большую роль в круговороте азота в природе играют нитраты и нитриты.

Высокой способностью к образованию анионов обладают *p*-элементы, расположенные в верхнем правом углу таблицы Д. И. Менделеева. Поскольку *p*-элементы имеют переменную степень окисления, они способны к образованию различных кислот, причем сила кислот возрастает с увеличением степени окисления элемента. Большинство *p*-элементов образуют кислородные кислоты (H_2SO_4 , HNO_3 и др.), лишь только элементы подгрупп VIA и VIIA могут образовывать бескислородные кислоты, представляющие собой растворы их соединений с водородом (HF , HBr , HCl , H_2S и др.).

По окислительно-восстановительным свойствам анионы делят на анионы-окислители, в которых элемент имеет высшую степень окисления. Окислительно-восстановительные свойства некоторых анионов (SO_3^{2-} , NO_2^-) зависят от условий проведения реакций и могут меняться.

Цепочки превращений

Запишите уравнения реакций для следующих превращений. Номер задания студент получает от преподавателя.

1. $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{ClO})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2$
2. $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2$
3. $\text{FeS} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{CuS}$
4. $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{KHS} \rightarrow \text{K}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$
5. $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}$
6. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{KNO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3 \rightarrow \text{O}_2$
7. $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightarrow \text{NH}_3$
8. $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
9. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$
10. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_2$
11. $\text{H}_2 \rightarrow \text{NaH} \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$
12. $\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{CaHPO}_4 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
13. $\text{P} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{HPO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4$
14. $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$
15. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}_3\text{PO}_4$
16. $\text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$
17. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$
18. $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{CaC}_2$
19. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$
20. $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3$

Задачи

1. Сколько граммов борной кислоты и сколько литров водорода (н.у.) образовалось при взаимодействии 15 л диборана B_2H_6 с водой?
2. Определите процентное содержание Al_2O_3 в нефелине $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, если содержание примесей составляет 12 %.
3. Какой из оксидов – B_2O_3 или SiO_2 – легче восстановить углем? Величины $\Delta G_{298}^0(\text{B}_2\text{O}_3)$, $\Delta G_{298}^0(\text{SiO}_2)$ и ΔG_{CO}^0 приведены в табл. П1 (прил.).

4. Напишите уравнения реакций взаимодействия металлов с кислотами:



5. При хлорировании синильной кислоты получается общеядовитое отравляющее вещество – хлорциан: $\text{HCN} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClCN} + \text{HCl}$. Сколько граммов синильной кислоты и сколько литров хлора потребуется для получения 59,5 г хлорциана, если потери составляют 15 %?

6. Как изменяются основные и кислотные свойства в ряду гидроксидов мышьяка (III), сурьмы (III) и висмута (III)? Как можно практически отделить друг от друга малорастворимые $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$? Напишите уравнения соответствующих реакций.

7. Напишите уравнения реакции окисления арсенита натрия перманганатом калия в щелочной среде и определите объем 0,1 н. KMnO_4 , необходимый для окисления 2,5 г Na_3AsO_3 .

8. Определите, сколько граммов бромной воды потребуется для окисления 15,2 сульфата железа (II) в сернокислом растворе, если в 100 г воды при 20 °С растворяется 3,6 г Br_2 .

9. Напишите уравнение реакции взаимодействия перманганата калия с йодидом калия в сернокислом растворе. Сколько йода выделится, если в реакцию вступило 0,3 л 6 %-го раствора KMnO_4 ($\rho = 1040 \text{ кг/м}^3$)?

10. В 1 л раствора содержится 8 г HClO_4 . Определите нормальность раствора хлорной кислоты, если реакция протекает по уравнению $\text{HClO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$.

11. Объясните, почему сероводород не осаждает сульфид марганца, но осаждает сульфид меди. Можно ли осадить сульфид марганца из водного раствора его соли?

12. При действии $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ на 19,5 г плавикового шпата образовалось столько фтороводорода, что при взаимодействии его с SiO_2 получилось 2,24 л тетрафторида кремния. Чему равна массовая доля CaF_2 в плавиковом шпате?

13. Вычислите массовые доли азота и аммиака в смеси, в 1,344 л (н.у.) которой находится $4,09 \cdot 10^{23}$ электронов.

14. Чему равна массовая доля серной кислоты в растворе, в котором число атомов водорода и кислорода одинаково?

15. Плотность оксида углерода при 18 °С равна плотности этана при 0 °С (давление одинаковое). Установите формулу оксида углерода.

16. Вычислите массовую долю нитрата натрия в растворе, если известно, что в 15 г такого раствора находится $4,816 \cdot 10^{23}$ атомов кислорода.

17. На какой реакции основано использование тиосульфата натрия как противоядия при отравлении хлором? Как протекает аналогичная реакция с более мягким окислителем йодом? Составьте уравнение реакции.

18. Какая реакция используется в судебной медицине при определении мышьяка в составе биологических материалов?

19. Какой объем 3,5 М раствора КОН потребуется для полного растворения 32 г смеси гидроксидов алюминия и бериллия, если массовая доля кислорода в смеси гидроксидов составляла 65 %?

20. Вычислите объемные доли газов в смеси, образовавшейся при действии горячей концентрированной серной кислоты на хлорид серы S_2Cl_2 .

Тесты

VII группа периодической системы

1. Раствор хлора в воде называется:

- а) хлороводородной кислотой;
- б) хлорной кислотой;
- в) хлористой кислотой;
- г) хлорной водой.

2. Свободные галогены из галогенид-ионов можно получить:

- а) восстанавливая галогенид-ионы;
- б) окисляя галогенид-ионы;
- в) используя реакции диспропорционирования;
- г) связывая галогенид-ионы.

3. В результате какой реакции может получиться свободный йод:

- а) $KI_{(тв.)} + H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow$
- б) $HIO_{3(p-p)} + F_2 \rightarrow$
- в) $HIO_{3(p-p)} + Cl_2 \rightarrow$
- г) $HIO_{3(p-p)} + Br_2 \rightarrow ?$

4. Какие молекулы галогенов (простые вещества) способны проявлять окислительно-восстановительную двойственность:

- а) ни один, все они только окислители;
- б) все, кроме фтора;
- в) все, кроме йода;
- г) все галогены?

5. В присутствии какого йодсодержащего вещества крахмал окрашивается в синий цвет:

- а) свободного йода;
- б) йодида калия;
- в) любого йодсодержащего вещества;
- г) йодата калия?

6. Какие продукты образуются в реакции $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \dots$:

- а) $\text{KCl} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- б) $\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- в) $\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- г) $\text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$?

7. Какие продукты образуются в реакции $\text{Cl}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \dots$:

- а) $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- б) $\text{Ca(ClO)}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- в) $\text{CaCl}_2 + \text{Ca(ClO)}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- г) $\text{Ca(ClO)}_2 + \text{Ca(ClO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$?

8. Какие вещества образуются в реакции $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$:

- а) $\text{HIO}_3 + \text{HClO}_3$
- б) $\text{HIO}_3 + \text{HCl}$
- в) $\text{HClO}_4 + \text{HI}$
- г) $\text{HIO} + \text{HClO}$?

9. Какие вещества вступили в реакцию, если в результате образовались Cl_2 и H_2O :

- а) $\text{HClO} + \text{HClO}_4 \rightarrow$
- б) $\text{HCl} + \text{HClO}_3 \rightarrow$
- в) $\text{HClO}_4 + \text{HCO}_3 \rightarrow$
- г) $\text{HClO} + \text{HCO}_3 \rightarrow ?$

10. Укажите, где одновременно находятся хлорид-, хлорат- и гипохлорит-ионы:

- а) ClO^{4-} , ClO^{3-} , Cl^- ;
- б) ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- ;
- в) Cl^- , ClO^- , ClO_3^- ;
- г) ClO_2^- , Cl^- , ClO_4^- .

11. В трех пробирках имеются растворы KCl , KClO , KClO_4 . В какой из них раствор фенолфталеина изменит свою окраску:

- а) во всех пробирках;
- б) в пробирке с KClO_4 ;
- в) в пробирке с KCl ;
- г) в пробирке с KClO ?

12. Имеются растворы Na_2SO_4 , KCl , KClO_4 , KClO и раствор индикатора лакмуса. Какую соль можно идентифицировать:

- а) все Cl -содержащие соли;
- б) только Na_2SO_4 ;
- в) все соли;
- г) только KClO ?

