

МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ОБЩАЯ ХИМИЯ

*Программа, методические указания и контрольные задания по
общей химии*

ПЕНЗА 2013

Министерство общего и профессионального образования Россий-
ской Федерации
Пензенский государственный университет

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Программа, методические указания и контрольные задания по об-
щей химии

ПЕНЗА 2013

УДК 54I

О 28

Приведены рабочая программа курса «Общая химия» и варианты контрольных работ. Даны методические указания по выполнению типовых заданий.

Работа подготовлена на кафедре «Химия» и предназначена для студентов первого курса заочного факультета.

Табл. 4, библиогр. 7 назв.

Составители: Э.Г.Яковлева, Л.М.Фирюлина, Н.К.Евсеева, Ю.П.Перельгин, Г.Е. Ванина

Р е ц е н з е н т С.Н.Виноградов, д.т.н., профессор

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА

ХИМИЯ КАК РАЗДЕЛ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ. ЗНАЧЕНИЕ ХИМИИ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Введение. Химия как раздел естествознания. Значение химии для различных отраслей промышленности. Материя и вещество. Химический элемент. Простые и сложные вещества. Атом, молекула, моль.

Закон сохранения массы веществ и его связь с законом сохранения энергии. Закон постоянства состава. Закон эквивалентов. Закон кратных отношений.

1. Периодический закон Д.И. Менделеева и строение атомов. Периодический закон в свете учения о строении атомов и система химических элементов Д.И. Менделеева.

Корпускулярно-волновые свойства материальных частиц. Квантовые числа. Атомные орбитали. Электронные уровни и подуровни. Электронное строение атомов. Принцип минимума энергии. Принцип Паули. Правило Гунда. Электронное строение атомов элементов в связи с их положением в периодической системе: s-, p-, d-, f- элементы. Структура периодической системы (периоды, группы, подгруппы). Основные атомные характеристики элементов (атомный радиус, энергия ионизации, электроотрицательность) и особенности их изменения в периодической системе. Местоположение металлов и неметаллов в том числе и полупроводников в Периодической системе элементов. Характер изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений элементов в зависимости от их положения в Периодической системе.

2. Химическая связь и межмолекулярное взаимодействие. Основные типы химической связи. Механизм образования ковалентной связи. Длина, энергия и полярность связи. Структура молекул как следствие природы электронного строения атомов. Насыщаемость и направленность ковалентной связи. Структура молекул. Гибридизация. Кратные связи.

Метод молекулярных орбиталей. Химическая связь в полупроводниковых материалах. Ионная связь. Условия образования ионной связи. Природа межмолекулярного взаимодействия. Ненаправленность и ненасыщаемость ионной связи. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. Основные положения координационной теории. Номенклатура комплексных соединений. Устойчивость комплексных соединений в водных растворах. Важнейшие типы комплексных соединений (аква-, amino-, ацидо-, гидрокомплексы, хелаты). Химическая связь в комплексных соединениях. Метод валентных связей и теория кристаллического поля.

Водородная связь. Межмолекулярное взаимодействие. Комплиментарность. Кристаллическое и аморфное и стеклообразное состояния вещества.

Общие представления о строении кристаллов. Химическая связь в кристаллах.

3. Элементы химической термодинамики. Химическое равновесие. Энергетика химических процессов. Стандартная энтальпия образования химических соединений. Закон Гесса и следствия из него. Основы термодинамических расчетов. Понятие энтропии. Энергия Гиббса как мера химического сродства. Направление самопроизвольного протекания химических процессов. Химическое равновесие. Константа равновесия. Принцип Ле-Шателье, его значение для оптимизации химико-материаловедческих процессов.

4. Элементы химической кинетики. Скорость гомогенной и гетерогенной химических реакций. Факторы, влияющие на скорость реакции. Закон действующих масс. Теория активных молекул. Энергия активации. Катализ. Колебательные реакции.

5. Растворы Дисперсные системы. Классификация и общие свойства растворов. Способы выражения концентрации. Растворимость. Зависимость растворимости от природы растворителя и растворенного вещества, температуры и давления. Растворы неэлектролитов. Криоскопия и эбулиоскопия. Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации. Слабые электролиты. Константа электролитической диссоциации. Закон разбавленности Оствальда. Межионные взаимодействия. Активность и коэффициент активности. Изотонический коэффициент. Ионная сила растворов. Современные представления о кислотах и основаниях. Ионное произведение воды. Водородный показатель.

6. Окислительно-восстановительные и электрохимические процессы. Степень окисления. Природа окислительно-восстановительных процессов. Простые и сложные вещества в качестве окислителей и восстановителей. Основные типы окислительно-восстановительных реакций. Окислительно-восстановительный эквивалент. Понятие об электродном потенциале. Водородный электрод. Стандартные электродные потенциалы металлов и других окислительно-восстановительных систем. Направление окислительно-восстановительных реакций. Зависимость электродного потенциала от концентрации и температуры. Уравнение Нернста. Теория гальванических элементов.

7. Электролиз, коррозия и защита от коррозии. Общее понятие об электролизе. Электролиз с растворимыми и нерастворимыми анодами. Законы Фарадея. Выход по току. Применение электролиза. Катодное осаждение металлов и сплавов. Коррозия. Классификация коррозии по механизму и характеру. Химическая коррозия. Теория электрохимической коррозии. Электрохимическая коррозия - один из видов отказа радиоэлектронных средств. Атмосферная коррозия. Коррозия в растворах электролитов. Методы защиты металлов от коррозии. Защита от коррозии путем обработки внешней среды. Электрохимическая защита от коррозии.

8. Основы физико-химических методов анализа Основы качественного и количественного методов химического анализа. Систематический анализ катионов и анионов. Количественные методы химического анализа – весо-

вой и титрометрический. Физико-химические методы анализа – ионометрия, фотоколориметрия и другие методы анализа.

9. Обзор свойств элементов и их химических соединений. Общая характеристика s- p- элементов. Нахождение их в природе и получение. Свойства и соединения элементов. Использование элементов и их соединений в полупроводниковой технологии. Характер изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений элементов в зависимости от их положения в периодической системе.

Общая характеристика d- элементов. Нахождение в природе, получение, применение и свойства. Важнейшие комплексные соединения. Окислительно-восстановительные свойства соединений. Важнейшие закономерности в изменении химических свойств металлов периодической системы.

10. Органические соединения. Особенности органических соединений. Основные представления органической химии. Важнейшие классы органических веществ.

Ациклические соединения. Предельные углеводороды. Непредельные углеводороды ряда этилена. Диеновые углеводороды. Непредельные углеводороды ряда ацетиленов. Галогенпроизводные алифатических углеводородов. Кислородосодержащие алифатические соединения. Спирты. Альдегиды. Кетоны. Карбоновые кислоты и их производные. Эфиры.

Карбоциклические соединения. Алициклические соединения. Ароматические соединения.

Химия полимеров. Общие представления о высокомолекулярных соединениях. Органические соединения и материалы (органические полупроводники и диэлектрики, металлоорганические соединения, полимеры, компаунды, жидкие кристаллы и т.д.) используемые в технологии материалов и приборов радиоэлектронной техники.

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

В процессе изучения курса химии студент должен выполнить две контрольные работы. Варианты контрольных работ определяются по двум последним цифрам номера зачетной книжки. Перед выполнением задач рекомендуется первоначально ознакомиться с литературой, предложенной в библиографическом списке (учебные пособия и номера страниц в них названы в тексте конкретно по теме).

Решения задач и ответы на теоретические вопросы должны быть краткими и четко обоснованными. При выполнении задач нужно приводить весь ход решения, включая математические преобразования.

Каждая контрольная работа должна быть аккуратно оформлена; для замечаний рецензента надо оставить широкие поля; писать четко и ясно; номера и условия задач переписывать в том порядке, в каком они указаны в задании. Работы должны быть датированы, подписаны студентом и представлены в ПГУ на проверку.

Если контрольная работа не зачтена, ее нужно выполнить второй раз в соответствии с указаниями преподавателя и выслать в университет повторно вместе с незачтенной работой.

Исправления следует выполнять в конце тетради, а не в первоначальном тексте. Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не зачитывается.

Студенты - ускоренники выполняют одну контрольную работу в которую входят задачи из следующих разделов данного методического пособия: 2,4,5,6,7,10,12,13 и 14.

Контрольная работа №1

1. Моль. Химические эквиваленты и эквивалентные массы простых и сложных веществ.
Закон эквивалентов [1, с. 8-20; 2, с.14-46; 3, с. 4-8]

XIV Генеральная конференция по мерам и весам (1927 г.) утвердила единицу количества вещества – моль – в качестве основной единицы международной системы: «Моль равен количеству вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько содержится атомов в углероде-12 массой 0,012 кг. При применении моля структурные элементы должны быть специфицированы и могут быть атомами, молекулами, ионами, электронами и другими частицами или специфицированными группами частиц». Моль вещества соответствует постоянной Авагадро $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль структурных элементов. При использовании понятия «моль» следует указывать, какие структурные элементы имеются в виду, например: моль атомов водорода, моль молекул водорода, моль электронов и т.п. Так, заряд одного моля электронов равен $6,022 \cdot 10^{23} e$ и отвечает количеству электричества, равному одному Фарадею (F).

Масса моля атомов или масса моля молекул (молярная или молярная масса), выраженная в граммах (г/моль), есть грамм-атом данного элемента или соответственно грамм-молекула данного вещества в прежнем понимании.

Количество вещества связано с молярной массой соотношением:

$$n = \frac{m}{M}, \quad (1)$$

где n – количество вещества (в молях); m – масса вещества (в граммах); M – молярная масса (г/моль).

Химический эквивалент (ХЭ) простого или сложного вещества представляет собой то его количество (в молях), которое может прореагировать или быть замешано без остатка одним молем атомов водорода или 0,5 моля атомов кислорода.

Химический эквивалент элемента представляет часть моля, приходящуюся на единицу валентности:

$$\mathcal{E}_x = \frac{1}{B}. \quad (2)$$

Например, $\mathcal{E}(\text{Ca}) = \frac{1}{2}$ моля, $\mathcal{E}(\text{O}) = \frac{1}{2}$ моля. Эквивалентная масса $m_{\mathcal{E}}$ равна произведению атомной массы вещества на $\mathcal{E}$ элемента:

$$m_{\mathcal{E}} = A \cdot \mathcal{E}_x \quad \text{или} \quad m_{\mathcal{E}} = A \cdot \frac{1}{B} \quad (\text{г или кг}). \quad (2a)$$

Химический эквивалент сложного вещества представляет часть моля, приходящуюся на произведение числа атомов и валентности элемента, образующего вещество:

$$\mathcal{E}(\text{соед}) = \frac{1}{n \cdot B} \text{ моля}, \quad (3)$$

где n – число атомов; B – валентность элемента, образующего соединение.

Эквивалентная масса соединения равна произведению молярной массы соединения на его химический эквивалент:

$$m_{\mathcal{E}}(\text{соед}) = M(\text{соед}) \cdot \mathcal{E}(\text{соед}) \quad \text{или} \quad m_{\mathcal{E}}(\text{соед}) = M(\text{соед}) \frac{1}{n \cdot B}. \quad (3a)$$

Пример 1. Сульфат хрома (III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ имеет молярную массу 392 г/моль:

$$\mathcal{E}(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{1}{2 \cdot 3} = \frac{1}{6} \text{ (моль)}.$$

Эквивалентная масса сульфата хрома (III) равна $392 \frac{1}{6} = 65,3$ (г).

Пример 2. На восстановление 7,09 г оксида двухвалентного металла требуется 2,24 л водорода, измеренного при нормальных условиях ($1,013 \cdot 10^5$ Па или 760 мм рт.ст., температура 273 К или 0°C). Вычислите эквивалентную массу оксида, эквивалентную массу металла и его атомную массу.

Решение. Согласно закону эквивалентов массы реагирующих друг с другом веществ m_1 и m_2 пропорциональны их эквивалентным массам:

$$\frac{m_1}{m_{(\mathcal{E}1)}} = \frac{m_2}{m_{(\mathcal{E}2)}}. \quad (4)$$

Если одно из веществ находится в газообразном состоянии, то массы можно заменить объемами реагирующих газов. Молярный объем водорода 22,4 л/моль, эквивалентный объем водорода 11,2 л/моль, т.к. эквивалентная масса водорода в два раза меньше молярной.

Из формулы (2a) следует, что $m_{\mathcal{E}(\text{H})} = 1$ г.

Тогда формула (4) принимает вид:

$$\frac{m_1}{m_{(\mathcal{E}1)}} = \frac{V_0}{V_{\mathcal{E}}} \quad (4a)$$

Для решения задачи записываем коротко ее условие:

$$B(\text{Me}) = 2 \quad m_{\mathcal{E}}(\text{Me}) = ?$$

$$m(\text{MeO}) = 7,09 \quad m_{\mathcal{E}}(\text{MeO}) = ?$$

г

$$V_0(\text{H}_2) = 2,24 \text{ л} \quad A(\text{Me}) = ?$$

$$V_{\mathcal{E}}(\text{H}_2) = 11,2 \text{ л}$$

1) Из формулы (4a) выразим $m_{\mathcal{E}}(\text{MeO})$:

$$\frac{m(\text{MeO})}{m_3(\text{MeO})} = \frac{V_o(\text{H}_2)}{V_3(\text{H}_2)};$$

$$m_3(\text{MeO}) = \frac{7,09 \cdot 11,2}{2,24} = 35,45 (\text{г})$$

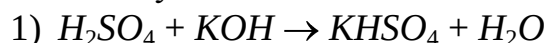
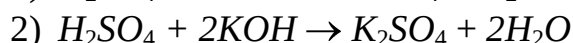
2) Так как $m_3(\text{MeO}) = m_3(\text{Me}) + m_3(\text{O})$, то
 $m_3(\text{Me}) = m_3(\text{MeO}) - m_3(\text{O}) = 35,45(\text{г}) - 8(\text{г}) = 27,45(\text{г})$.