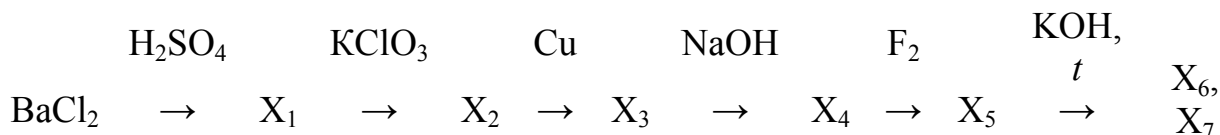
13. Вычислите концентрацию (моль/л) H^+ -ионов в растворе хлороводородной кислоты, если pH раствора равняется 5:

- а) $1 \cdot 10^{-5}$; б) 5; в) $1 \cdot 10^{-9}$; г) 0,5.

14. В реакции $\text{KMnO}_4 + \text{SnCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \dots$ коэффициент при кислоте:

- а) 4; б) 6; в) 10; г) 16.

15. В цепочке превращений



конечными продуктами X_6 , X_7 являются:

- а) KCl , KClO ;
- б) KClO , KClO_3 ;
- в) KCl , KClO_4 ;
- г) KClO_3 , KCl .

VI группа периодической системы

1. Какое вещество необходимо включить в схему ионообменной реакции $\text{Na}_2\text{S} + \dots \rightarrow \dots$, чтобы она могла считаться практически необратимой:

- а) K_2SO_4 ; б) KOH ; в) HCl ; г) H_2O ?

2. Какие вещества вступили в реакцию, если в результате образовались сера и вода:

- а) $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow$ в) $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_3 \rightarrow$
б) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 \rightarrow$ г) $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

3. Продуктами реакции $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ являются:

- а) $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HCl}$ в) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
б) $\text{H}_2\text{S} + \text{HClO}_4$ г) $\text{S} + \text{HClO}_3$

4. Какая соль обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия, но не образует черного осадка с ионами свинца:

- а) Na_2SO_3 ; в) NaHSO_4 ;
б) Na_2S ; г) Na_2SO_4 ?

5. К содержимому пробирки прибавили раствор соляной кислоты. При этом раствор помутнел и приобрел резкий запах. Какое соединение серы находилось в пробирке:

- а) Na_2SO_4 ; в) Na_2S ;
б) Na_2SO_3 ; г) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?

6. Качественный состав H_2SO_4 можно установить используя:

- а) $\text{NaOH}_{(\text{p-p})}$ и Zn ;
б) $\text{AgNO}_{3(\text{p-p})}$ и Zn ;
в) $\text{BaCl}_{2(\text{p-p})}$ и фенолфталеин;
г) $\text{BaCl}_{2(\text{p-p})}$ и лакмус.

7. В каком случае реакция невозможна:

- а) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} + \text{Cu} \rightarrow$ в) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} + \text{Zn} \rightarrow$
б) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})} + \text{Mg} \rightarrow$ г) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})} + \text{Ag} \rightarrow ?$

8. Какие вещества участвовали в реакции, если образовались соль и газообразный водород:



9. Определите исходные вещества по продуктам реакции



10. Какие соединения серы (Na_2S , Na_2SO_4 , Na_2SO_3) не будут обесцвечивать подкисленный раствор перманганата калия:

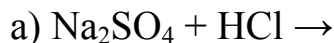
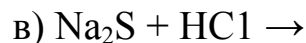
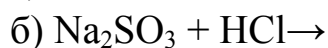
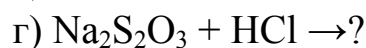
а) только Na_2SO_4 ;

б) обесцвечивать будут все;

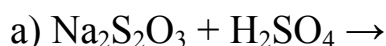
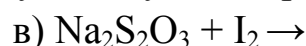
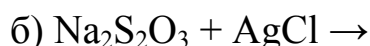
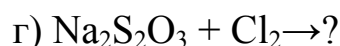
в) Na_2SO_3 и Na_2SO_4 ;

г) Na_2S и Na_2SO_3 ?

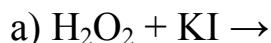
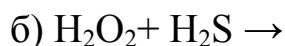
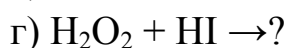
11. Какие вещества вступили в реакцию, если в реакции образовались $\text{NaCl} + \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$:



12. В какой схеме одним из продуктов будет тетрагидрат натрия:



13. В какой из реакций с участием перекиси водорода одним из продуктов реакции будет газообразный кислород?



14. В реакции $\text{KI}_{(\text{тв.})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow \dots$ коэффициент при окислителе:

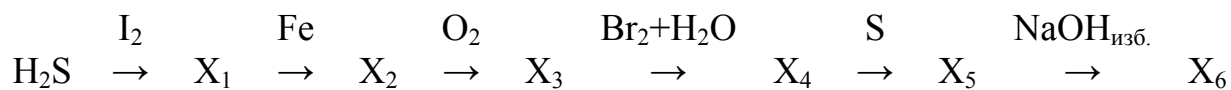
а) 1;

б) 3;

в) 4;

г) 5.

15. В цепочке



неизвестное вещество X_6 – это:

- а) Na_2SO_3 ; б) Na_2S ; в) NaHSO_3 ; г) Na_2SO_4 .

V группа периодической системы

1. Укажите свойство, не характерное для аммиака:

- а) хорошая растворимость в воде;
б) обладает окислительно-восстановительной двойственностью;
в) взаимодействует с кислотами;
г) легче воздуха.

2. К содержимому пробирки прибавили щелочь и нагрели. Влажная лакмусовая бумажка, помещенная над отверстием пробирки, изменила окраску. Какое вещество находилось в пробирке:

- а) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$;
б) NaNO_2 ;
в) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$;
г) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$?

3. Какой из нитратов не образует при термическом разложении ни одного твердого продукта:

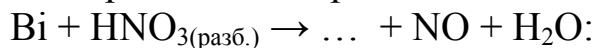
- а) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$;
б) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$;
в) $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$;
г) NaNO_3 ?

4. С каким утверждением относительно свойств оксида азота (I) Вы не согласны:

- а) его называют «веселящий газ»;
б) бесцветный;
в) является ангидридом азотистой кислоты;
г) тяжелее воздуха?

5. Какое свойство не характерно для оксида азота (II):
- кислотный оксид;
 - практически не растворим в воде;
 - продукт взаимодействия $\text{Cu} + \text{HNO}_3_{(\text{p-p})}$;
 - бесцветный газ?
6. Какой оксид азота реагировал со щелочью в реакции
 $\dots + \text{KOH} \rightarrow \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$:
- N_2O_3 ;
 - N_2O ;
 - NO_2 ;
 - N_2O_5 ?
7. Какие вещества образуются в реакции $\text{NO}_{2(\text{r})} + \text{KOH} \rightarrow \dots$:
- $\text{NH}_4\text{NO}_2 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{KNO}_3 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$?
8. С помощью какой реакции обычно получают в лаборатории оксид азота (IV):
- $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow$
 - $\text{Cu} + \text{HNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow$
 - $\text{HNO}_3 + (t^\circ) \rightarrow$
 - $\text{Cu} + \text{HNO}_{3(\text{разб.})} \rightarrow ?$
9. Какие вещества образуются в реакции $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$:
- $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Na}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O}$?
10. В какой из реакций можно ожидать восстановление азотной кислоты до соли аммония:
- $\text{Cu} + \text{HNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow$
 - $\text{Cu} + \text{HNO}_{3(\text{разб.})} \rightarrow$
 - $\text{Zn} + \text{HNO}_{3(\text{разб.})} \rightarrow$
 - $\text{Zn} + \text{HNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow ?$
11. Какое вещество образовалось в реакции
 $\text{As} + \text{HNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow \dots + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{As}(\text{NO}_3)_3$;
 - H_3AsO_4 ;
 - $\text{As}(\text{NO}_3)_5$;
 - AsH_3 ?

12. Какое вещество образовалось в реакции



- а) Bi_2O_3 ; б) HBiO_3 ; в) Bi_2O_3 ; г) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$?

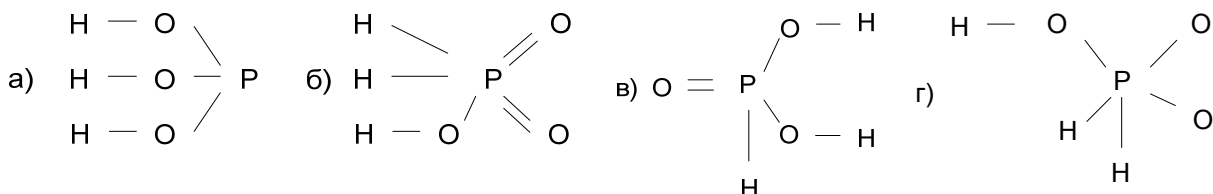
13. Фосфор является окислителем, реагируя:

- а) с хлором;
б) с магнием;
в) с бертолетовой солью (KClO_3);
г) с азотной кислотой.

14. Фосфин можно получить при взаимодействии:

- а) фосфата кальция с серной кислотой;
б) оксида фосфора (V) с водой;
в) фосфида кальция с соляной кислотой;
г) кальция с фосфорной кислотой.

15. Какую структурную формулу можно придать фосфористой кислоте, учитывая ее двухосновность?



16. Раствор, содержащий смесь солей SbCl_3 и BiCl_3 обработали избытком щелочи, а затем профильтровали. Где будут находиться соединения сурьмы и висмута:

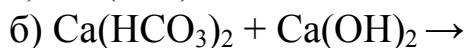
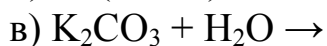
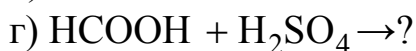
- а) висмут – на фильтре, сурьма – в фильтрате;
б) оба – на фильтре;
в) сурьма – на фильтре, висмут – в фильтрате;
г) оба – в фильтрате?

IV группа периодической системы

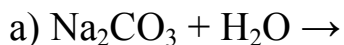
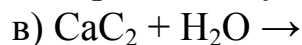
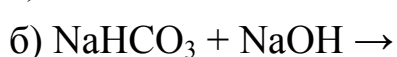
1. Качественную реакцию на углекислый газ проводят с использованием:

- а) сероводородной воды;
б) хлорной воды;
в) бромной воды;
г) известковой воды.

2. В какой схеме одним из продуктов реакции будет CO_2 :



3. В какой схеме одним из продуктов реакции будет CO_2 :



4. 0,53 г карбоната натрия содержатся в 100 мл водного раствора. Вычислите молярную концентрацию эквивалента этого раствора. $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г/моль}$:

а) 0,05;

б) 0,01;

в) $5 \cdot 10^{-5}$;

г) 0,1.

5. Какая формула может быть применена для вычисления константы гидролиза гидрокарбоната натрия NaHCO_3 :

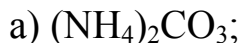
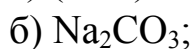
а) $K_b / K_2(\text{H}_2\text{CO}_3)$;

в) $K_b / [\text{OH}^-]$;

б) $K_b / K_2(\text{HCO}_3^-)$;

г) $K_b / [\text{H}^+]$?

6. В каком из нижеприведенных растворов индикатор метилоранж приобретет розовую окраску:



7. Качественную реакцию на силикат-ион проводят, ... раствор. При этом образуется студневидный осадок. Вставьте пропущенное слово:

а) подкисляя;

в) охлаждая;

б) нагревая;

г) подщелачивая?

8. Сравните реакцию среды в растворах силиката и карбоната натрия при одинаковых концентрациях и температуре:

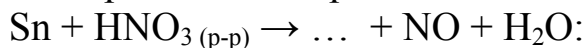
а) оба раствора одинаково щелочные;

б) карбонат более щелочной, чем силикат;

в) силикат более щелочной, чем карбонат;

г) оба раствора одинаково кислые.

9. Какое вещество образовалось в реакции



- a) H_2SnO_3 ; б) $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$;
в) $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$; г) H_4SnO_4 ?

10. Какое соединение олова участвовало в реакции



- a) Sn(OH)_2 ; б) SnO_2 ;
в) Sn(OH)_4 ; г) $\text{Sn(NO}_3)_4$?

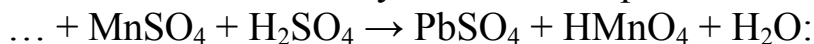
11. Какое соединение олова проявляет восстановительные свойства:

- a) $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$; в) SnCl_4 ;
б) SnCl_2 ; г) SnO_2 ?

12. Какая ионная полуреакция отвечает окислению Pb^{2+} до PbO_2 в щелочной среде:

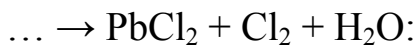
- а) $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{4+} + 2e$
 б) $\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$
 в) $\text{Pb}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e$
 г) $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{+4}\text{O}_2 + 2e?$

13. Какое соединение свинца участвовало в реакции



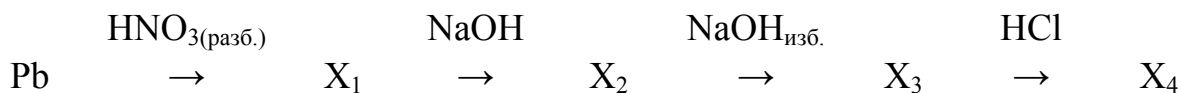
- a) PbO₂; в) Pb(OH)₂;
б) PbO; г) Pb?

14. Установите исходные вещества в схеме реакции



- a) $\text{PbCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ б) $\text{PbO}_2 + \text{HCl}$
 в) $\text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ г) $\text{PbO} + \text{HCl}$

15. В цепочке превращений



конечным продуктом X_4 является:

- а) Na_2PbO_3 ; в) $\text{Na}_2[\text{PbCl}_4]$;
б) $\text{Pb}(\text{OH})_2$; г) Na_2PbO_2 .

III группа периодической системы

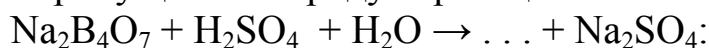
1. Могут ли соединения трехвалентного бора (BF_3 , BCl_3) образовывать донорно-акцепторные связи с другими соединениями:

- а) не могут, так как это валентно-насыщенные соединения;
- б) могут, являясь донорами электронных пар;
- в) могут, являясь акцепторами электронных пар;
- г) не могут, так как у них отсутствуют неподеленные пары и вакантные орбитали?

2. Соединения бора окрашивают пламя в ... цвет:

- а) желтый;
- б) фиолетовый;
- в) зеленый;
- г) кирпично-красный.

3. Допишите пропущенный продукт реакции



- а) B_2H_6 ;
- б) $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$;
- в) HBO_2 ;
- г) H_3BO_3 .

4. При взаимодействии тетрабората натрия с водным раствором сильных кислот образуется:

- а) $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$;
- б) H_3BO_3 ;
- в) HBO_2 ;
- г) B_2O_3 .

5. В каком объеме воды ($\rho = 1$ г/мл) необходимо растворить 0,5 г AlCl_3 , чтобы получить раствор с массовой долей 10 %:

- а) 5 мл;
- б) 4,5 мл;
- в) 45 мл;
- г) 50 мл?

6. Раствор, содержащий смесь солей сульфатов алюминия и хрома (III), обработали избытком щелочи, а затем профильтровали. Где будут находиться соединения алюминия и хрома:

- а) оба – на фильтре;
- б) алюминий – на фильтре, хром – в фильтрате;
- в) оба – в фильтрате;
- г) хром – на фильтре, алюминий – в фильтрате?

7. Раствор, содержащий смесь солей MgCl_2 и AlCl_3 , обработали избытком щелочи, а затем профильтровали. Где находятся соединения магния и алюминия:

- а) оба – на фильтре;
- б) магний – на фильтре, алюминий – в фильтрате;
- в) оба – в фильтрате;
- г) алюминий – на фильтре, магний – в фильтрате?

8. К раствору сульфата алюминия добавили по каплям раствор некоторого вещества до избытка. При этом в пробирке сначала образовался амфотерный осадок, который затем растворился. Какое вещество прибавили к соли алюминия:

- а) NaOH; б) Na₃PO₄; в) NH₄OH; г) HNO₃?

9. Какие вещества образуются в реакции



- а) AlOH₂SO₄ + NaHCO₃
б) Al(OH)₃ + CO₂ + Na₂SO₄
в) [Al(OH)₃]₂SO₄ + H₂CO₃
г) Al₂(CO₃)₃ + Na₂SO₄?