3) Атомная масса металла:

$$A = m_3(\text{Me}) \cdot B(\text{Me}) = 27,45 \cdot 2 = 54,9$$

(марганец)

Пример 3. Вычислите эквиваленты и эквивалентные массы серной кислоты в следующих соединениях:



Решение. Эквивалент и эквивалентная масса двухосновной серной кислоты зависит от числа атомов водорода, вступающих в реакцию. Для первой реакции $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль, а $m_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \cdot 1 = 98(\text{г})$. Для второй реакции $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$ моля, а $m_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \cdot \frac{1}{2} = 49(\text{г})$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. На окисление 0,87 г висмута расходуется 0,10 г кислорода. Вычислите эквивалентную массу и валентность висмута. Запишите формулу оксида висмута.

2. Эквивалентная масса трехвалентного металла равна 9 г/моль. Вычислите атомную массу металла и эквивалентную массу его оксида.

3. Вычислите эквивалентную массу и валентность хрома в оксиде, в котором содержится 52% хрома. Запишите формулу этого оксида хрома.

4. Вычислите эквивалент и эквивалентную массу фосфорной кислоты в реакциях образования: а) дигидрофосфата калия; б) гидрофосфата калия; в) ортофосфата калия из гидроксида калия и фосфорной кислоты. Запишите уравнения соответствующих реакций.

5. Оксид марганца содержит 22,56% кислорода. Вычислите эквивалентную массу и валентность марганца в этом оксиде. Запишите формулу.

6. Вычислите эквивалентную массу металла, если 3,04 г его вытесняют 0,252 г водорода из соляной кислоты и 26,965 г серебра из нитрата серебра.

7. Вычислите валентность мышьяка в соединении его с серой, в котором на 1 г мышьяка приходится 1,07 г серы (эквивалентная масса серы 16). Запишите формулу сульфида мышьяка.

8. На нейтрализацию 0,728 г щелочи израсходовали 0,535 г азотной кислоты. Вычислите эквивалентную массу щелочи.

9. Оксид металла содержит 28,57% кислорода, а его фторид – 48,72% фтора. Вычислите эквивалентные массы металла и фтора.

10. Запишите уравнения реакций тригидрооксида железа с хлороводородной кислотой, при которых образуются: а) гидроксохлорид железа; б) дигид-

роксохлорид железа; в) хлорид железа. Вычислите эквивалент и эквивалентную массу тригидроксида железа в каждой реакции.

11. При окислении 16,74 г двувалентного металла образовалось 21,54 г оксида. Вычислите эквивалентные массы металла и его оксида. Назовите металл.

12. Какой объем при нормальных условиях занимает эквивалентная масса кислорода? Вычислите эквивалентную массу двухвалентного металла, если на окисление 8,34 г этого металла пошло 0,68 л кислорода (н.у.). Назовите металл.

13. Хлорид титана содержит 31% титана. Вычислите эквивалентную массу и валентность титана в этом хлориде. Запишите формулу хлорида титана.

14. На нейтрализацию 0,943 г фосфористой кислоты (H_3PO_3) израсходовали 1,288 г гидроксида калия. Вычислите эквивалентную массу фосфористой кислоты и ее основность.

15. Определите эквивалентную массу металлов в следующих соединениях: а) диоксид титана; б) сульфат хрома (III); в) гидроксид кадмия; г) гидрид рубидия.

16. В каком из оксидов азота NO_2 , N_2O , NO , N_2O_5 эквивалентная масса азота наименьшая? Вычислите эквивалентные массы этих оксидов.

17. Вычислите эквивалентную массу двухвалентного металла, если 1,745 г его вытесняют из кислоты 700 мл водорода (н.у.).

18. Одно и то же количество металла соединяется с 0,20 г кислорода и 3,17 г одного из галогенов. Определите эквивалентную массу галогена. Назовите галоген.

19. На осаждение хлора, содержащегося в 0,3333 г соли, израсходовали 0,5440 г нитрата серебра. Вычислите эквивалентную массу соли.

20. Вычислите эквивалентную массу гексафторокремниевой кислоты, если на нейтрализацию 0,36 г ее пошло 0,2 г гидроксида натрия.

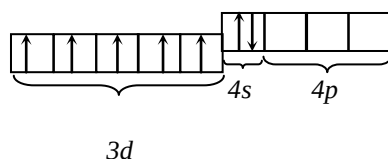
2. Строение атома и периодическая система элементов Д.И. Менделеева [1, с. 8-20; 2, с. 14-46; 3, с. 4-18]

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 сумма $(n+l)$ для разных уровней и подуровней в первую очередь заполняется подуровень с меньшим значением n (Второе

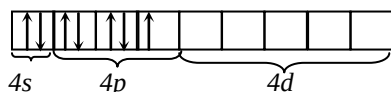


правило Клечковского). Валентными орбиталями в атоме марганца являются $4s$ и $3d$ – орбитали. Графическая схема заполнения электронами этих орбиталей имеет следующий вид:

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 за-



полнения электронами этих орбиталей имеет следующий вид:

Эти элементы находятся в одной 7-й группе, в одном 4-м периоде, разница в том, что марганец – d –элемент и входит в побочную подгруппу (VII В), бром – p –элемент, входит в главную подгруппу (VII А).

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 А); это элемент с порядковым номером 38 – стронций. Он проявляет только положительную постоянную степень окисления +2. Оксид SrO проявляет основные свойства, гидроксид $Sr(OH)_2$ является щелочью.

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

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

21-25. Напишите электронные формулы атомов предложенных элементов. К какому электронному семейству относиться каждый из этих элементов?

Составьте графические схемы заполнения электронами валентных орбиталей атомов:

- 21.серы и хрома;
- 22.хлора и марганца;
- 23.фосфора и ванадия;
- 24.алюминия и скандия;
- 25.кремния и титана.

26-30. Среди приведенных ниже электронных конфигураций укажите невозможные и объясните причину невозможности их реализации:

26. $1p^3$ $3p^6$ $3s^2$ $4f^{15}$;
27. $4s^2$ $5d^2$ $2d^5$ $3p^7$;
28. $2p^6$ $4p^7$ $3f^{10}$ $5d^6$;
29. $1s^1$ $2f^3$ $5p^4$ $6s^3$;
30. $3s^2$ $5p^5$ $2f^3$ $5d^{11}$.

31-35. Значения какого квантового числа определяют число s -, p -, d - и f -орбиталей на энергетическом уровне. Определите, сколько всего s -, p - и d -электронов в атомах элементов:

- 31.олово и стронция;
- 32.кобальта и сурьмы;
- 33.мышьяка и серебра;
- 34.титана и молибдена;
- 35.ниобия и брома.

36-40. Какие значения могут принимать квантовые числа n , l , m_l и m_s , характеризующие состояние электрона в атоме? Укажите, какие значения они принимают для валентных электронов атомов элементов:

- 36.серы и калия;
- 37.алюминия и ванадия;
- 38.хрома и кремния;
- 39.брома и цинка;
- 40.марганца и рубидия.

41-60. По приведенным окончаниям электронных формул определите положение элемента в периодической системе: период, тип, группу, подгруппу, порядковый номер, характерные степени окисления, химический характер оксидов и гидроксидов в высшей степени окисления. Запишите химические формулы оксидов и гидроксидов:

41. ... $2p^63s^2$; ... $4s^24p^5$; ... $5d^66s^2$;
42. ... $3d^{10}4s^2$; ... $6s^26p^1$; ... $5p^66s^2$;
43. ... $3s^23p^2$; ... $2p^63s^1$; ... $4d^25s^2$;
44. ... $4s^24p^6$; ... $5d^46s^2$; ... $3p^64s^2$;
45. ... $5p^66s^1$; ... $4d^35s^2$; ... $5d^26s^2$;
46. ... $4d^{10}5s^2$; ... $6p^67s^1$; ... $3s^23p^5$;
47. ... $6s^26p^5$; ... $2s^22p^1$; ... $3p^64s^1$;
48. ... $5d^16s^2$; ... $3s^23p^1$; ... $2s^22p^6$;
49. ... $3s^23p^4$; ... $4p^65s^2$; ... $2s^22p^2$;
50. ... $6p^67s^1$; ... $3s^23p^3$; ... $3d^54s^2$;

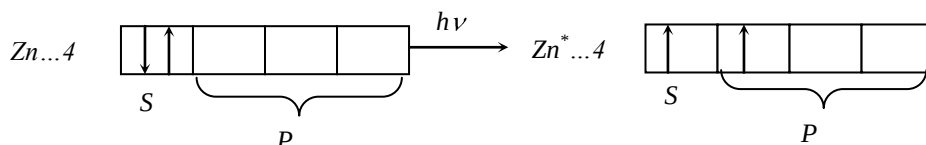
51.... $3d^7 4s^2$;	... $5s^2 5p^1$;	... $4p^6 5s^2$;
52.... $4d^4 5s^1$;	... $4p^6 5s^1$;	... $2s^2 2p^3$;
53.... $3s^2 3p^5$;	... $5d^{10} 6s^2$;	... $4p^6 5s^1$;
54.... $2p^6 3s^2$;	... $3d^6 4s^2$;	... $6s^2 6p^2$;
55.... $4p^6 5s^1$;	... $5d^1 6s^2$;	... $6s^2 6p^2$;
56.... $3s^2 3p^3$;	... $3d^3 4s^2$;	... $4d^{10} 5s^1$;
57.... $5d^3 6s^2$;	... $2s^2 2p^1$;	... $5p^6 6s^1$;
58.... $2s^2 2p^4$;	... $5d^5 6s^2$;	... $2p^6 3s^1$;
59.... $4d^5 5s^2$;	... $4s^2 4p^1$;	... $3p^6 4s^2$;
60.... $5p^6 6s^2$;	... $3d^8 4s^2$;	... $3s^2 3p^3$.

3. Химическая связь

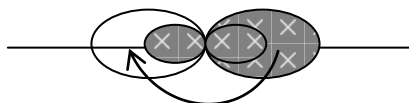
[1, с. 51-89; 2, с. 109-148; 3, с. 65-115]

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

Решение. 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.



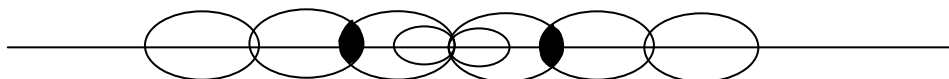
Одна s и одна p -орбитали 4-го энергетического уровня атома Zn в возбужденном состоянии «перестраиваются» – «усредняются» как по форме, так и по энергии, т.е. имеет место Sp -гибридизация. При этом гибридные орбитали



располагаются друг относительно друга по 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 ли-



нейна.

Пример 2. Вычислите в гидроксидах $NaOH$ и $Ca(OH)_2$ разность относительных электроотрицательных атомов ($\Delta \chi_O$), участвующих в образовании химических связей металл-кислород и кислород-водород. Определите: а) какая из связей $Me-O$ и $O-H$ характеризуется большей степенью ионности; б)

каков характер диссоциации молекул в водородном растворе; в) какое основание является более сильным.

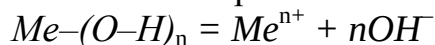
Р е ш е н и е. Разность электроотрицательностей атомов для связей $Me-O$ и $O-H$ вычисляем с помощью табл. 2:

$$\Delta \chi O(Na-O) = 3,50 - 0,93 = 2,57;$$

$$\Delta \chi O(Ca-O) = 3,50 - 1,04 = 2,46;$$

$$\Delta \chi O(O-H) = 3,50 - 2,10 = 1,40.$$

В обоих соединениях разность электроотрицательностей, а следовательно, и степень ионности связи $Me-O$ больше, 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.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

61-80. Какая химическая связь называется ковалентной? Каковы свойства ковалентной связи? Что такое гибридизация электронных орбиталей? Определите тип гибридизации и геометрическую форму молекул следующих соединений:

61. – BF_3	62. – SiF_4	63. – CdF_2	64. – BH_3
65. – CdI_2	66. – GeH_4	67. – SnH_4	68. – BBr_3
69. – BeF_2	70. – BCl_3	71. – $SiCl_4$	72. – ZnF_2
73. – $GeCl_4$	74. – $BeCl_2$	75. – $CdBr_2$	76. – GeF_4
77. – SiH_4	78. – $CdCl_2$	79. – BI_3	80. – $SnCl_4$

81-100. Каковы свойства ионной химической связи? Что такое относительная электроотрицательность атома элемента? Как влияет разность относительных электроотрицательностей атомов элементов, образующих химическую связь, на степень ионности связи? Вычислите разность электроотрицательностей атомов элементов для химических связей элемент-кислород ($\chi-O$) и кислород-водород ($O-H$) в определенных ниже соединениях и определите: а) какая из связей характеризуется большей степенью ионности; б) каков характер диссоциации этих соединений в водном растворе (по типу кислоты или основания):

81. – $(HO)_3PO$	82. – $(HO)_2SO$	83. – $Sr(OH)_2$	84. – $Al(OH)_3$
85. – $(HO)VO_2$	86. – $(HO)_2CO$	87. – $(HO)ClO_2$	88. – $CsOH$
89. – $Be(OH)_2$	90. – $In(OH)_3$	91. – $(HO)_2SO$	92. – $(HO)_3AsO$
93. – $(HO)ClO_3$	94. – $Sn(OH)_2$	95. – KOH	96. – $RbOH$
97. – $TiOH$	98. – $(HO)NO_2$	99. – $Pb(OH)_2$	100. – $Zn(OH)_2$

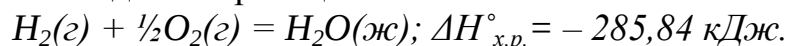
4. Энергетика химических процессов

[1, с. 165-197; 2, с. 158-161; 3, с. 116-134]

Решение типовых задач

Пример 1. При взаимодействии газообразного водорода и кислорода образуется молекула воды в жидком состоянии. Реакция сопровождается выделением 285,84 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции.