Занятие 15

Свойства d -элементов периодической системы

Общие сведения

В Периодической системе элементов Д. И. Менделеева в настоящее время насчитывается 33 d -элемента: в четвертом, пятом и шестом периодах находится по 10 d -элементов. Располагаются они между s - и p -элементами.

Характерной особенностью d -элементов является то, что в их атомах заполняются орбитали не внешнего слоя (как у s - и p -элементов), а предвнешнего. У d -элементов валентными являются энергетически близкие девять орбиталей: одна ns -орбиталь, три np -орбитали и пять $(n - 1)$ d -орбиталей.

На внешнем уровне атомы d -элементов имеют, как правило, по два электрона s^2 . Однако у девяти d -элементов (Nb, Rh, Cr, Mo, Ru, Pt, Cu, Ag и Au) в результате «провала» одного электрона на внешнем уровне остается по одному электрону s^1 . В атоме палладия имеет место «двойной провал», а внешний уровень его не содержит электронов.

Подобное строение электронных оболочек атомов d -элементов определяет ряд их общих свойств. Все d -элементы – металлы. Но металлические свойства у них выражены меньше, чем у s -элементов. В каждом большом периоде d -элементы образуют семейства из 10 d -элементов, состоящие из двух подсемейств ($s^2d^1 - s^2d^5$ и $s^2d^6 - s^2d^{10}$).

Все d -элементы, за исключением Zn, Cd, Sc, Y, Ag, проявляют переменную степень окисления. Почти для всех d -элементов, в частности, возможна степень окисления +2 и +3.

С химической точки зрения для d -элементов характерны три основные черты: склонность к проявлению окислительно-восстановительных свойств; кислотно-основные свойства и амфотерность; высокая способность к комплексообразованию.

Цепочки превращений

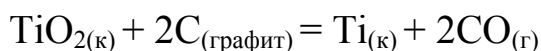
Запишите уравнение реакций для следующих превращений. Номер задания студент получает от преподавателя.

1. $\text{FeCl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$
2. $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

3. $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{FeCl}_3$
4. $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$
5. $\text{FeCl}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$
6. $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{FeO}$
7. $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuS} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{CuCl}_2$
8. $\text{ZnS} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2$
9. $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnS} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{ZnSO}_4$
10. $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Cu}$
11. $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnCl}_2$
12. $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
13. $\text{NaCl} \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}$.
14. $\text{CdO} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{CdS} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3$
15. $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Hg} \rightarrow \text{NO}_2$
16. $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$
17. $\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$
18. $\text{CoSO}_4 \rightarrow \text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{K}_3[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] \rightarrow \text{CoCl}_3$
19. $\text{Ag} \rightarrow \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{O}_2$
20. $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaCrO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4$

Задачи

1. Пользуясь справочными данными, установите, возможно ли при температурах 298 и 2500 К восстановление диоксида титана до свободного металла по схемам:



Зависимостью ΔH^0 и ΔS^0 от температуры пренебречь.

2. Почему все *d*-элементы обладают металлическими свойствами?
3. Растворимость хлорида кадмия при 20 °С равна 11,4 г в 100 г воды. Вычислите массовую долю и молярную CdCl_2 в насыщенном растворе.
4. В 500 мл воды при 18 °С растворяется 0,0166 г Ag_2CrO_4 . Чему равно произведение растворимости этой соли?
5. В какой массе воды нужно растворить 25 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, чтобы получилось 8 %-й (по массе) раствор CuSO_4 ?
6. На чем основано применение соединений цинка и ртути как препаратов наружного действия? Объясните лечебное действие на основе химических свойств этих соединений.

7. Пользуясь таблицей стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (прил., табл. П5), найти при 25 °С константу равновесия реакции $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{Hg} + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$.

8. На восстановление 0,05 л 0,2 н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии соляной разбавленной кислоты затрачено 0,2 л раствора хлорида олова (II). Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора SnCl_2 .

9. Почему увеличивается энергия ионизации от Cr к W?

10. Рассчитайте молярную массу эквивалента KMnO_4 в следующей реакции:

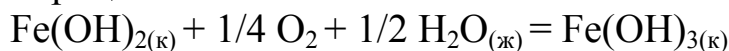
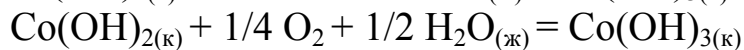
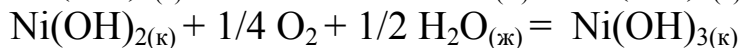


Какая масса H_3PO_4 образуется, если в реакции участвует 17 г фосфина?

11. Какая масса оксида молибдена (VI) с массовой долей примесей 4 % и какая масса кремния необходимы для получения 1 кг молибдена?

12. К раствору, содержащему 0,2335 г комплексной соли $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, добавили раствор AgNO_3 . Масса осажженного AgCl составила 0,1435. Определите координационную формулу соли.

13. Укажите степени окисления, характерные для Fe, Co, Ni, если ΔG процессов:



соответственно равны: -92,3; -23,6; +22,8 кДж/моль.

14. Какой объем (н.у.) газа можно собрать при обработке 44,58 г гидрида лантана (III) избытком воды?

15. Рассчитайте число атомов в 5 см³ твердого актиния при комнатной температуре.

16. Сколько оксида хрома (III) и азота (в объемных единицах) образуется при разложении дихромата аммония массой 27 г, содержащего массовую долю примесей 7,41 %?

17. Выделите формулу вещества, содержащего натрий (массовая доля 17,56 %), хром (39,7 %), кислород (42,74 %).

18. Кристаллогидрат хлорида хрома массой 5,33 г теряет при полном обезвоживании воды массой 2,16 г. Установите формулу данного кристаллогидрата.

19. Сколько граммов KMnO_4 потребуется для окисления Na_2SO_3 массой 12,6 г в щелочной и кислых средах?

Тесты

1. Какое свойство характерно для элементов подгруппы марганца:
 - а) в подгруппе имеются как металлы, так и неметаллы;
 - б) высшая положительная степень окисления +7;
 - в) как и галогены, имеют отрицательную степень окисления –1;
 - г) простые вещества являются окислителями.
2. В чем различие элементов подгруппы марганца и галогенов:
 - а) в свойствах простых веществ;
 - б) в числе валентных электронов;
 - в) в высшей положительной степени окисления;
 - г) в формулах высших оксидов?
3. Какое свойство не характерно для элементов подгруппы хрома:
 - а) высшая степень окисления +6;
 - б) валентные электроны $(n-1)d^5ns^1$;
 - в) оксиды обладают основными свойствами;
 - г) водородных соединений не образуют?
4. С каким утверждением относительно элементов подгруппы меди Вы не согласны:
 - а) это металлы;
 - б) отрицательных степеней окисления не имеют;
 - в) летучих соединений с водородом не образуют;
 - г) в ряду напряжения стоят до водорода?
5. С каким утверждением относительно элементов подгруппы цинка Вы не согласны:
 - а) оксиды этих элементов обладают основными свойствами;
 - б) высшая степень окисления +2;
 - в) отрицательных степеней не образуют;
 - г) простые вещества являются восстановителями?
6. В каком ряду оксидов и ионов железа наблюдается возрастание (усиление) кислотных свойств:
 - а) $\text{FeO} - \text{FeO}_4^{2-} - \text{FeO}_3^{3-} - \text{FeO}_2^-$;
 - б) $\text{FeO}_4^{2-} - \text{FeO}_3^{3-} - \text{FeO}_2^- - \text{FeO}$;
 - в) $\text{FeO} - \text{FeO}_2^- - \text{FeO}_3^{3-} - \text{FeO}_4^{2-}$;
 - г) $\text{FeO}_4^{2-} - \text{FeO} - \text{FeO}^{2-} - \text{FeO}_3^{3-}$?

7. Какая реакция не приводит к растворению осадка:

- а) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{HNO}_{3(\text{конц.})}$;
- б) $\text{Ag}_2\text{O} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{конц.})}$;
- в) $\text{Ag}_2\text{O} + \text{NaOH}_{(\text{конц.})}$;
- г) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}_{(\text{конц.})}$?

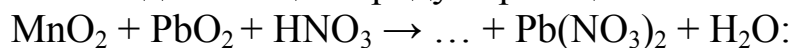
8. Раствор, содержащий смесь солей ZnCl_2 и CdCl_2 , обработали избытком щелочи, а затем профильтровали. Где будут находиться соединения цинка и кадмия:

- а) кадмий – на фильтре, цинк – в фильтрате;
- б) оба – в фильтрате;
- в) цинк – на фильтре, кадмий – в фильтрате;
- г) оба – на фильтре?