Решение. В термохимических уравнениях около символов химических соединений указываются их агрегатные состояния или кристаллическая модификация, а также численные значения тепловых эффектов, равные изменению энтальпии системы ΔH (при $p = \text{const}$); стехиометрические коэффициенты перед формулами могут быть дробными. Энтальпия (H) является функцией состояния, ее изменение ($\Delta H = H_2 - H_1$) определяется только начальным и конечным состоянием системы. При экзотермических реакциях энтальпия системы уменьшается (система отдает энергию) и $\Delta H < 0$ ($H_2 < H_1$), а при эндотермических – энтальпия системы увеличивается (система приобретает энергию) и $\Delta H > 0$ ($H_2 > H_1$). Учитывая сказанное, составляем термохимическое уравнение данной реакции:



Пример 2. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления окиси железа (III) водородом до воды в парообразном состоянии.

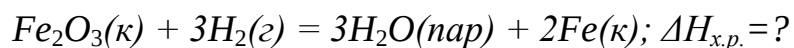
Укажите, к какому типу реакций она относится (экзо- или эндотермическая).

Решение. Количество выделенной (или поглощенной) теплоты называют тепловым эффектом процесса. Его измеряют при $P, T = \text{const}$ или $V, T = \text{const}$ и относят к тому числу молей вещества, которое определено уравнением реакции. В основе термохимических расчетов лежит закон Г.И.Гесса (1840): «Тепловой эффект реакции зависит только от природы и агрегатного состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути их перехода». Часто в термохимических расчетах применяют следствие из закона Гесса: «Тепловой эффект реакции $\Delta H_{\text{х.р.}}^\circ$ равен сумме теплот образования ($\Delta H_{298 \text{ нр.}}^\circ$) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования ($\Delta H_{298 \text{ исх.}}^\circ$) исходных веществ в уравнении реакции»:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^\circ = \sum_{n_i} \Delta H_{298 \text{ нр.}}^\circ - \sum_{m_i} \Delta H_{298 \text{ исх.}}^\circ,$$

где n_i и m_i – число молей продуктов реакции и исходных веществ, принимающих участие в реакции соответственно.

В табл. П.3 даны стандартные энтальпии образования ΔH_{298}° некоторых веществ, значениями которых следует пользоваться при решении задач. Стандартной энтальпией образования данного соединения называют тепловой эффект реакции образования одного моля этого соединения из простых веществ, взятых в устойчивых агрегатных состояниях при 25°C (298 К) и 1 атм. Стандартная энтальпия образования простых веществ условно принята за нуль. Исходя из сказанного выше, записываем термохимическое уравнение:



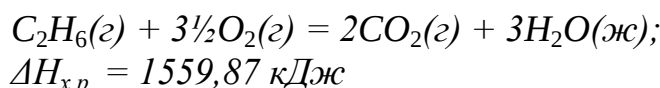
Для решения задачи необходимо применять первое следствие из закона Гесса (в дальнейших записях обозначения нормальных условий при знаке энтальпии опускаем):

$$\Delta H_{x.p.} = (3\Delta H_{H_2O(пар)}^\circ + 2\Delta H_{Fe}^\circ) - (\Delta H_{Fe_2O_3}^\circ + 3\Delta H_{H_2O(г)}^\circ) = \\ = 3(-241,83) + 2 \cdot 0 - (-822,10) - 3 \cdot 0 = +96,61 \text{ кДж}$$

Реакция идет с поглощением тепла, т.е. является эндотермической.

Пример 3. На основании реакции горения 1 моля этана, протекающей с выделением 1559,87 кДж, вычислите энтальпию образования этого вещества.

Решение. Необходимо написать термохимическое уравнение сгорания этана:

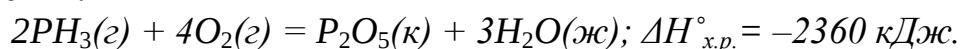


Из следствия закона Гесса вытекает:

$$\Delta H_{x.p.} = (2\Delta H_{CO_2}^\circ + 3\Delta H_{H_2O}^\circ) - (\Delta H_{C_2H_6}^\circ + 3\frac{1}{2}\Delta H_{O_2}^\circ); \\ \Delta H_{C_2H_6}^\circ = 2(-393,51) + 3(-285,84) + 1559,84 = -84,67 \text{ кДж}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

100. Определите стандартную энтальпию ΔH_{298}° образования PH_3 , исходя из уравнения:

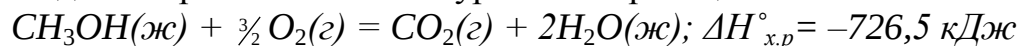


101. Исходя из теплового эффекта реакции:



определите ΔH_{298}° образования ортофосфата кальция.

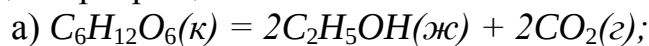
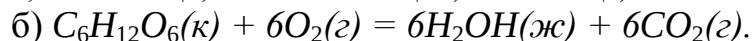
102. Исходя из термохимического уравнения реакции



вычислите ΔH_{298}° образования метилового спирта.

103. При восстановлении 12,7 г оксида меди (II) углем (с образованием CO) поглощается 8,24 кДж. Определите ΔH_{298}° образования CuO .

104. Вычислите изменение энтальпии ΔH_{298}° для протекающих в организме реакций превращения глюкозы:



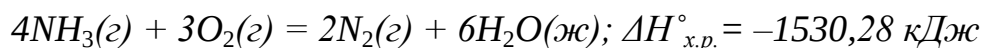
Какая из этих реакций поставляет организму больше энергии?

105. Газообразный этиловый спирт C_2H_5OH можно получить при взаимодействии этилена $C_2H_4(г)$ и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект.

106. При взаимодействии газообразных метана и сероводорода образуется сероуглерод $CS_2(ж)$ и водород. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект.

107. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления 1 моль Fe_2O_3 металлическим алюминием.

108. Реакция горения аммиака выражает термохимическим уравнением

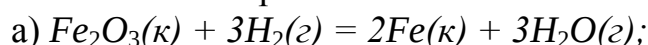
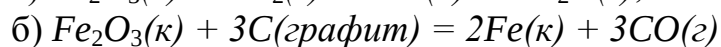


Вычислите стандартную энтальпию образования $\text{NH}_3(\text{г})$.

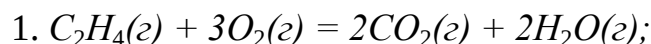
109. При получении 0,5 моль гидроксида кальция из $\text{CaO}(\text{к})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ выделяется 32,53 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите стандартную энтальпию образования оксида кальция.

110. Тепловой эффект реакции сгорания жидкого бензола с образованием паров воды и диоксида углерода равен $(-3135,58)$ кДж. Составьте термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования $\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$.

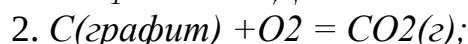
111. Сравните ΔH_{298}° реакции восстановления оксида железа (III) различными восстановителями при 298 К:



112. Определите ΔH_{298}° образования этилена, используя следующие данные:



$$\Delta H_1^\circ = -1323 \text{ кДж.}$$



$$\Delta H_2^\circ = -393,5 \text{ кДж.}$$

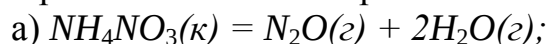
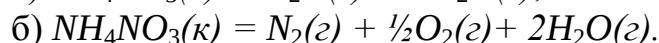


$$\Delta H_3^\circ = -241,8 \text{ кДж.}$$

113. Вычислите энтальпию образования MgCO_3 , если при взаимодействии оксида магния с углекислым газом выделяется 117,7 кДж тепла.

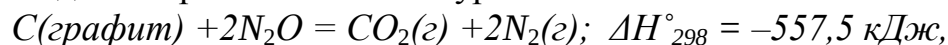
114. Напишите термохимическое уравнение получения металлического ванадия из оксида ванадия (V) восстановлением металлическим кальцием. Определите энтальпию данного процесса.

115. Нитрат аммония может разлагаться двумя путями:



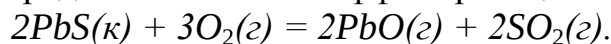
Определите, какая из этих реакций идет с большим выделением тепла?

116. Исходя из термохимического уравнения:



определите, стандартную энтальпию N_2O .

117. Определите тепловой эффект реакции:



118. Напишите термохимическое уравнение реакции горения 1 моль этилового спирта, в результате которой образуются пары воды и диоксида углерода. Вычислите стандартную энтальпию образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$, если известно, что при сгорании 11,5 г выделилось 308,71 кДж теплоты.

119. Исходя из термодинамического уравнения:



определите тепловой эффект реакции получения титана.

5. Направленность и возможность протекания
химических процессов
[1, с. 192-197; 2, с. 182-187; 3, с. 126-134]
Решение типовых задач

Пример 1. На основании стандартных энтальпий образования ΔH°_{298} и абсолютных стандартных энтальпий веществ ΔS°_{298} в табл. П.3 вычислите ΔG°_{298} реакции, протекающей по уравнению $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$. Определите возможность протекания реакции при стандартных условиях. Как скажется повышение температуры на возможность протекания реакции? $\Delta G = \Delta H + T\Delta S$ – изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса) – это общая движущая сила процесса, представляющая разность энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($T\Delta S$) факторов.

Для любого процесса ее находят из соотношения:

$$\Delta G_{x.p.} = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) = \Delta H - T\Delta S$$

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 и тем более она реакционноспособна, ΔH и ΔS – функции состояния, поэтому

$$\Delta H_{x.p.} = \sum_{n_i} \Delta H^\circ_{np} - \sum_{m_i} \Delta H^\circ_{исх}.$$

Подсчитываем $\Delta H_{x.p.}$ и $\Delta S_{x.p.}$, используя данные табл. П.3:

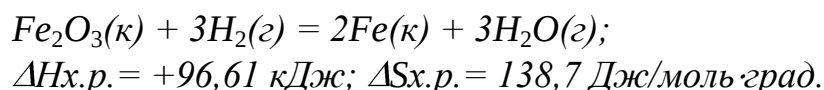
$$\begin{aligned} \Delta H_{x.p.} &= (\Delta H^\circ_{обр.\text{CO}_2} + \Delta H^\circ_{обр.\text{H}_2}) - (\Delta H^\circ_{обр.\text{CO}} + \Delta H^\circ_{обр.\text{H}_2\text{O}}) = \\ &= (-393,51 + 0) - (-110,52 - 285,84) = +2,85 \text{ кДж} \end{aligned}$$

При вычислении $\Delta S_{x.p.}$ обратите внимание на то, что в таблицах ΔS°_{298} дается в Дж, а результата задач представляется в кДж. Расчет $\Delta S_{x.p.}$ производится по формуле

$$\begin{aligned} \Delta S_{x.p.} &= (S^\circ_{\text{CO}_2} + S^\circ_{\text{H}_2}) - (S^\circ_{\text{CO}} + S^\circ_{\text{H}_2\text{O}}) = \\ &= (213,65 + 130,59) - (197,91 + 69,94) = +76,39 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град} = +0,07639 \text{ кДж/моль} \cdot \text{град} \end{aligned}$$

Для стандартных условий ($T = 298 \text{ K}$) получаем $\Delta G_{x.p.} = +2,85 - 298(0,07639) = -19,91 \text{ кДж}$. Так как ΔG меньше нуля, то данная реакция может протекать при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$) слева направо. При повышении температуры возрастает роль энтропийного фактора (со знаком минус). Следовательно, возможность протекания реакции при этом условии возрастает.

Пример 2. Реакция восстановления Fe_2O_3 водородом протекает согласно уравнению:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? Если нет, то при какой температуре начнется восстановление Fe_2O_3 ?

Решение. Вычисляем $\Delta G_{x.p.}$: $\Delta G_{x.p.} = \Delta H - T\Delta S = 96,61 - 298 \text{ K} \cdot 0,1377 = +55,28 \text{ кДж}$. Так как $\Delta G > 0$, то реакция при стандартных условиях невозможна, наоборот, при этих условиях идет обратная реакция окисления железа.

Необходимо найти температуру, при которой начнется реакция восстановления Fe_2O_3 . ΔG при этой температуре равно нулю – система находится в состоянии равновесия:

$$\Delta G_{xp} = 0; \Delta H = T\Delta S; T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{96,91}{0,1387} = 686,5K$$

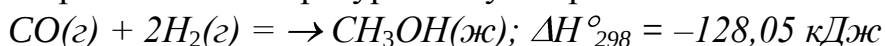
Вывод. Восстановление оксида железа водородом возможно лишь при температурах, больше 686,5 К

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

120. Восстановление Fe_3O_4 оксидом углерода идет по уравнению:
 $Fe_3O_4(к) + CO(г) = 3FeO(к) + CO_2(г)$.
Определите, при каких условиях возможно самопроизвольное протекание этой реакции?
121. При какой температуре наступает равновесие системы:
 $4HCl(г) + O_2(г) \rightarrow 2H_2O(г) + 2Cl_2(г)$; $\Delta H^\circ_{xp} = -116 \text{ кДж}$.
122. Укажите знаки ΔH , ΔS и ΔG и объясните причину положительных и отрицательных значений для следующих процессов:
а) расширение идеального газа в вакууме;
б) испарение воды при 100°C и парциальном давлении паров воды 101,325 кПа;
в) кристаллизации переохлажденной воды.
123. Рассчитайте значение ΔG° следующих реакций и установите, в каком направлении они могут протекать самопроизвольно при 25°C:
а) $NiO(к) + Pb(к) = Ni(к) + PbO(к)$;
б) $8Al(к) + 3Fe_2O_4(к) = 9Fe(к) + 4Al_2O_3(к)$.
124. Используя расчет ΔG_{xp} , покажите, что в стандартных условиях при 25°C реакция $Cu(к) + ZnO(к) = CuO(к) + Zn(к)$ невозможна.
125. Какие из перечисленных оксидов смогут быть восстановлены алюминием при 298 К: PbO , CaO , Fe_2O_3 ? Сделайте вывод об их активности.
126. Вычислите ΔG°_{xp} для реакции $CaCO_3(к) = CaO(к) + CO_2(г)$ при 25, 500 и 1500°C. Зависимостью ΔH° и ΔS° от температуры для данного процесса пренебречь. При какой температуре система находится в состоянии равновесия?
127. Установите, протекание каких из приведенных ниже реакций возможно при стандартных условиях (при 25°C):
а) $N_2(г) + \frac{1}{2}O_2(г) = N_2O(г)$;
б) $4HCl(г) + O_2(г) = 2Cl_2(г) + 2H_2O(ж)$.
128. Вычислите значения ΔG_{xp} следующих реакций восстановления оксида железа(III):
а) $FeO(к) + \frac{1}{2}C(графит) = Fe(к) + \frac{1}{2}CO_2$;
б) $FeO(к) + CO(г) = Fe(к) + CO_2(г)$.
129. Определите, прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе
 $2NO(г) + O_2(г) \rightarrow 2NO_2(г)$.

Вывод мотивируйте.

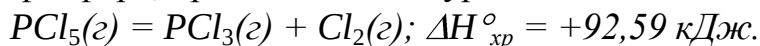
130. При какой температуре наступит равновесие системы:



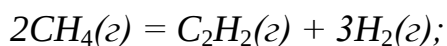
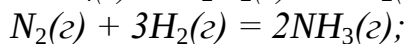
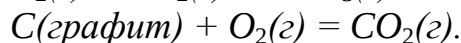
131. Эндотермическая реакция взаимодействия метана с диоксидом углерода протекает по уравнению: $\text{CH}_4(г) + \text{CO}_2(г) = 2\text{CO}(г) + 2\text{H}_2(г)$; $\Delta H_{298}^\circ = +247,37 \text{ кДж}$. При какой температуре начнется самопроизвольное протекание этой реакции?

132. Вычислите изменение энтропии ΔS_{298}° в результате образования аммиака из азота и водорода. Чем можно объяснить отрицательное значение ΔS ? При какой температуре начнется синтез NH_3 ?

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

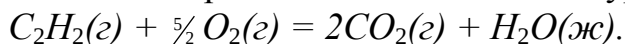


134. Вычислите изменение энтропии для реакций, протекающих по уравнениям:



Дайте обоснование знака ΔS_{xp} в этих реакциях.

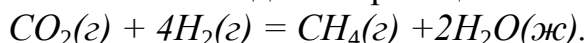
135. Реакция горения ацетиленов идет по уравнению:



Вычислите ΔG_{xp} и ΔS_{xp} и объясните знак при ΔS в этой реакции и объясните знак ΔS в этой реакции.

136. Уменьшается или увеличивается энтропия при переходе: а) воды в пар; б) графита в алмаз. Почему? Вычислите ΔS° для каждого превращения. Сделайте вывод о количественном изменении энтропии при фазовых и аллотропических превращениях.

137. Возможна ли данная реакция



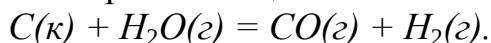
при стандартных условиях? Ответ подтвердите расчетом ΔG_{xp} реакции.

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



Ответ мотивируйте расчетными данными.

139. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий веществ вычислите ΔG_{xp} , протекающей по уравнению:



В каком направлении возможно самопроизвольное протекание реакции?

Пример 1. Во сколько раз измениться скорость прямой и обратной реакции в гомогенной системе $2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$, если объем газовой смеси уменьшить в три раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ: $[CO] = a$, $[O_2] = b$, $[CO_2] = c$. Согласно закона действия масс скорости (ν) прямой и обратной реакции прямопропорциональны концентрациям реагирующих веществ в степени их стехиометрических коэффициентов (p , $T = \text{const}$), и следовательно запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned}\nu_{np} &= k_1[CO]^2[O_2] = k_1a^2b; \\ \nu_{обp} &= k_2[CO_2]^2 = k_2c^2.\end{aligned}$$

При уменьшении объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза:

$$[CO] = 3a, [CO_2] = 3c, [O_2] = 3b.$$

При новых концентрациях скорости (ν_1) прямой и обратной реакций:

$$\begin{aligned}\nu_1 np &= k_1\{[CO]\}^2[O_2] = k_1(3a)^2(3b); \\ \nu_1 обp &= k_2\{[CO_2]\}^2 = 9k_2c^2.\end{aligned}$$

Отсюда:

$$\frac{\nu_{1np}}{\nu_{np}} = \frac{27k_1a^2b}{k_1a^2b} = 27; \quad \frac{\nu_{1обp}}{\nu_{обp}} = \frac{9k_2c^2}{k_2c^2} = 9.$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличивается в 27 раз, а обратной – в 9 раз. Равновесие системы сместилось в сторону образования диоксида углерода. Скорость химической реакции зависит от концентрации, температуры, катализатора.

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

Решение. Изменение скорости химической реакции при изменении температуры определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа по формуле:

$$\frac{\nu_{t_2}}{\nu_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad \frac{\nu_{t_2}}{\nu_{t_1}} = 2^{\frac{70 - 30}{10}} = 2^4 = 16.$$

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

Пример 3. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$; $\Delta H_{xp} = +92,59 \text{ кДж}$. 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 смести-

лось 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

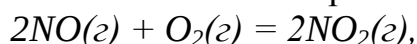
$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]}, \quad K_c = \text{const} \quad \text{при} \quad t = \text{const},$$

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

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

140. В гомогенной системе $CO + Cl_2 = COCl_2$ концентрацию оксида углерода увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию хлора – от 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возрастет скорость прямой реакции?

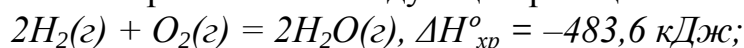
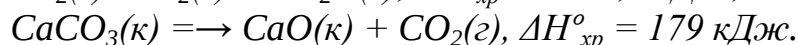
141. Как изменится скорость реакции



если: а) увеличить давление в системе в 3 раза; б) повысить концентрацию NO в 3 раза?

142. Константа скорости реакции $A + 2B \rightarrow 3$ равна 0,6 л/моль²с. Начальная концентрация: $C_A = 2,0$; $C_B = 2,5$ моль/л. В результате реакции концентрации вещества B стала равна 0,5 моль/л. Вычислите, какова концентрация вещества A и скорость прямой реакции.

143. Как на равновесие следующих реакций:



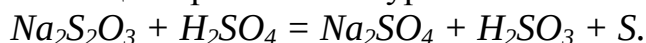
а) повышение давления; б) повышение температуры?

144. При повышении температуры на 10°C скорость некоторой реакции увеличивается в 2 раза. Во сколько раз увеличится скорость этой же реакции при повышении температуры на 50 и 100°C?

145. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 1,5. во сколько раз увеличится скорость данной реакции при повышении температуры на 30°C? Сформулируйте правило Вант-Гоффа.

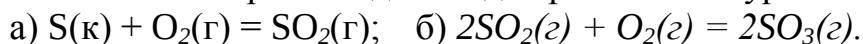
146. В начальный момент протекания реакции $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ концентрации были равны (моль/л): $C_{N_2} = 1,5$; $C_{H_2} = 2,5$; $C_{NH_3} = 0$. Какова концентрация азота и водорода при концентрации аммиака 0,5 моль/л?

147. Реакция протекает по уравнению



Как изменится скорость реакции после разбавления реагирующей смеси в 4 раза?

148. Окисление серы и ее диоксида протекает по уравнениям:



Как изменятся скорости этих реакций, если объем каждой из систем уменьшить в 4 раза?

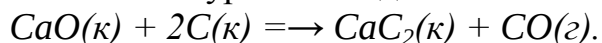
149. Почему при изменении давления смещается равновесие системы $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ и не смещается равновесие системы $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$? Напишите выражение для констант равновесия каждой из данных систем.

150. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы: $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$. Как изменится скорость прямой реакции – образование CO , если концентрация CO_2 уменьшится в четыре раза. 7 Как следует изменить давление, чтобы повысить выход CO ?

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

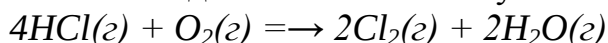
152. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 4H_2$. Как следует изменить температуру и давление, чтобы повысить выход водорода? Прямая реакция – образование водорода – эндотермическая.

153. Напишите уравнение для константы равновесия системы:



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

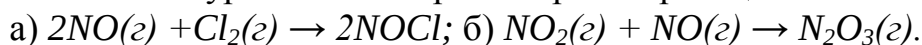
154. Какие воздействия на систему



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

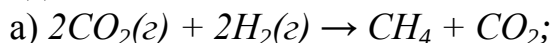
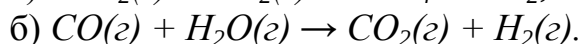
155. Напишите уравнение для константы равновесия гетерогенной системы $C + H_2O(г) \rightleftharpoons CO + H_2$. Как следует изменить концентрацию и давление, чтобы сместить равновесие в сторону обратной реакции – образования водяных паров?

156. Напишите уравнения скорости прямой реакции:



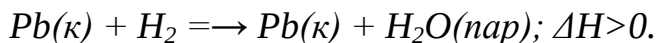
Укажите, во сколько раз увеличиться или уменьшиться скорость прямой реакции при увеличении концентрации оксида азота (II) в 2 раза?

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



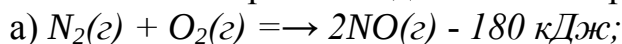
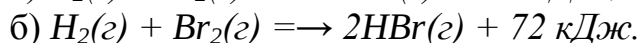
чтобы скорость реакций увеличилась в 4 раза?

158. напишите выражение для констант равновесия через концентрации и парциальные давления:



Укажите, в какую сторону сместиться равновесие при уменьшения давления, температуры.

159. Напишите выражения для констант равновесия систем:



Определите направление смещения равновесия при повышении температуры.

7. Расчет концентрации растворов.

[1, с. 129-131; 2, с. 206-208; 3, с. 167-171]

Решение типовых задач

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

Пример 1. Рассчитайте, сколько г *КОН* необходимо взять для приготовления 0,5 л 20%-го раствора.

Решение. В соответствии со справочными данными плотность 20%-го раствора *КОН* составляет при 20°C 1,186 г/см³. Исходя из этого, можно рассчитать массу 0,5 л данного раствора:

$$m = 500 \cdot 1.186 = 593 \text{ г}$$

Процентная концентрация раствора по определению показывает количество растворенного вещества (в г), содержащееся в 100 г раствора. Составляем пропорцию применительно к нашему заданию:

в 100 г раствора содержится 20 г *КОН*,

в 593 г раствора содержится x г *КОН*,

$$x = \frac{593 \cdot 20}{100} = 118,6 \text{ г}.$$

Таким образом, для приготовления 0,5 л 20%-го раствора *КОН* потребуется 118,6 г щелочи.

Пример 2. Рассчитайте, сколько воды нужно прибавить к 200 мл 68%-го раствора азотной кислоты ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$), чтобы получить 10%-й раствор?

Решение. Масса 200 миллилитров 68%-го раствора HNO_3 равна:

$$m = 1,4 \cdot 200 = 280 \text{ г}$$

Массу азотной кислоты, содержащейся в 280 г 68%-го раствора вычисляем из пропорции:

в 100 г раствора содержится	или	$CO\% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100$
68 г HNO_3 ,	по фор-	
в 280 г раствора содержится	муле	
x г HNO_3 ,		

$$x = \frac{280 \cdot 68}{100} = 190,4 \text{ г}.$$

Следовательно, в 10%-м растворе: кислоты будет содержаться 190,4 г HNO_3 . Массу этого раствора вычисляем из пропорции:

в 100 г раствора содержится или $m_{(HNO_3)} = m_{p-pa} \cdot \omega$
 10 г HNO_3 , по фор-
 в у раствора содержится муле
 190,4 г HNO_3 ,
 $y = \frac{190,4 \cdot 100}{100} = 1904 \text{ г}$.

Так как масса исходного раствора составляет 280 г, то количество воды, которое нужно прибавить к нему для получения раствора требуемой концентрации, равно:

$$1904 - 280 = 1624 \text{ г или } 1624 \text{ мл.}$$

Пример 3. Рассчитайте молярную концентрацию 20%-го раствора $FeSO_4$, плотность которого равна 1,21 г/см³.

Решение. Молярная концентрация (молярность) раствора показывает, какое количество молей растворенного вещества содержится в 1 л раствора.

Массу $FeSO_4$ в 1 л (1000 мл) 20%-го раствора вычисляем из пропорции:

в 100 г раствора содержится или $C_M = \frac{m_{(p-pa)}}{M_{(г-ва)} \cdot V}$
 20 г $FeSO_4$, по фор-
 в 1,21·1000 г раствора содержится муле
 x г $FeSO_4$,
 $x = \frac{1,21 \cdot 1000 \cdot 20}{100} = 242 \text{ г}$.

Масса моля $FeSO_4$ составляет $56 + 32 + 4 \cdot 16 = 152 \text{ г}$

242 г $FeSO_4$ составляют $\frac{242}{152} = 1,59 \text{ моль}$.

Следовательно, молярная концентрация раствора 1,59 моль/л.

Пример 4. Вычислите нормальную концентрации 49%-го раствора H_3PO_4 ($\rho = 1,33 \text{ г/см}^3$).

Решение. Нормальная концентрация (нормальность) раствора показывает, какое количество эквивалентных масс растворенного вещества содержится в 1 л раствора.

Массу H_3PO_4 в 1 л (1000 мл) 49%-го раствора вычисляем из пропорции:

в 100 г раствора содержится 49 г H_3PO_4 ,
 в 1,33·1000 г раствора содержится x г H_3PO_4 ,
 $x = \frac{1,33 \cdot 1000 \cdot 49}{100} = 651,7 \text{ г}$.

Поскольку эквивалентная масса трехосновной кислоты H_3PO_4 , равна

$$\frac{M}{3} = \frac{31+31+4 \cdot 16}{3} = 32,7 \text{ г}$$

то нормальность (N) раствора H_3PO_4 равна

$$N = \frac{651,7}{32,7} = 19,9 \text{ н.}$$

Пример 5. Рассчитайте, сколько граммов кристаллогидрата щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ нужно взять для приготовления 500 мл 0,02 н раствора $H_2C_2O_4$.