9. В какой из приведенных реакций окраска раствора изменилась с розовой на зеленую:

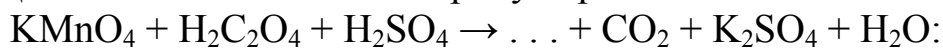
- а) $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- б) $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- в) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$
- г) $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow ?$

10. Допишите недостающий продукт реакции



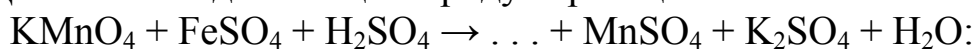
- а) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$;
- б) HMnO_4 ;
- в) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_4$;
- г) Mn_2O_3 .

11. Допишите недостающий продукт реакции



- а) MnSO_4 ;
- б) MnO_2 ;
- в) K_2MnO_4 ;
- г) $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

12. Допишите недостающий продукт реакции



- а) FeO ;
- б) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$;
- в) $\text{Fe}(\text{OH})_2$;
- г) Fe_2O_3 .

13. В какой схеме одним из продуктов реакции будет MnO_2 :

- а) $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH}$
- б) $\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- в) $\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- г) $\text{MnSO}_4 + \text{NaBiO}_3 + \text{HNO}_3$?

14. Какие галогенид-ионы можно окислить перманганатом калия в нейтральной среде ($E^0 \text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2 = 0,60 \text{ В}$) до свободных галогенов, если потенциалы соответствующих пар равны:

	$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$	$\text{Br}_2/2\text{Br}^-$	$\text{I}_2/2\text{I}^-$
$E^0, \text{В}$	1,36	1,06	0,54

- а) все, кроме хлорид-иона;
- б) только йодид-ион;
- в) все, кроме йодид-иона;
- г) ни один из галогенов?

15. Напишите уравнение реакции $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})} \rightarrow \dots$
Сумма коэффициентов при окислителе и восстановителе, равна:

- а) 2;
- б) 7;
- в) 5;
- г) 10.

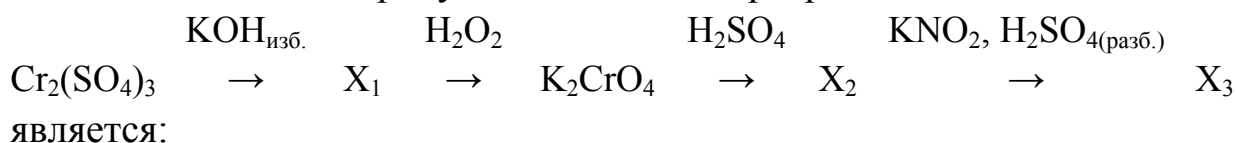
16. Какие газы H_2S , CO_2 , Cl_2 , SO_2 будут поглощаться (взаимодействовать) при пропускании их через подкисленный раствор дихромата калия:

- а) все указанные газы;
- б) H_2S , SO_2 ;
- в) только H_2S ;
- г) все, кроме Cl_2 ?

17. Допишите недостающий продукт реакции
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$:

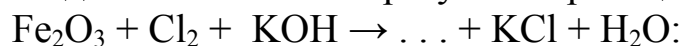
- а) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$;
- б) K_2CrO_4 ;
- в) CrO_3 ;
- г) Cr_2O_3 .

18. Конечным продуктом в цепочке превращений



- а) $\text{Cr}(\text{NO}_2)_3$;
- б) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$;
- в) $\text{Cr}(\text{NO}_2)_2$;
- г) K_2CrO_4 .

19. Какое соединение железа образуется в реакции



- а) FeCl_3 ; б) KFeO_2 ; в) FeCl_2 ; г) K_2FeO_4 ?

20. Какой из гидроксидов: $\text{Fe}(\text{OH})_2$; $\text{CO}(\text{OH})_2$; $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – можно окислить кислородом:

	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-$	$\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{CO}(\text{OH})_3/\text{CO}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$
$E^0, \text{В}$	0,401	-0,53	0,17	0,49

- а) все гидроксиды; в) $\text{CO}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$;
б) только $\text{Fe}(\text{OH})_2$; г) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{CO}(\text{OH})_2$?

21. В цепочке превращений



хлорид железа (II) – это вещества:

- а) А, Б; б) А, В; в) Б, В; г) В, Г.

22. Какой реактив применяется для проведения качественной реакции на ион Fe^{2+} :

- а) Na_2S ; в) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
б) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; г) KCNS ?

23. Какой реактив применяется для проведения качественной реакции на соединения Fe^{3+} :

- а) NaOH ; в) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
б) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; г) Na_2S ?

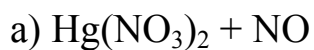
24. Какой реактив применяется для проведения качественной реакции на соединения Fe^{3+} :

- а) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; в) NaOH ;
б) KCNS ; г) $(\text{NH})_2\text{S}$?

25. Продуктами взаимодействия $\text{CuSO}_4 + \text{KI}$ являются:

- а) $\text{CuI}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$; в) $\text{Cu}_2\text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$;
б) $\text{CuI} + \text{K}_2\text{SO}_4$; г) $\text{CuI} + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$.

26. При действии разбавленной HNO_3 на избыток ртути образуются:



27. Сколько миллилитров 0,1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ пойдет на титрование свободного йода, выделившегося при взаимодействии 0,1 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с йодидом калия:

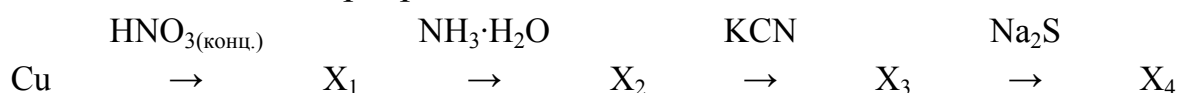
а) 6,2;

б) 8;

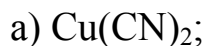
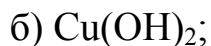
в) 12,4;

г) 4?

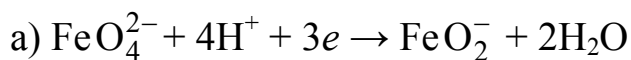
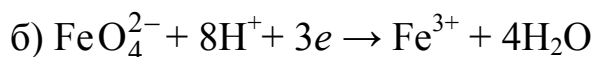
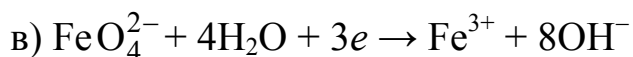
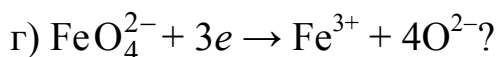
28. В цепочке превращений



конечным продуктом является:



29. Какая ионная полуреакция отвечает восстановлению в кислой среде FeO_4^{2-} иона:



Список литературы

1. Общая химия. Биофизическая химия биогенных элементов / Ю. А. Ершов [и др.]. – М. : Высш. шк., 2002.
2. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 2002.
3. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. – М. : Интеграл-пресс, 2002.
4. Ахметов, Н. С. Неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М. : Высш. шк., 1995.
5. Гольбрайх, Э. Е. Сборник задач и упражнений по химии / Э. Е. Гольбрайх. – М. : АСТ, 2004.
6. Зеленин, К. Н. Химия / К. Н. Зеленин. – СПб. : Элби-СПб., 1997.
7. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономорева. – Л. : Химия, 1983.
8. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии : учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Рабиновича и Х. М. Рубиной. – Л. : Химия, 1986.
9. Литвинова, Т. Н. Задачи по общей химии с медико-биологической направленностью / Т. Н. Литвинова. – Ростов н/Д : Феникс, 2001.

Приложение

$\Delta_f H_{298}^0$ – стандартная теплота образования вещества, кДж/моль;
 $\Delta_f G_{298}^0$ – стандартное изменение энергии Гиббса при образовании сложного вещества из простых веществ, кДж/моль; S_{298}^0 – стандартная энтропия вещества, Дж/(моль·К); к – кристаллическое состояние; ж – жидкое состояние; г – газообразное состояние; аq – вещество (ион) в водном растворе.