Решение. Эквивалентная масса двухосновной $H_2C_2O_4$ составляет

$$m_3 = \frac{M}{2} = \frac{2 \cdot 12 + 4 \cdot 16}{2} = 45 \text{ г}$$

1000 мл 0,02 н раствора $H_2C_2O_4$ содержит $0,02 \cdot 45 = 0,90$ г щавелевой кислоты, а 500 мл этого раствора – в $\frac{0,90}{2} = 0,45$ г кислоты. Количество $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, содержащее 0,45 г $H_2C_2O_4$ вычисляем из пропорции:

в 126 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ содержится 90 г $H_2C_2O_4$,

в x г – || – содержится 0,45 г $H_2C_2O_4$,

$$x = \frac{126 \cdot 0,45}{90} = 0,63 \text{ г}.$$

Следовательно, для приготовления 500 мл 0,02 н раствора щавелевой кислоты потребуется 0,63 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Пример 6. В реакции между $NaCl$ и $AgNO_3$ на 25 мл раствора $NaCl$ израсходовано 17,6 мл 0,1028 н раствора $AgNO_3$. Вычислите нормальность раствора $NaCl$.

Решение. В соответствии с законом эквивалентов вещества реагируют друг с другом в эквивалентных количествах, следовательно, если растворы с нормальностью N_1 и N_2 вступают в реакцию без остатка, то справедливо соотношение $v_1 N_1 = v_2 N_2$, где v_1 и v_2 – объемы растворов.

Для реакции между $NaCl$ и $AgNO_3$.

$$v(AgNO_3) \cdot N(AgNO_3) = v(NaCl) \cdot N(NaCl);$$

$$N(NaCl) = \frac{v(AgNO_3) \cdot N(AgNO_3)}{v(NaCl)} = \frac{17,6 \cdot 0,1028}{25} = 0,0724 \text{ н}.$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

160. Рассчитайте, сколько граммов HCl содержится в 250 мл 7,5%-го раствора соляной кислоты ($\rho = 1,035 \text{ г/см}^3$).

161. К 950 мл воды прибавили 50 мл 48%-го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,38 \text{ г/см}^3$). Вычислите процентную концентрацию полученного раствора.

162. Рассчитайте, к какому количеству воды следует прибавить 100 мл 27%-го раствора KOH ($\rho = 1,25 \text{ г/см}^3$) для получения 3%-го раствора KOH .

163. Рассчитайте, какой процентной концентрации получится раствор азотной кислоты, если к 500 мл 32%-й HNO_3 ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$) прибавить 1 л воды?

164. Рассчитайте процентную концентрацию 11,8 н раствора соляной кислоты ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$).

165. Вычислите нормальность 50%-го раствора $NaOH$ ($\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$).

166. Определите процентную концентрацию азотной кислоты в растворе, образующемся при смешивании 400 мл H_2O и 200 мл 63%-го водного раствора HNO_3 ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$).

167. Рассчитайте процентную концентрацию 1,22 моль/л раствора Na_2SO_3 ($\rho = 1,35 \text{ г/см}^3$).

168. Вычислите молярную концентрацию раствора K_2SO_4 , в 20 мл которого содержится 1,74 г растворенного вещества.

169. Рассчитайте, чему равна молярная концентрация соляной кислоты, имеющей плотность $1,19 \text{ г/см}^3$ и процентную концентрацию, равную 38%.

170. Рассчитайте молярную концентрацию 14,6%-го раствора ортофосфорной кислоты ($\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$).

171. Рассчитайте нормальную концентрацию 59,24%-го раствора серной кислоты ($\rho = 1,49 \text{ г/см}^3$).

172. Вычислите процентную концентрацию раствора сульфата натрия, приготовленного растворением 240 г глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 760 мл воды.

173. Вычислите процентную концентрацию раствора сульфата железа, образующегося при растворении 139 г кристаллогидрата железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 361 мл воды.

174. Рассчитайте, сколько граммов глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления 1 л 0,5 н раствора Na_2SO_4 ?

175. Вычислите, сколько граммов образца поташа, содержащего 85% K_2CO_3 , нужно взять для приготовления 200 мл 0,5 н раствора карбоната калия.

176. Рассчитайте процентную концентрацию одномолярного раствора нитрата никеля (II), плотность которого $1,14 \text{ г/см}^3$.

177. Вычислите молярную концентрацию 10%-го раствора азотной кислоты, плотность которого $1,056 \text{ г/см}^3$.

178. Вычислите нормальную концентрацию 5%-го раствора ортофосфорной кислоты, плотность которого $1,527 \text{ г/см}^3$.

179. Вычислите процентную концентрацию 1,4 моль/л раствора нитрата серебра, плотность которого $1,18 \text{ г/см}^3$.

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА №2

8. Свойства растворов неэлектролитов

[1, с. 134-139; 2, с. 215-223; 3, с. 181-184]

Решение типовых задач

Пример 1. Давление насыщенного пара раствора 8,89 г неэлектролита в 100 г воды при 0°C равно 4,54 мм рт.ст. Вычислите молярную массу неэлектролита (давление насыщенного пара воды при 0°C – 4,58 мм рт.ст.).

Решение. Давление насыщенного пара раствора в соответствии с законом Рауля:

$$P_1 = N_1 \cdot P_0,$$

где N_1 – молярная доля растворителя, равная $N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$, (n_1 – число молей растворителя; n_2 – число молей растворенного вещества); P_0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем.

Следовательно, молярная доля воды в растворителе:

$$N_1 = \frac{P_1}{P_0} = \frac{4,54}{4,58} = 0,991.$$

Число молей воды в 100 г $n_1 = \frac{100}{18} = 5,556$.

Подставим полученные величины в уравнение для мольной доли растворителя и выражаем мольную долю вещества:

$$n_2 = \frac{n_1}{N_1} - n_1 = \frac{5,556}{0,991} - 5,556 = 0,05.$$

Поскольку 0,05 моль имеют массу 8,89 г, то мольная масса неэлектролита

$$M = \frac{8,89}{0,05} = 177,8 \text{ г.}$$

Пример 2. Рассчитайте, при какой температуре будет кипеть раствор, содержащий 17,1 г сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 250 л воды.

Решение. Рассчитаем моляльность раствора сахара:

в 250 г H_2O содержится 17,1 г сахара,

в 1000 г H_2O содержится x г сахара,

$$x = \frac{17,1 \cdot 1000}{250} = 68,4 \text{ г сахара в 1000 г воды, что составляет}$$

$$m = \frac{68,4}{342} = 0,2 \text{ моль.}$$

Повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем $\Delta t = E \cdot m = 0,52 \cdot 0,2 = 0,104^\circ$, где E – эбулиоскопическая константа растворителя (находится по справочнику), m – моляльная концентрация раствора.

Таким образом, раствор закипает при температуре:

$$100 + 0,104 = 100,104^\circ \text{C.}$$

Пример 3. Раствор, содержащий 1,477 г перекиси водорода в 100 г воды, замерзает при $-0,805^\circ \text{C}$. Вычислите мольную массу перекиси водорода.

Решение. Находим понижение температуры замерзания раствора:

$$\Delta t = 0 - (-0,805) = 0,805^\circ.$$

Из уравнения $\Delta t = K \cdot m$ (где K – криоскопическая константа растворителя, m – моляльная концентрация раствора) выражаем моляльность раствора и подставляем в уравнение криоскопическую константу воды $K = 1,86$:

$$m = \frac{\Delta t}{K} = \frac{0,805^\circ}{1,86^\circ} = 0,4328 \text{ моль на 1000 г } H_2O.$$

Массу H_2O_2 , растворенную в 1000 г H_2O , находим из пропорции:

в 100 г H_2O содержится 1,477 г H_2O_2 ,

в 1000 г содержится x г H_2O_2 ,

$$x = 14,77 \text{ г.}$$

Поскольку 14,77 H_2O_2 – это 0,4328 моль, то мольная масса равна

$$M_{H_2O_2} = \frac{14,77}{0,4328} = 34 \text{ г.}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

180. Вычислите процентную концентрацию водного раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{22}$, если этот раствор замерзнет при $-0,96^\circ \text{C}$ (криоскопическая константа воды равна $1,86^\circ \text{C}$).

181. Вычислите, сколько молей растворенного неэлектролита содержится в 250 г воды, если раствор замерзнет при $-0,093^{\circ}\text{C}$.

182. 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°C .

183. В 250 г воды растворено 1,6 г неэлектролита. Точка замерзания раствора $-0,2^{\circ}\text{C}$. Вычислите молекулярную массу неэлектролита.

184. раствор, содержащий 4,6 г $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ и 200 г ацетона, кипит при $56,73^{\circ}\text{C}$. Вычислите эбулиоскопическую константу ацетона, если чистый ацетон закипает при $56,3^{\circ}\text{C}$.

185. Раствор 28,5 г $\text{C}_2\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в 250 г воды кипит при $100,172^{\circ}\text{C}$. Вычислите эбулиоскопическую константу воды.

186. Раствор, содержащий 6 г мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в 50 г воды замерзает при $-3,72^{\circ}\text{C}$. Вычислите мольную массу мочевины.

187. 24 г неэлектролита растворены в 150 г воды. Раствор закипает при температуре $101,536^{\circ}\text{C}$. Вычислите молекулярную массу растворенного вещества.

188. 64 г неэлектролита растворены в 100 г эфира ($E = 2,10^{\circ}$). Температура кипения раствора $36,65^{\circ}\text{C}$. Чистый растворитель кипит при $35,65^{\circ}\text{C}$. Вычислите мольную массу вещества, растворенного в эфире.

189. Вычислите, сколько граммов глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ растворено в 500 г воды, если раствор закипает при $100,258^{\circ}\text{C}$.

190. Рассчитайте, при какой температуре закипит раствор, содержащий 9 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в 100 г воды.

191. Раствор 0,502 г ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ в 100 г ледяной уксусной кислоты обнаруживает понижение точки замерзания на $0,339^{\circ}\text{C}$. Вычислите криоскопическую константу уксусной кислоты.

192. Вычислите, сколько граммов нафталина C_{10}H_8 содержится в 300 г бензола, если раствор замерзает при $4,55^{\circ}\text{C}$. температура замерзания чистого бензола $5,5^{\circ}\text{C}$, его криоскопическая константа ($K = 5,1^{\circ}$).

193. 5 г неэлектролита растворены в 200 г воды. Температура кипения раствора $100,432^{\circ}\text{C}$. Вычислите мольную массу растворенного вещества.

194. Температура кипения раствора 12,8 г серы в 250 г бензола (эбулиоскопическая константа бензола $E = 2,57^{\circ}$) на $0,514^{\circ}$ выше, чем у чистого растворителя. Выведите молекулярную формулу серы в растворенном виде. Сколько атомов S входит в состав одной молекулы этого вещества?

195. Температура кипения раствора 0,36 г желтого фосфора в 60 г сероуглерода (эбулиоскопическая константа сероуглерода $E = 2,4^{\circ}$) на $0,12^{\circ}$ выше, чем у чистого растворителя. Выведите молекулярную формулу фосфора в растворе. Сколько атомов P входит в состав одной молекулы?

196. Вычислите температуру кристаллизации 10%-го раствора глицерина в воде.

197. Рассчитайте сколько граммов глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ нужно растворить в 2 л воды, чтобы получить раствор с температурой кипения $1,6^{\circ}\text{C}$ (эбулиоскопическая константа воды $E = 0,52^{\circ}$).

198. 2,04 г глицерина, растворенные в 100 г воды, понижают температуру замерзания раствора (по сравнению с температурой замерзания чистой воды) на $0,414^\circ$. Вычислите молярную массу глицерина.

199. Давление насыщенного пара диэтилового $(C_2H_5)_2O$ при $30^\circ C$ равно 647,5 мм рт.ст., давление насыщенного пара раствора 3,1 г анилина в 370 г эфира при той же температуре – 643,56 мм рт.ст. Вычислите молярную массу анилина.

9. Реакции обмена в растворах электролитов

[1, с. 241-271; 2, с. 223-249; 3, с. 186-206]

Решение типовых задач

Пример 1. Запишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакции обмена между растворами следующих веществ:



Решение. При составлении реакций обмена используется следующая методика:

1. Составьте схему реакции обмена в молекулярном виде, правильно записав формулы продуктов реакции.

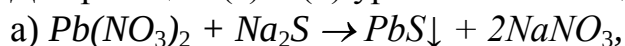
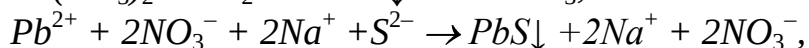
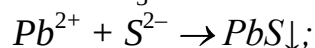
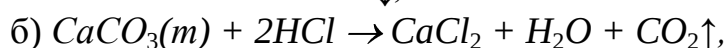
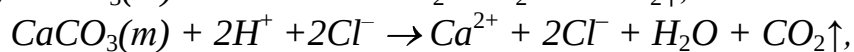
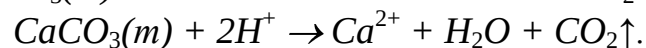
2. Расставьте коэффициенты.

3. Отметьте осадок, газ, слабодиссоциирующее вещество.

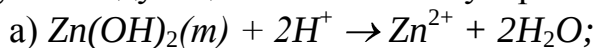
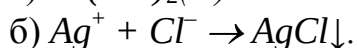
4. Запишите уравнение в ионно-молекулярном виде. Надо помнить, что только сильные электролиты записываются в форме ионов, а слабые электролиты, газы, осадки – записываются в форме молекул.

5. В кратком ионно-молекулярном уравнении одинаковые ионы из обеих частей равенства исключаются.

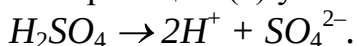
Для реакции (а) и (б) уравнения выглядят следующим образом:



Пример 2. Запишите молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют следующие ионно-молекулярные уравнения:

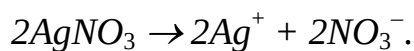


Решение. В левой части ионно-молекулярного уравнения указаны свободные ионы, которые образуются при диссоциации растворимых сильных электролитов. Следовательно, при составлении молекулярных уравнений следует из соответствующих растворимых сильных электролитов. Принимаем, что в реакции (а) участвует серная кислота:



Следовательно, $Zn(OH)_2(m) + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + 2H_2O$.

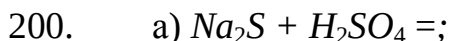
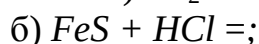
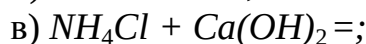
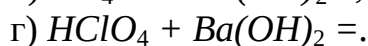
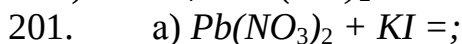
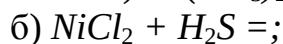
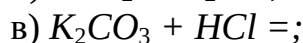
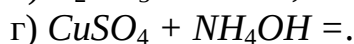
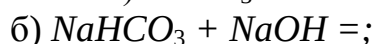
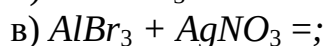
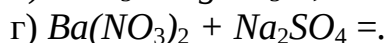
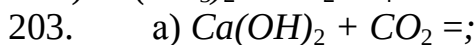
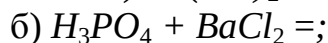
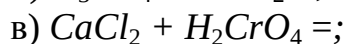
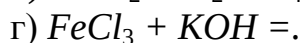
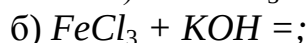
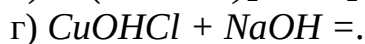
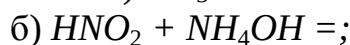
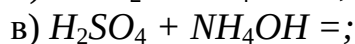
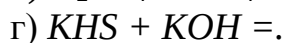
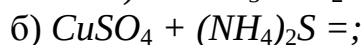
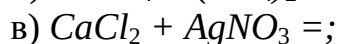
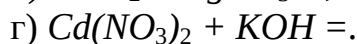
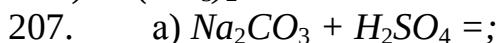
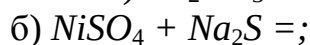
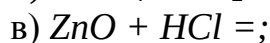
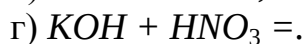
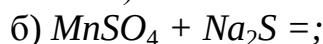
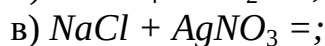
Принимаем, что в реакции (б) участвует азотнокислое серебро и хлорид магния:

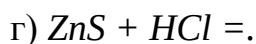
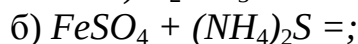
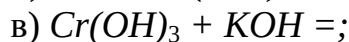
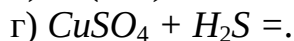


Следовательно, $2AgNO_3 + MgCl_2 \rightarrow 2AgCl\downarrow + Mg(NO_3)_2$.

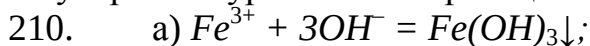
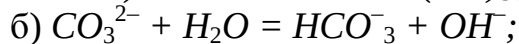
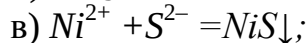
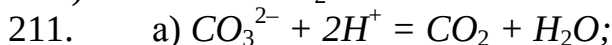
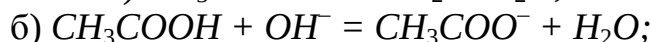
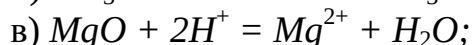
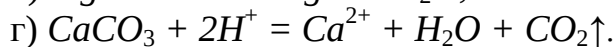
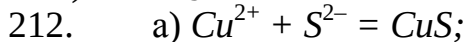
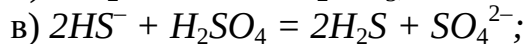
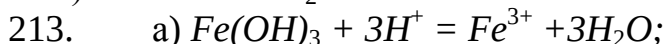
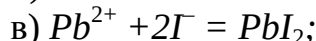
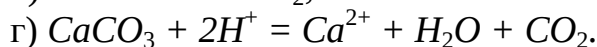
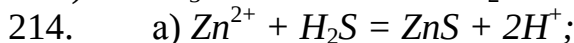
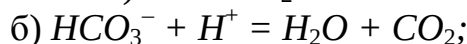
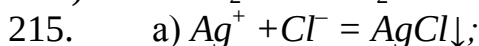
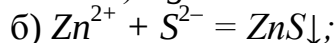
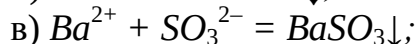
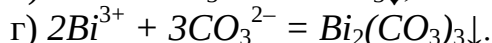
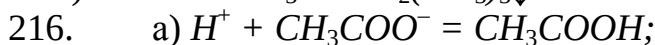
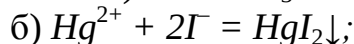
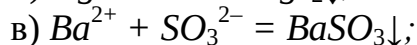
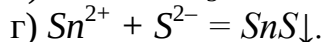
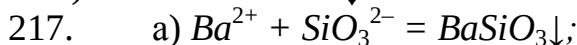
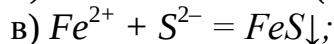
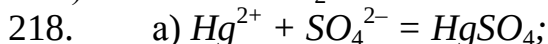
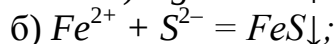
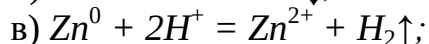
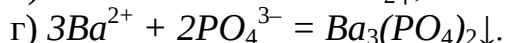
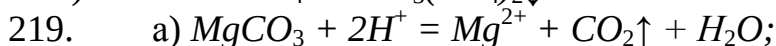
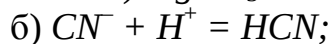
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

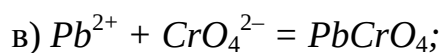
Написать в молекулярной и ионно-молекулярной формах уравнения реакций. Назвать все соединения.





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





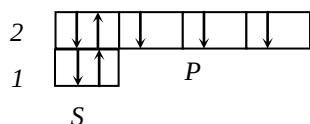
10. Окислительно-восстановительные реакции

[1, с. 271-287; 2, с. 255-295; 3, с. 235-241]

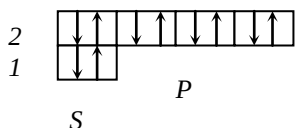
Решение типовых задач

Пример 1. Исходя из строения атома и степени окисления атома в соединениях N_2 , NH_3 , HNO_3 , определите, какие из приведенных веществ могут быть только восстановителями, только окислителями, а какие проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

Решение. Атом азота имеет следующую электронную формулу $1s^2 2s^2 2p^3$ или графическую:

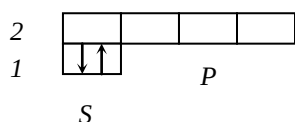


Степень окисления – это условный заряд атома, который вычисляется исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов. Степень окисления атома определяется не только числом отданных электронов, но и числом деформированных атомных орбиталей при образовании и полярных связей и зависит от степени возбуждения атома, вступающих в реакцию. В молекулах простых веществ с ковалентной неполярной связью (H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 и т.д.) степень окисления равна нулю, так как в этих молекулах не происходит деформации атомных орбиталей без поляризации связи. Условно принято процесс окисления отождествлять с отдачей электронов. Исходя из электронной формулы атома азота, данный элемент может либо отдать три электрона с p -подуровня и два с s -подуровня или принять три на p -подуровень. Значит атом азота может участвовать как в процессе восстановления, так и окисления. В молекуле NH_3 степень окисления азота равна (–3). Как видно из графической формулы:



атом азота как бы перетягивает к себе электроны от трех атомов водорода и приобретает способность в дальнейшем выступать в роли только восстановителя в процессе окисления.

В молекуле $\text{H}^+ \text{N}^{+5} \text{O}_3^{-2}$ степень окисления азота равна (+5), т.е. все пять электронов с внешнего уровня оттягиваются к более электроотрицательному



атому кислорода. Условно можно считать, что на внешнем уровне азота нет электронов и в данном состоянии азот может выполнять только функцию окислителя:

Пример 2. С помощью электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



Запишите электронную формулу иона окислителя.

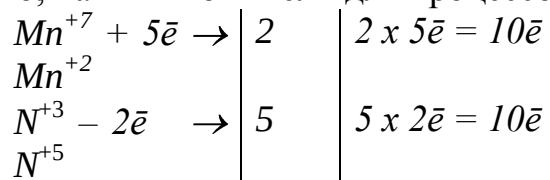
Решение. Для решения задачи такого типа предлагается следующий алгоритм:

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: $K^{+1}Mn^{+7}O_4^{-2}$, $Mn^{+2}S^{+6}O_4^{-2}$, $Na^{+1}N^{+3}O_2^{-2}$, $Na^{+1}N^{+5}O_3^{-2}$.
2. Составить электронные уравнения процессов окисления и восстановления и указать, какой ион (атом) выполняет функцию окислителя и восстановителя:

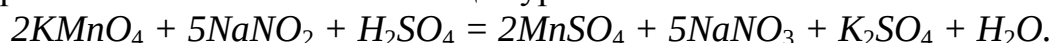
окислитель – $Mn^{+7} + 5\bar{e} = Mn^{+2} \rightarrow$ восстановление;

восстановитель – $N^{+3} - 2\bar{e} = N^{+5} \rightarrow$ окисление.

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



4. Перенести эти множители в общее уравнение:



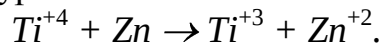
5. Подсчитать количество всех атомов в левой и правой частях в следующем порядке: а) количество атомов неметалла; б) количество атомов неметаллов; в) количество атомов водорода; г) количество атомов кислорода.

Уравнение будет иметь вид:



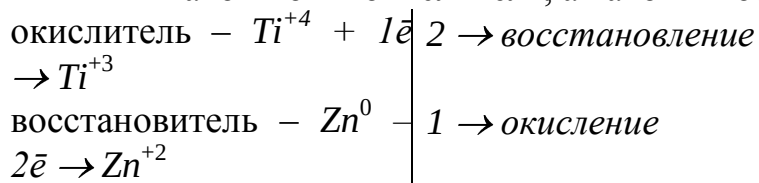
6. Окислителем будет являться ион Mn^{+7} . Его электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0 4s^0$, т.е. он способен в ходе реакции только принимать электроны.

Пример 3. Окислительно-восстановительная реакция выражается ионным уравнением:

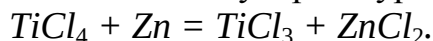


Составьте электронное и молекулярное уравнения этой реакции. Укажите, какой ион является окислителем, какой – восстановителем.

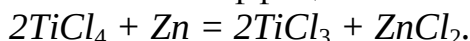
Решение. 1. необходимо составить уравнение электронного баланса и выявить какой ион – окислитель, а какой – восстановитель:



2. Записать молекулярное уравнение. Для катионов подобрать анионы:



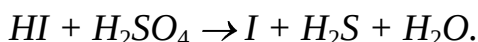
3. Расставить коэффициенты:



КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

В задачах назовите все химические соединения.

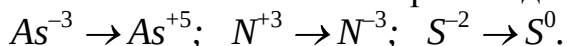
220. На основе электронного строения атома и ионов укажите, могут ли быть окислителями: атомы натрия, катионы водорода, натрит-ион, кислород в степени окисления -2 , йод в степени окисления 0 . На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции идущей по схеме:



221. Исходя из степени окисления фосфора в соединениях PH_3 , H_3PO_3 , H_3PO_4 , определите, какой из них является только окислителем, только восстановителем, а какие могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Подтвердите это, исходя из электронной структуры атома фосфора. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



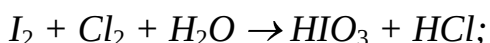
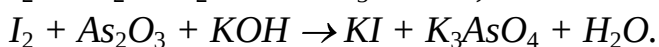
222. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс – окисление или восстановление – происходит при следующих превращениях:



Один из примеров разберите с точки зрения строения атома. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



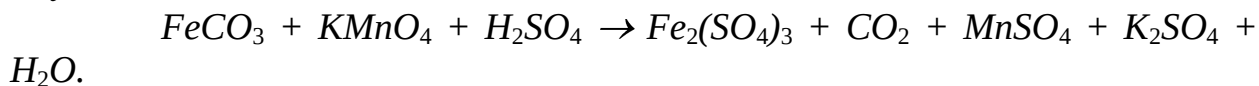
223. Укажите, в каком случае йод является окислителем, в каком – восстановителем. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, идущих по схемам:



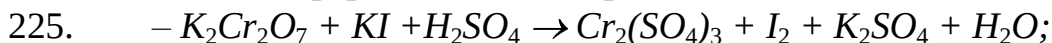
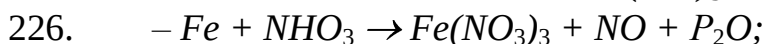
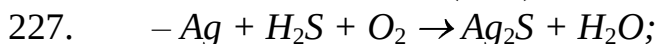
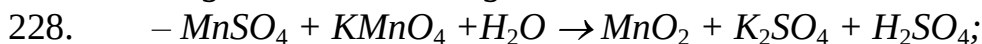
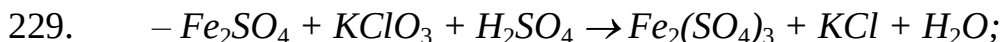
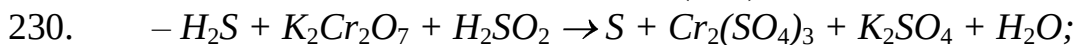
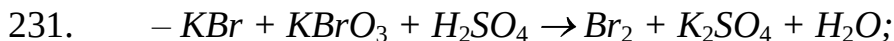
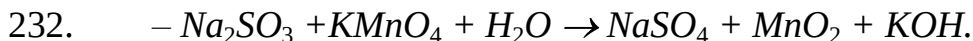
Напишите электронную формулу атома йода.