Таблица III

Термодинамические свойства некоторых веществ, применяемых в медицине

Вещество или ион	Состояние	$\Delta_f H_{298}^0$	$\Delta_f G_{298}^0$	S_{298}^0
AgCl	к	–127	–109,7	96,1
AgNO ₃	к	–123	–32,2	141
Ag ₂ O	к	–30,6	–10,8	122
Al	к	0	0	28,3
Al ³⁺	aq	–525	–481	–313
Al ₂ O ₃	корунд	–1670	–1576	51
Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	к	–2568	–2292	140
B ₂ O ₃	к	–1264	–1184	54
H ₃ BO ₃	к	–1086	–963	89,6
H ₃ BO ₃	aq	–1068	–963	160
Ba ²⁺	aq	–538	–561	12,6
BaCl ₂	к	–860	–811	126
BaCl ₂ ·2H ₂ O	к	–1462	–1296	203
BaSO ₄	к	–1465	–1353	132
Br ₂	ж	0	0	152
Br ₂	г	30,7	3,1	245
C	графит	0	0	5,7
C	алмаз	1,9	2,9	2,4
CO	г	–111	–137	198
CO ₂	г	–393,5	–394,4	214
CO ₂	aq	–413	–386	121
H ₂ CO ₃	aq	–700	–623	187
HCO ₃ [–]	aq	–691	–587	95

Вещество или ион	Состояние	$\Delta_f H_{298}^0$	$\Delta_f G_{298}^0$	S_{298}^0
CO_3^{2-}	aq	-676	-528	-53
Ca^{2+}	aq	-543	-553	-55
CaO	к	-636	-603	40
Ca(OH)_2	к	-987	-897	76
CaSO_4	к	-1432	-1320	107
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	к	-1762	-1565	194
CaCl_2	к	-795	-750	114
CaCl_2	aq	-878	-815	55
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	к	-2607		
CaCO_3	к	-1207	-1129	93
Cl_2	г	0	0	223
Cl_2O	г	76	94	266
HCl	г	-92,3	-95,3	186,7
HCl	aq	-167	-131	55
CrO_4^{2-}	aq	-863	-706	38,5
CrO_7^{2-}	aq	-1461	-1257	214
Cu^{2+}	aq	64,4	65	99
CuCl	к	-136	-118	84,5
CuCl_2	к	-206		
CuSO_4	к	-770	-662	113
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	к	-2278	-1880	305
F^-	aq	-329	-276	-9,6
HF	г	-269	-271	174
Fe	к	0	0	27,2
Fe^{2+}	aq	-88	-85	-113
Fe^{3+}	aq	-48	-11	-293
Fe(OH)_3	к	-824		
FeCO_3	к	-753	-680	96
FeCl_3	к	-405		
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	к	-2226		
FeSO_4	к	-923	-820	108
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	к	-3007		
H_2	г	0	0	131
H^+	aq	0	0	0

Вещество или ион	Состояние	$\Delta_f H_{298}^0$	$\Delta_f G_{298}^0$	S_{298}^0
OH^-	aq	-230	-157	-10,5
H_2O	ж	-286	-237	70
H_2O	г	-242	-229	189
H_2O_2	ж	-188	-118	
H_2O_2	aq	-191		
Hg	ж	0	0	77
Hg	г	61	32	175
Hg^{2+}	aq		-165	
HgCl_2	к	-230	-177	
Hg_2Cl_2	к	-265	-211	196
HgO	к	-90	-58,4	73
K^+	aq	-251	-282	103
KOH	aq	-477	-441	92
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	к	-6057	-5137	687
KBr	к	-392	-379	96
KBr	aq	-372	-385	183
KCl	к	-436	-408	83
KCl	г	-216	-235	239,5
KCl	aq	-419	-413	158
KClO_3	к	-391	-290	143
KI	к	-328	-322	104
KI	aq	-307	-334	212
KNO_3	к	-493	-393	133
KNO_3	aq	-458	-393	291
KMnO_4	к	-813	-714	172
K_2SO_4	к	-1438	-1320	176
Li^+	aq	-278	-294	14
LiOH	к	-487	-444	50
Li_2CO_3	к	-1215	-1130	90
Mg^{2+}	aq	-462	-456	-18
MgCO_3	к	-1113	-1029	66
MgCl_2	к	-642	-592	89,5
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	к	-2500	-1279	366
MgO	к	-602	-570	27
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	к	-925	-834	63

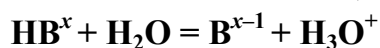
Вещество или ион	Состояние	$\Delta_f H_{298}^0$	$\Delta_f G_{298}^0$	S_{298}^0
MgSO ₄	к	–1278	–1174	91,6
MgSO ₄ ·7H ₂ O	к	–3384		
Mn ²⁺	aq	–219	–223	–84
MnSO ₄	к	–1064	–956	112
N ₂	г	0	0	191,5
NH ₃	г	–46,2	–16,6	192,5
NH ₃	aq	–80,8	–26,6	110
NH ₄ ⁺	aq	–133	–79,5	113
NH ₄ Cl	к	–315	–204	94,6
(NH ₄) ₂ SO ₄	к	–1179	–900	220
N ₂ O	г	81,5	103,6	220
NO	г	90,4	86,7	210,6
NO ₂	г	33,8	51,8	240,5
N ₂ O ₄	г	9,7	98,3	304,3
HNO ₂	aq	–119	–56	153
HNO ₃	ж	–173	–80	155
NO ₃ [–]	aq	–207	–114	146
Na	к	0	0	51
Na ⁺	aq	–240	–262	60
Na ₂ CO ₃	к	–1131	–1048	136
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	к	–4082	–3906	
NaHCO ₃	к	–948	–852	102
NaF	к	–569	–541	59
NaCl	к	–411	–384	72
NaNO ₂	к	–359		
NaNO ₃	к	–425	–366	116
NaOH	к	–427	–380	60
Na ₂ SO ₃	к	–1117	–1043	146
Na ₂ SO ₄	к	–1384	–1267	149
NaSO ₄ ·10H ₂ O	к	–4324	–3644	593
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	к	–2602		
O ₂	г	0	0	205
O ₃	г	142	163	238
P ₄	белый	0	0	44,4

Продолжение табл. III

Вещество или ион	Состояние	$\Delta_f H_{298}^0$	$\Delta_f G_{298}^0$	S_{298}^0
P ₄	красный	–18,4		
PCl ₃	г	–306	–286	312
PCl ₅	г	–399	–325	353
H ₂ PO ₄ [–]	aq	–1302	–1135	89
HPO ₄ ^{2–}	aq	–1299	–1094	–36
POO ₄ ^{3–}	aq	–1284	–1026	–218
P ₂ O ₇ ^{4–}	aq	–2276		
Pb ²⁺	aq	1,6	–24,3	21,3
PbO	к	–218	–188	69
PbO ₂	к	–277	–219	77
Pb(CH ₃ COO) ₂	к	–964		
Pb(CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O	к	–1854		
S	ромбич.	0	0	32
S	монокл.	0,3	0,1	32,6
SO ₂	г	–297	–300	249
SO ₃	г	–395	–370	256
H ₂ S	г	–20	–33	206
H ₂ SO ₄	aq	–907	–742	17
HSO ₄ [–]	aq	–886	–753	127
SO ₄ ^{2–}	aq	–907	–742	17,2
SiO ₂	кварц	–859	–805	42
Zn ²⁺	aq	–152	–147	–106
ZnO	к	–348	–318	44
ZnO ₂	к	–416	–369	108
ZnSO ₄	к	–979	–872	125
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	к	–3076	–2560	387
Органические вещества				
CH ₄	г	–85	–51	186
C ₂ H ₂	г	227	209	201
C ₂ H ₄	г	52	68	219
C ₂ H ₆	г	–107	–33	229
C ₆ H ₆	ж	49	125	173
CH ₃ Cl	г	–82	–59	234