224. Какие из ионов Fe^{+3} , Br^- и Mn^{+2} могут участвовать в реакциях в качестве только восстановителей, только окислителей, окислителей и восстановителей. Подтвердите это с помощью электронных формул. На основании

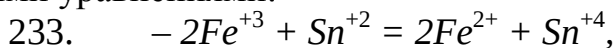
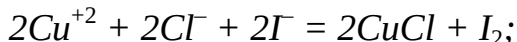
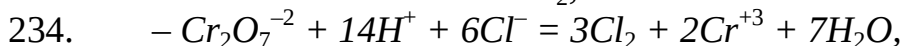
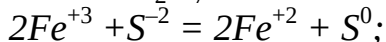
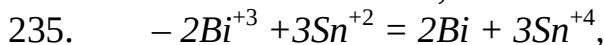
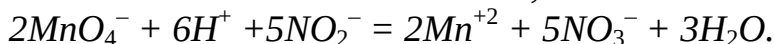
электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



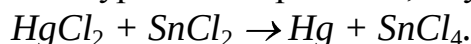
266-273. Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем. Запишите электронную формулу элемента в окислительной и восстановительной формах. Реакции протекают по схеме:



274-276. Составьте молекулярные и ионные уравнения. Для каждой реакции укажите ион-окислитель и ион-восстановитель. Напишите их электронные формулы. Окислительно-восстановительные реакции выражаются ионными уравнениями:

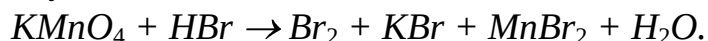


236. Какие из перечисленных ионов могут служить восстановителями, а какие – не могут и почему: S^{-2} , Mg^{+2} , Sn^{+4} , Cl^- ? Напишите электронные формулы этих ионов. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:

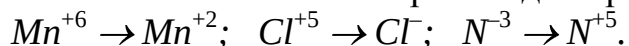


Укажите, какой ион является окислителем, какой – восстановителем.

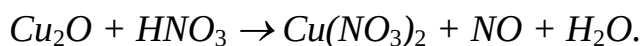
237. Исходя из степени окисления марганца, азота, серы в соединениях KMnO_4 , HNO_2 , H_2S , определите, какие из них являются только окислителем, только восстановителем, какие проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства. Объясните это с точки зрения строения атома. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



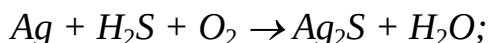
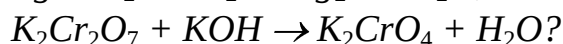
238. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс – окисление или восстановление – происходит при следующих превращениях:



Напишите электронные формулы этих ионов. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты:



239. Какие из приведенных реакций являются окислительно-восстановительными:



Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. Укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем.

11. Электродные потенциалы и ЭДС

[1, с. 273-277; 2, с. 270-285; 3, с. 250-258]

Решение типовых задач

Пример 1. Гальванический элемент состоит из металлического цинка, погруженного в 0,1 М раствора нитрата цинка, и металлического свинца, погруженного в 0,02 М раствора нитрата свинца. Вычислите ЭДС элемента, напишите уравнения электронных процессов, составьте схему элемента.

Решение. Для определения ЭДС элемента необходимо вычислить электродные потенциалы металлов по уравнению Нернста, так как $[\text{Me}^{n+}]$ не равна 1 г-ион/л:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Me}^{n+}],$$

где E_0 – стандартный электронный потенциал (табл. П.4); R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/град; F – число Фарадея, равное 96500 кулонов; T – температура (для условия $T = 298$ К). Если подставить в уравнение Нернста указанные величины для стандартных условий и перейти к десятичному логарифму, то уравнение примет вид:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}],$$

где E_0 – для цинка и свинца соответственного равны – 0,76 и –0,13 В. Определяем электронные потенциалы этих металлов при данных концентрациях:

$$E(\text{Zn}) = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,76 + 0,03(-1) = -0,79 \text{ В};$$

$$E(\text{Pb}) = -0,13 + \frac{0,059}{2} \lg 0,02 = -0,13 + 0,03(-1,7) = -0,18 \text{ В}.$$

Поскольку $E(\text{Pb}) > E(\text{Zn})$, то на свинцовом электроде будет происходить восстановление $\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^0$, т.е. он будет служить катодом. На цинковом электроде будет протекать процесс окисления: $\text{Zn}^0 = \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$ и этот электрод будет являться анодом. ЭДС элемента рассчитывается как разность электродных потенциалов катода (окислителя) и анода (восстановителя):

$$E^0 = E(\text{Pb}) - E(\text{Zn}) = -0,18 - (-0,79) = 0,61 \text{ В}.$$

Схема гальванического элемента имеет вид:



Пример 2. Какие процессы происходят в гальваническом элементе, состоящем из серебряных электродов, опущенных в растворы 0,01М и 0,1 М азотнокислого серебра:



В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи при работе гальванического элемента?

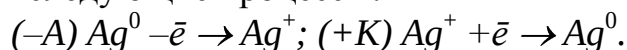
Решение. Определение анода и катода в таком гальваническом элементе базируется на сравнении электродных потенциалов, вычисление которых производится с использованием уравнения Нернста. Для левого электрода E_1 :

$$E_1 = 0,80 + \frac{0,059}{1} \lg 0,001 = 0,80 + 0,059(-3) = 0,62 \text{ В},$$

для правого E_2 :

$$E_2 = 0,80 + \frac{0,059}{1} \lg 0,1 = 0,80 + 0,059(-1) = 0,74 \text{ В}.$$

Так как $E_1 < E_2$, то левый электрод будет служить анодом, т.е. отрицательным электродом элемента, и значит, электроны будут перемещаться во внешней цепи от левого электрода (анода) к правому (катоду). На электродах будут протекать следующие процессы:



На аноде серебро будет растворяться, а на катоде – осаждаться.

Пример 3. В гальваническом элементе протекает самопроизвольная реакция: $Fe^0 + Cd^{2+} \rightarrow Cd^0 + Fe^{2+}$. Какой из электродов служит анодом?

Решение. Из реакции можно заключить, что гальванический элемент включает железный и кадмиевый электроды. Окислительно-восстановительную реакцию, которая лежит в основе данного гальванического элемента, можно разделить на две части: а) на железном электроде $Fe^0 - 2\bar{e} = Fe^{2+}$; б) на кадмиевом электроде $Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd^0$. Первая характерна для анодных процессов (окисление), вторая – для катодных (восстановление). Следовательно, железный электрод служит анодом (он окисляется), кадмиевый – катодом (катионы Cd^{2+} восстанавливаются). Это рассуждение согласуется с величинами стандартных электродных потенциалов металлов:

$$E_{Cd^0 / Cd^{2+}} > E_{Fe^0 / Fe^{2+}} \text{ (см. табл. П.4)}$$

$$E_{Fe^{2+} / Fe^0} = 0,440 \text{ В}; \quad E_{Cd^{2+} / Cd^0} = 0,403 \text{ В}.$$

Пример 4. Магниевую пластинку опустили в раствор соли магния. Электродный потенциал магния оказался равен $-2,41$ В. Вычислить концентрацию ионов магния в г-ион/л.

Решение. На основании уравнения Нернста (см. выше):

$$-2,41 = -2,37 + \frac{0,059}{2} \lg [Mg^{2+}];$$

$$\text{отсюда} \quad -0,04 = -0,029 \lg [Mg^{2+}],$$

$$\lg [Mg^{2+}] = -\frac{0,04}{0,029} = -1,3793 = -2,6207.$$

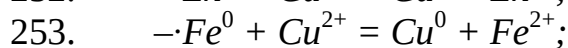
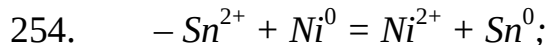
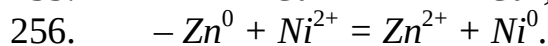
$$[Mg^{2+}] = 4,17 \cdot 10^{-2} \text{ г-моль/л}.$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

241-249. Для гальванических элементов, состав которых дан в приведенных ниже задачах, вычислить ЭДС, написать уравнения электродных процессов, составить схему элемента:

240. – железа, погруженного в 0,01 М раствор $Fe(NO_3)_2$, и серебра в 0,01 М растворе $AgNO_3$;
241. – свинца и никеля в 0,01 М растворах своих солей;
242. – свинца и меди в 0,1 М растворах своих солей;
243. – меди, погруженной в 0,001 М и 0,01 М растворе;
244. – цинка в 0,001 М растворе $ZnCl_2$ и меди в 0,01 М растворе $CuSO_4$;
245. – железа и серебра в 0,01 М растворах своих солей;
246. – платины, погруженной в 0,1 М и 0,01 М растворы;
247. – свинцовой и магниевой пластин, опущенных в растворы своих солей с концентрацией $[Pb^{2+}] = [Mg^{2+}] = 0,01$ г-ион/л;
248. – медных пластин, опущенных в растворы 0,1 н и 0,01 н $CuSO_4$;
- 250-252. Вычислить концентрацию ионов металла в растворах собственных солей, если:
249. – электродный потенциал марганцевого электрода составляет – 1,2 В;
250. – электродный потенциал железа равен -0,43 В;
251. – электродный потенциал цинкового электрода на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала.

253-257. Определить анод и катод и написать уравнения процессов, протекающих на них, если при стандартных условиях в гальваническом элементе самопроизвольно протекают следующие реакции. Рассчитать ЭДС этих элементов:



257. Составить схему работы гальванического элемента, образованного железом и свинцом, погруженными в 0,005 М растворы их солей. Рассчитать ЭДС этого элемента и изменение величины энергии Гиббса. Записать уравнения электродных процессов.

258. Определить, какой из электродов отрицательней в паре $Al^{3+}|Al$ и $Ni^{2+}|Ni$. Рассчитать ЭДС образующегося гальванического элемента, записать уравнения электродных процессов.

259. Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь является положительным электродом, а в другом – отрицательным. Записать уравнения электродных процессов.

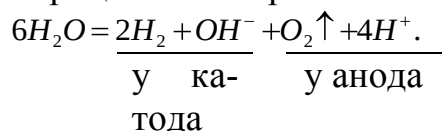
12. Электролиз

[1, с. 242-286; 2, с. 285-289; 3, с.262-268]

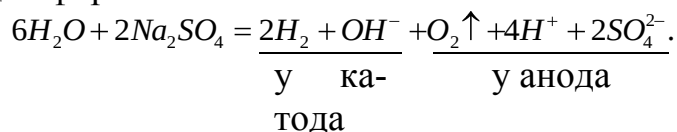
Решение типовых задач

Пример 1. Написать уравнения процессов, происходящих при электролизе водного раствора сульфата натрия с инертным анодом.

Решение. Стандартный электродный потенциал системы $Na^+ + \bar{e} = Na^0$ ($-2,71$ В) значительно отрицательнее потенциала водородного электрода и нейтральной водной среде ($E_{2H^+/H_2} = -0,41В$). Поэтому на катоде будет происходить электрохимическое восстановление воды, сопровождающееся выделением водорода с образованием ионов OH^- в приэлектродном слое: $2H_2O + 2\bar{e} = H_2\uparrow + 2OH^-$. Ионы Na^+ , приходящие к катоду, будут накапливаться в прилегающем к нему объеме (катодное пространство). На аноде будет происходить электрохимическое окисление воды, приводящее к выделению кислорода: $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4\bar{e}$, поскольку отвечающие этой системе стандартный электродный потенциал ($+1,23$ В), значительно ниже, чем стандартный электродный потенциал ($+2,01$ В), характеризующий систему $2SO_4 - 2\bar{e} \rightarrow S_2O_3$. Ионы SO_4^{2-} , движущиеся при электролизе к аноду, будут накапливаться в прианодном пространстве. Умножая уравнения катодного пространства на два и складывая его с уравнением анодного процесса, получаем суммарное уравнение процесса электролиза:



Учитывая, что одновременно происходит накопление ионов OH^- в катодном пространстве, суммарное уравнение процесса электролиза можно записать в следующей форме:



Таким образом, одновременно с выделением водорода и кислорода образуются гидроксид натрия (в катодном пространстве) и серная кислота (в анодном пространстве).

Пример 2. Ток силой 6А пропускаем через водный раствор серной кислоты в течение 1,5 ч. Вычислить массу разложившейся воды и объем выделившихся кислорода и водорода (условия нормальные).

Решение. Массу разложившейся воды находим из уравнения закона Фарадея:

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot I \cdot t}{96500},$$

где m – масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде, г; $\mathcal{E}$ – эквивалентная масса вещества, г/моль; I – сила тока, А; t – продолжительность электролиза, с.

В нашем примере $I = 6А$, $\mathcal{E} = 9$ г/моль, $t = 1,5$ ч = 5400 с. подставив в уравнение закона Фарадея значения величин, получаем:

$$m(H_2O) = \frac{9 \cdot 6 \cdot 5400}{96500} = 3,02 \text{ г.}$$

При вычислении объемов выделившихся газов представим уравнение закона Фарадея в следующей форме:

$$V = \frac{V_{\text{э}} \cdot I \cdot t}{F},$$

где V – объем выделившегося газа, л; $V_{\text{э}}$ – его эквивалентный объем, л/моль.

Поскольку при нормальных условиях эквивалентный объем водорода равен 11,2 л/моль, а кислорода – 5,6 л/моль, то получаем:

$$V(\text{H}_2) = \frac{11,2 \cdot 6 \cdot 5400}{96500} = 3,75 \text{ л},$$

$$V(\text{O}_2) = \frac{5,6 \cdot 6 \cdot 5400}{96500} = 1,88 \text{ л}.$$

Пример 3. Ток силой 2,5 А, проходящий через раствор электролита, за 30 мин выделяет из раствора 2,77 г металла. Найти эквивалентную массу металла.

Решение. Решим уравнение по закону Фарадея относительно эквивалентной массы металла $\text{Э} = \frac{m \cdot F}{I \cdot t}$. Подставим в него данные задачи ($m = 2,77$ г; $I = 2,5$ А; $t = 30$ мин = 1800 с):

$$\text{Э} = \frac{m \cdot F}{I \cdot t} = \frac{2,77 \cdot 96500}{2,5 \cdot 1800} = 59,4 \text{ г/моль}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

260. Какую массу алюминия можно получить при электролизе расплава Al_2O_3 , если в течение 1 ч пропускали ток силой 20000 А при выходе по току 85 %?