Вещество или ион	Состояние	$\Delta_f H_{298}^0$	$\Delta_f G_{298}^0$	S_{298}^0
CH ₂ Cl ₂	г	–88	–59	271
CHCl ₃	г	–100	–67	296
CCl ₄	г	–107	–64	309
CH ₃ Br	г	–35,6	–26	246
CH ₂ Br ₂	г	–4,2	–5,9	294
CHBr ₃	г	25	16	331
CBr ₄	г	50	36	358
CH ₃ OH	ж	–239	–166	127
C ₂ H ₅ OH	ж	–278	–175	161
глицерин	ж	–671	–479	205
формальдегид	г	–116	–110	219
ацетальдегид	г	–166	–134	265
ацетон	ж	–247	–154	199
HCOOH	ж	–410	–346	129
HCOO [–]	aq	–410	–335	92
CH ₃ COOH	ж	–487	–392	160
CH ₃ COO [–]	aq	489	–404	205
C ₃ H ₇ COOH	ж	–535	–376	226
C ₃ H ₇ COO [–]	к	–536	–372	202
глюкозо-1- фосфорная кислота	aq		–1789,5	
нитробензол	ж	16	146	224
анилин	ж	31	149	191
глицин	к	–537	–378	103,5
глицин	aq	–523	–380	158,6
цистеин	к	–532,6	–342,7	169,9
L-лейцин	aq	–643,4	–352,3	207,5
D,L-лейциглицин	aq		–464	
глицилглицин	aq	–734,3	492,1	231,4
пируват-ион	aq	–596,2	–472,4	171,5
L-молочная кислота	aq	–686	–539	222
сахароза	к	–2222	–1545	360
D-глюкоза	aq	–1263,8	–917,0	269,5
D-глюкоза	к	–1274,5	–910,6	212,1

Силовые показатели и константы ионизации кислот по реакции



Кислота	pK	K
$\text{Ag}^+ \cdot \text{aq}$	11,99	$1,02 \cdot 10^{-12}$
$\text{Al}^{3+} \cdot \text{aq}$	5,02	$9,55 \cdot 10^{-6}$
H_3BO_3	9,14	$7,24 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ba}^{2+} \cdot \text{aq}$	13,36	$4,36 \cdot 10^{-14}$
HBr	-9	10^9
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	6,37	$4,26 \cdot 10^{-7}$
HCO_3^-	10,33	$4,68 \cdot 10^{-11}$
HCOOH	3,75	$1,79 \cdot 10^{-4}$
CH_3COOH	4,76	$1,74 \cdot 10^{-5}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1,19	$6,46 \cdot 10^{-2}$
HC_2O_4^-	4,21	$6,16 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	4,87	$1,35 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	>15	$<10^{-15}$
$\text{CH}_2\text{OHCHONCOOH}$ (глицериновая)	3,52	$3,0 \cdot 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{CHONCOOH}$ (молочная)	3,83	$1,48 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_6$ (винная)	3,04	$9,12 \cdot 10^{-4}$
Аскорбиновая	4,04	$9,12 \cdot 10^{-5}$
Глюконовая	3,86	$1,38 \cdot 10^{-4}$
Бензойная	4,20	$6,31 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (фенол)	10,0	10^{-10}
HHb (гемоглобин)	8,20	$6,31 \cdot 10^{-9}$
HHb-O ₂ (оксигемоглобин)	6,95	$1,12 \cdot 10^{-7}$
$\text{Ca}^{2+} \cdot \text{aq}$	12,77	$1,70 \cdot 10^{-13}$
HCl	-7	10^7
HClO	7,55	$2,82 \cdot 10^{-8}$
HClO ₃	0	1
HClO ₄	-10	10^{10}
$\text{Co}^{2+} \cdot \text{aq}$	8,90	$1,26 \cdot 10^{-9}$
$\text{Cr}^{3+} \cdot \text{aq}$	3,95	$1,12 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1,64	$2,29 \cdot 10^{-2}$
$\text{Cu}^{2+} \cdot \text{aq}$	7,34	$4,57 \cdot 10^{-8}$
$\text{Fe}^{3+} \cdot \text{aq}$	2,17	$6,76 \cdot 10^{-3}$
$\text{Fe}^{2+} \cdot \text{aq}$	6,74	$1,82 \cdot 10^{-7}$

Окончание табл. П2

Кислота	pK	K
HF	3,18	$6,61 \cdot 10^{-4}$
HI	-10	10^{10}
$K^+ \cdot aq$	14,46	$3,47 \cdot 10^{-15}$
$Li^+ \cdot aq$	13,64	$2,29 \cdot 10^{-14}$
$Mg^{2+} \cdot aq$	11,42	$3,80 \cdot 10^{-12}$
$Mn^{2+} \cdot aq$	10,59	$2,57 \cdot 10^{-11}$
HMnO ₄	-3	10^3
NH ₄ ⁺	9,24	$5,75 \cdot 10^{-10}$
CH ₃ NH ₃ ⁺	10,66	$2,19 \cdot 10^{-11}$
HCN	9,0	10^{-9}
HNO ₂	3,29	$5,13 \cdot 10^{-4}$
HNO ₃	-1,32	21
H ₂ O	15,74	$1,82 \cdot 10^{-16}$
H ₃ O ⁺	-1,74	55
H ₂ O ₂	11,62	$2,40 \cdot 10^{-12}$
H ₃ PO ₄	2,14	$7,24 \cdot 10^{-3}$
H ₂ PO ₄ ⁻	7,21	$6,16 \cdot 10^{-8}$
HPO ₄ ⁻	12,34	$4,57 \cdot 10^{-13}$
Pb ²⁺ ·aq	6,15	$7,08 \cdot 10^{-7}$
H ₂ S	6,98	$1,05 \cdot 10^{-7}$
HS ⁻	13	10^{-13}
SO ₂ + H ₂ O	1,78	$1,66 \cdot 10^{-2}$
HSO ₃ ⁻	7,20	$6,31 \cdot 10^{-8}$
H ₂ SO ₄	-3	10^3
HSO ₄ ⁻	1,95	$1,12 \cdot 10^{-2}$
Sr ²⁺ ·aq	13,17	$6,76 \cdot 10^{-14}$
Zn ²⁺ ·aq	7,69	$2,04 \cdot 10^{-8}$

Таблица П3

**Константы растворимости некоторых малорастворимых солей
и гидроксидов (25 °C)**

Вещество	K_s	Вещество	K_s
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	FeC ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-7}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-15}$

Вещество	K_s	Вещество	K_s
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Fe(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-38}$
Ag ₂ CO ₃	$1,2 \cdot 10^{-12}$	FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	$3,5 \cdot 10^{-11}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1,0 \cdot 10^{-10}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	HgSO ₄	$6,8 \cdot 10^{-7}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Li ₂ CO ₃	$3,98 \cdot 10^{-3}$
AgNO ₂	$1,6 \cdot 10^{-4}$	LiF	$3,8 \cdot 10^{-3}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Li ₃ PO ₄	$3,2 \cdot 10^{-9}$
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	MgCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ SO ₃	$1,5 \cdot 10^{-14}$	MgC ₂ O ₄	$8,6 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$
Al(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-32}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-13}$
AlPO ₄	$5,7 \cdot 10^{-19}$	MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$
AuBr	$5,0 \cdot 10^{-17}$	Mn(OH) ₂	$4,5 \cdot 10^{-13}$
AuCl	$2,0 \cdot 10^{-13}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
AuI	$1,6 \cdot 10^{-23}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
BaF ₂	$1,1 \cdot 10^{-6}$	PbC ₂ O ₄	$4,8 \cdot 10^{-10}$
Ba(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-3}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	Pb(OH) ₂	$1,1 \cdot 10^{-20}$
BaSO ₃	$8,0 \cdot 10^{-7}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CaC ₄ H ₄ O ₆	$7,7 \cdot 10^{-7}$	SrC ₂ O ₄	$1,6 \cdot 10^{-7}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	Sr ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-31}$
Ca(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-6}$	SrSO ₃	$4,0 \cdot 10^{-8}$
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-3}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CaHPO ₄	$2,7 \cdot 10^{-7}$	TlBr	$3,9 \cdot 10^{-6}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	TlCl	$1,7 \cdot 10^{-4}$
CaSO ₃	$3,2 \cdot 10^{-7}$	TlI	$5,75 \cdot 10^{-8}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	Tl ₂ CO ₃	$4,0 \cdot 10^{-3}$
CdCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-12}$	Tl ₂ C ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-4}$

Окончание табл. ПЗ

Вещество	K_s	Вещество	K_s
CdC_2O_4	$1,5 \cdot 10^{-8}$	Tl_3PO_4	$6,7 \cdot 10^{-8}$
CdS	$1,0 \cdot 10^{-29}$	Tl_2S	$5,0 \cdot 10^{-21}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	Tl_2SO_3	$6,3 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$5,0 \cdot 10^{-20}$	Tl_2SO_4	$4,0 \cdot 10^{-3}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$7,1 \cdot 10^{-18}$
Cu_2S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Таблица П4

Значения электроотрицательностей элементов (по Полингу)

Li 1	Be 1,5	B 2				H 2,1							C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5											Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,5	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	La* 1,0 – 1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1	Th 1,3	Po 1,4	U 1,4	Np–Nb 1,4–1,3										

Таблица П5

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (25 °C)

Полуреакция	$\varphi^\circ, \text{В}$	Полуреакция	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{Ag}^+ + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Ag} \downarrow$	+0,80	$\text{Mn}^{3+} + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1,51
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Ag} \downarrow + 2\text{NH}_3$	+0,373	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-} + \bar{e} \Leftrightarrow [\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	–0,24
$\text{AgCl} + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Ag} \downarrow + \text{Cl}^-$	+0,283	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} \Leftrightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
$\text{Au}^+ + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Au} \downarrow$	+1,68	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51

Полуреакция	φ° , В	Полуреакция	φ° , В
$\text{Au}^{3+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Au}^+$	+1,41	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \Leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \Leftrightarrow \text{Au} \downarrow$	+1,50	$[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-} + \bar{e} \Leftrightarrow [\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,73
$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{Br}^-$	+1,09	$\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{NH}_4^+$	+0,26
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,34	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \bar{e} \Leftrightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\bar{e} \Leftrightarrow \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} \Leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
$\text{Co}^{3+} + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,95	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \bar{e} \Leftrightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	-0,86
$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Co} \downarrow$	-0,29	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \Leftrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Co}^{3+} + 3\bar{e} \Leftrightarrow \text{Co} \downarrow$	+0,46	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \Leftrightarrow \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \bar{e} \Leftrightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	+0,1	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$	+0,41	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} (\text{pH} = 7)$	+0,82
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \Leftrightarrow 4\text{OH}^-$	+0,40
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-} + \bar{e} \Leftrightarrow [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$	-1,28	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$\text{Cu}^+ + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Cu} \downarrow$	+0,53	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,08

Окончание табл. П15

Полуреакция	φ° , В	Полуреакция	φ° , В
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Cu} \downarrow$	+0,35	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Cu}^+$	+0,16	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \Leftrightarrow 3\text{OH}^-$	+0,88
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \bar{e} \Leftrightarrow \text{CuI}$	+0,86	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
$\text{F}_2 + 2\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{F}^-$	+2,77	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1,24
$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{S}$	+0,17
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \bar{e} \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36	$\text{S} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{S}^{2-}$	-0,48
$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{H}_2$	0,00	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17
$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{H}_2$ (pH = 7)	-0,414	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
$2\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0,91	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Sn} \downarrow$	-0,14
$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Hg} \downarrow$	+0,85	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{Hg}$	+0,80	$\text{Tl}^+ + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Tl} \downarrow$	-0,357
$\text{I}_2 + 2\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{I}^-$	+0,54	$\text{Tl}^{3+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Tl}^+$	+1,25
$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\bar{e} \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,14	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Zn} \downarrow$	-0,76
$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,99	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow \text{Zn} \downarrow + 4\text{NH}_3$	-1,04

Таблица П6

Свойства важнейших кислотно-основных индикаторов.

Двухцветные индикаторы

Индикатор	Переход окраски	Интервал pH
Метиловый оранжевый	Красная → оранжевая	3,1–4,0
Лакмоид	Красная → синяя	4,0–6,4
Метиловый красный	Красная → желтая	4,2–6,2
Бромтимоловый	Желтая → синяя	6,0–7,6

Таблица П7

Свойства важнейших кислотно-основных индикаторов.**Одноцветные индикаторы (серия Михаэлиса)**

Индикатор	Цвет (при верхней границе pH)	pK (293 K)	Интервал pH
α -динитрофенол	Желтый	4,05	2,8–4,5
γ -динитрофенол	Желтый	5,15	4,0–5,6
η -нитрофенол	Желтый	7,16	5,2–7,0
μ -нитрофенол	Желтый	8,31	6,7–8,4
Фенолфталеин	Малиновый	9,37	8,3–10,5
Ализариновый красный	Фиолетовый $\rightarrow$ желтый	11,16	10,0–12,0

Таблица П8

**Средняя удельная теплота полного окисления
основных компонентов пищевых продуктов**

Вещества	Q , кДж/г
белки	17
жиры	39
углеводы	17

Таблица П9

**Константы некоторых жидкостей,
применяемых в качестве растворителей**

Вещество	$t_{\text{зам}}, ^\circ\text{C}$	Криометрическая постоянная, $K \cdot \text{кг/моль}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Эбулиометрическая постоянная, $K \cdot \text{кг/моль}$
Вода	0,00	1,86	100,0	0,52
Бензол	5,45	5,07	80,2	2,57
Нитробензол	5,85	6,9	211,03	5,27
Циклогексан	6,2	20,2	81,5	2,75
Диоксан	12,34	4,72	100,8	3,2
Диэтиловый эфир	-177,0	1,79	34,6	2,02
Этенол	-114,0		78,0	1,15
Уксусная кислота	16,64	3,9	117,8	3,1
Камфора	178,4	39,8	204,0	6,09

**Формальные (мид-пойнт) потенциалы биологических
окислительно-восстановительных пар (25 °С, рН = 7)**

Окислительно- восстановительная пара	φ° , В	Окислительно- восстановительная пара	φ° , В
$O_2 + 4H^+/2H_2O$	+0,82	Метиленовый синий	+0,01
Цитохром a_3 Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,55	Оксалоацетат + + $2H^+$ /малат	-0,17
Гемоцианин Cu^{2+}/Cu^+	+0,54	Пируват + $2H^+$ /лактат	-0,19
$NO_3^- + 3H^+ / HNO_2 +$ + H_2O	+0,42	Ацетальдегид + + $2H^+$ /этанол	-0,20
Цитохром f Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,37	ФАД + $2H^+$ /ФАД – H_2	-0,22
Цитохром a Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,29	НАД $^+$ + H^+ /НАД – H	-0,32
Цитохром c Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,254	НАДФ $^+$ + H^+ /НАДФ – H	-0,324
Цитохром c_1 Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,21	$CO_2 + 2H^+/HCOO^-$	-0,42
Гемоглобин / метгемоглобин	+0,17	$2H^+/H_2$	-0,42
Миоглобин	+0,04	Ферредоксин	-0,43
Фумарат + $2H^+$ /сукцинат	+0,03	Ацетат + $CO_2 +$ + $2H^+$ /пируват	-0,70

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Занятие 1. Химический элемент. Вещество. Классы неорганических соединений.....	4
Занятие 2. Растворы. Виды концентраций растворов	9
Занятие 3. Основные закономерности протекания химических реакций. Энергетика и направление реакций. Химическое равновесие	17
Занятие 4. Коллигативные свойства растворов и свойства растворов неэлектролитов.....	31
Занятие 5. Растворы электролитов	37
Занятие 6. Гетерогенные равновесия. Произведение растворимости	46
Занятие 7. Кислотно-основные свойства химических соединений. Диссоциация воды. pH раствора	52
Занятие 8. Гидролиз солей	59
Занятие 9. Окислительно-восстановительные реакции	65
Занятие 10. Строение атома. Электронные формулы элементов. Положение элементов в периодической системе	73
Занятие 11. Химическая связь.....	80
Занятие 12. Комплексные соединения	85
Занятие 13. Свойства <i>s</i> -элементов периодической системы	90
Занятие 14. Свойства <i>p</i> -элементов периодической системы.....	94
Занятие 15. Свойства <i>d</i> -элементов периодической системы.....	109
Список литературы	117
Приложение	118

Учебное издание

Общая и неорганическая химия

Составители:

**Перелыгин Юрий Петрович,
Кольчугина Ирина Геннадьевна,
Семченко Татьяна Константиновна,
Кабанов Станислав Викторович**

Редактор *Е. П. Мухина*
Корректор *Ж. А. Лубенцова*
Компьютерная верстка *М. Б. Жучковой*

Подписано в печать 01.08.2016.
Формат 60×84¹/₁₆. Усл. печ. л. 7,79.
Доп. тираж 25. Заказ № 559.

Издательство ПГУ.
440026, Пенза, Красная, 40.
Тел./факс: (8412) 56-47-33; e-mail: iic@pnzgu.ru

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

ПЕНЗА 2016