261. Через раствор соли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в течение 2,45 ч пропускали ток силой 3,5 А. Определите, на сколько граммов за это время уменьшилась масса никелевого анода.

262. Определите время, необходимое для получения 1 кг металлического натрия при электролизе расплава гидроксида натрия при силе тока 2500 А. Какой объем кислорода был выделен?

263. Для получения 1 м³ хлора при электролизе водного раствора хлорида магния было пропущено через раствор 2423 А·ч электричества. Вычислите выход по току. Дайте полную схему электролиза раствора MgCl_2 с применением графитовых электродов.

265-271. Указать продукты электролиза и составить уравнения электродных процессов следующих электролитов:

264. – водного раствора NaOH с инертным анодом;

265. · расплава NaOH ;

266. – водного раствора сульфата меди с инертным анодом;

267. – водного раствора хлорида меди с инертным анодом;

268. – водного раствора нитрата серебра с инертным анодом ;

269. – водного раствора хлорида натрия с угольным анодом;

270. – водного раствора иодида калия с угольным анодом.

272-275. Определить анодный и катодный процессы, природу и объем выделившихся газов при нормальных условиях, если:

271. – ток силой 3 А пропускать через водный раствор сульфата натрия в течение 3 ч;
272. – ток силой 6 А пропускать через водный раствор сульфата магния в течение 30 мин;
273. – ток силой 1,5 А пропускать через водный раствор гидроксида калия в течение 30 мин;
274. – ток силой 2 А пропускать через водный раствор нитрата кальция в течение 2 ч.
- 276-280. Записать электродные процессы и вычислить эквивалентную массу металла, если:
275. – за 25 мин из раствора NiSO_4 ток силой 1,1 А выделил 0,5 г Ni ;
276. – за 1,5 ч ток силой 1,8 А выделил из раствора ZnCl_2 3,294 г металла;
277. – за 8 мин ток силой 0,5 А выделил из раствора AgNO_3 0,27 г Ag ;
278. – за 40 мин ток силой 1,2 А выделил из раствора CuSO_4 0,948 г Cu ;
279. – за 10 мин ток силой 5 А выделил из раствора платиновой соли 1,517 г Pt .

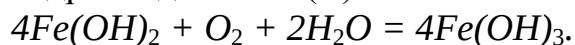
13. Коррозия металлов

[1, с. 285–287; 2, с. 536–547; 3, с. 508–535]

Решение типовых задач

Пример 1. В железной конструкции, эксплуатируемой во влажном воздухе, содержатся детали из меди. Как это отразится на коррозии железа? Написать уравнения процессов в ионной и молекулярной формах.

Решение. В ряду напряжений железо стоит слева от меди и имеет более отрицательный потенциал восстановления, поэтому железо будет отрицательным (анодом), а медь – положительным электродом (катодом). В результате образования гальванического элемента $\text{Fe}|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2|\text{Cu}$ коррозия железа будет усилена. На электродах протекают следующие процессы; (–А) $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; (+К) $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$. В последующем кислород воздуха окисляет гидроксид железа (II):



КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

280. Цинк склепан с медью. Какой из металлов будет подвергаться коррозии, если эти металлы попадут в кислотную среду? Составьте схему гальванического элемента, образующегося в данных условиях. Подсчитайте ЭДС этого элемента.

281. Железо покрыто никелем. Какой из металлов будет корродировать в случае разрушения поверхности покрытия в кислой среде? Составьте схему гальванического элемента, образующегося в данных условиях.

282. Олово спаяно с серебром. Какой из металлов будет корродировать, если эта пара металлов попадет в щелочную среду?

284-288. Найти катод и анод в металлических конструкциях, имеющих контакты из разных металлов и подвергающихся коррозии. Написать ионные и молекулярные уравнения электрохимической коррозии во влажной среде, если:

283. – швы алюминиевого аппарата склепаны медными заклепками;

284. – цинковые металлические листы связаны алюминиевой проволокой;

285. – на стальной обшивке корабля заклепаны магниевые пластины;

286. – химический аппарат, выполненный из луженого железа, имеет царапины.

287. – химический аппарат, выполненный из оцинкованного железа, имеет царапины.

289-296. Какое покрытие называется анодным, а какое – катодным? Назвать несколько металлов, которые могут служить для анодного и катодного покрытия железа. Составить электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа:

288. – покрытого кобальтом (воздух влажный);

289. – покрытого платиной (влажная среда);

290. – покрытого медью (среда кислая);

291. – покрытого палладием (воздух влажный);

292. – покрытого цинком (среда кислая);

293. – покрытого золотом (среда влажная);

294. – покрытого серебром (воздух влажный);

295. – покрытого оловом (среда кислая).

297-298. Составить электронные и ионные уравнения реакций, происходящих на указанных пластинках, опущенных в растворы кислот. Какие процессы будут происходить на пластинках? Какая из пластинок будет корродировать, если пластины соединить проводником:

296. – цинковая и железная опущены в раствор серной кислоты;

297. – медная и железная опущены в раствор соляной кислоты.

299-300. Назвать вид коррозии и написать электронные и ионные уравнения электродных процессов:

298. – чугунная плита (сплав железа с углеродом) подвергается воздействию слабокислой среды;

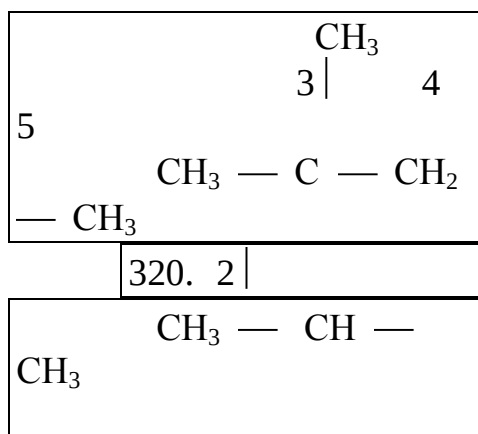
299. – чугунная плита подвержена действию загрязненного промышленными выбросами воздуха (SO_2 , NO_2 , NO , H_2S и т.д.).

14. Органическая химия.

[2, с.446-507; 8, с.450-474; 9, с.369-392; 10, с.25-27, 312-313, 353-358, 410-412]

Решения типовых задач.

Пример 1. Назовите по международной заместительной и рациональной номенклатурам углеводород строения:



Решение: по
туре за основу
мую длинную

заместительной номенкла-
соединения выбирают са-
цепь, содержащую макси-

мальное число заместителей. Порядок нумерации выбирают таким образом, чтобы сумма номеров локантов была наименьшей. Локант – атом углерода в цепи, у которого находится заместитель. В названии сначала перечисляют все заместители в алфавитном порядке, затем указывают название главной цепи в соответствии с числом атомов углерода.

По заместительной номенклатуре данный углеводород называется 2, 3, 3 – триметилпентан.

По рациональной номенклатуре выбирают наиболее замещенный атом углерода, принимают его за простейший, а соединенные с ним радикалы рассматривают как заместители в молекуле метана.

По рациональной номенклатуре данный углеводород называется диметилизопропилэтилметан.

Пример 2. Напишите структурные изомеры состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Сколько у них первичных, вторичных, третичных соединений.

Решение: $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ бутанол-1 (первичный спирт, т.к. атом углерода, связанный с функциональной группой, связан в структуре с одним углеводородным радикалом).

$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$		
	320.	бутанол-2 (вторичный спирт)
<div style="text-align: center;">ОН</div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{ccccc} & & \text{CH}_3 & & \\ & & & & \\ 1 & 2 & & 3 & \\ \text{CH}_3 & - & \text{C} & - & \text{CH}_3 \\ & & & & \\ & & \text{ОН} & & \end{array}$ </div> <div style="text-align: left;"> <p>2- метилпропанол-2 (третичный спирт)</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{ccccc} 3 & & 2 & & 1 \\ \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\ & & & & \end{array}$ </div> <div style="text-align: left;"> <p>2- метилпропанол-1 (первичный спирт)</p> </div> </div>		
	320.	
<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> CH_3 ОН </div>		

Соединение состав $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ может соответствовать не только спирту, но и простому эфиру.

$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	1- метоксипропан
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	этоксипропан
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	2 – метоксипропан

Виды структурной изомерии:

по положению функциональной группы, по изменению строения углеродной цепи, межклассовая изомерия.

Пример 3.

Составить структурную формулу акриловой кислоты. Написать ее взаимодействие с этанолом. Составить схему полимеризации образующегося продукта.

Решение: акрилоавая – тривиальное название пропеновой кислоты.

301. Напишите структурные формулы изомеров C_6H_{14} :
а) нормального строения; б) с двумя третичными атомами углерода; в) с четвертичным атомом углерода; г) два изомера с одним третичным атомом углерода. Назовите каждый изомер по заместительной (международной) и по рациональной номенклатурам.
302. Какие хлорпроизводные могут быть получены замещением одного атома водорода на хлор в: а) пропане; б) изобутане; в) 2-метилбутане?
303. Напишите структурную формулу алкена состава C_6H_{12} , который имеет один четвертичный атом углерода и назовите его по международной номенклатуре.
304. С помощью каких химических реакций можно отличить друг от друга пропан и пропилен?
305. Напишите схему полимеризации 4-метил-1-пентена.
306. В чем сходство и в чем различие химического поведения алкенов и алкинов?
307. Как химическим путем выделить бутин-2 из смеси его с бутином-1?
308. Какие продукты реакции получаются при окислении раствором перманганата калия: а) этилбензола; б) *n*-ксилола?
309. Исходя из бензола и используя последовательно необходимые реакции, получите м-бромнитробензол и о-бромнитробензол.
310. Напишите структурные формулы изомерных третичных одноатомных спиртов состава $C_6H_{13}OH$.
311. Расположите в ряд по возрастающей кислотности следующие соединения: глицерин, этиловый спирт, этиленгликоль.
312. Выведите формулы всех изомерных альдегидов и кетонов состава $C_5H_{10}O$ и назовите их по заместительной номенклатуре.
313. Расположите в ряд по увеличению активности в реакциях присоединения по карбонильной группе следующие соединения: формальдегид, ацетальдегид, ацетон. Чем объяснить различие в активности?
314. Чем объясняются более кислые по сравнению со спиртами свойства карбоновых кислот?
315. Объясните, почему α -хлорзамещенные кислоты более сильные, чем незамещенные.
316. Напишите формулы следующих аминокислот в виде биполярных ионов:
а) α -аланина; б) фенилаланина; в) α -аминоизомасляной кислоты.
317. Напишите структурные формулы нитросоединений состава $C_4H_9NO_2$. Сколько среди них первичных, вторичных и третичных нитросоединений?
318. Напишите структурную формулу метакриловой кислоты. Какое соединение получается при взаимодействии ее с метиловым спиртом? Напишите уравнение реакции. Составьте схему полимеризации образующегося продукта.
319. Каковы различия в свойствах предельных и непредельных углеводородов? Составьте схему образования каучука из дивинила и стирола. Что такое вулканизация?

320. Какие полимеры называют стереорегулярными? Чем объясняется более высокая температура плавления и большая механическая прочность стереорегулярных полимеров по сравнению с нерегулярными полимерами?

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА №1
Варианты контрольных заданий

Номер варианта	Номер кон- трольного зада- ния	Номера задач, относящихся к данному заданию								
1	2	3								
1,100	1	1	21	41	61	81	101	121	141	161
2, 99	1	2	22	42	62	82	102	122	142	162
3, 98	1	3	23	43	63	83	103	123	143	163
4, 97	1	4	24	44	64	84	104	124	144	164
5, 96	1	5	25	45	65	85	105	125	145	165
6, 95	1	6	26	46	66	86	106	126	146	166
7, 94	1	7	27	47	67	87	107	127	147	167
8, 93	1	8	28	48	68	88	108	128	148	168
9, 92	1	9	29	49	69	89	109	129	149	169
10, 91	1	10	30	50	70	90	110	130	150	170
11, 90	1	11	31	51	71	91	111	131	151	171
12, 89	1	12	32	52	72	92	112	132	152	172
13, 88	1	13	33	53	73	93	113	133	153	173
14, 87	1	14	34	54	74	94	114	134	154	174
15, 86	1	15	35	55	75	95	115	135	155	175
16, 85	1	16	36	56	76	96	116	136	156	176
17, 84	1	17	37	57	77	97	117	137	157	177
18, 83	1	18	38	58	78	98	118	138	158	178
19, 82	1	19	39	59	79	99	119	139	159	179
20, 81	1	20	40	60	80	100	120	140	160	180
21, 80	1	1	21	41	61	81	101	121	141	161
22, 79	1	2	22	42	62	82	102	122	142	162
23, 78	1	3	23	43	63	83	103	123	143	163
24, 77	1	4	24	44	64	84	104	124	144	164
25, 76	1	5	25	45	65	85	105	125	145	165
26, 75	1	6	26	46	66	86	106	126	146	166
27, 74	1	7	27	47	67	87	107	127	147	167
28, 73	1	8	28	48	68	88	108	128	148	168
29, 72	1	9	29	49	69	89	109	129	149	169
30, 71	1	10	30	50	70	90	110	130	150	170
31, 70	1	11	31	51	71	91	111	131	151	171
32, 69	1	12	32	52	72	92	112	132	152	172
33, 68	1	13	33	53	73	93	113	133	153	173
34, 67	1	14	34	54	74	94	114	134	154	174
35, 66	1	15	35	55	75	95	115	135	155	175
36, 65	1	16	36	56	76	96	116	136	156	176
37, 64	1	17	37	57	77	97	117	137	157	177
38, 63	1	18	38	58	78	98	118	138	158	178
39, 62	1	19	39	59	79	99	119	139	159	179
40, 61	1	20	40	60	80	100	120	140	160	180
41, 60	1	1	21	41	61	81	101	121	141	161
42, 59	1	2	22	42	62	82	102	122	142	162
43, 58	1	3	23	43	63	83	103	123	143	163
44, 57	1	4	24	44	64	84	104	124	144	164
45, 56	1	5	25	45	65	85	105	125	145	165
46, 55	1	6	26	46	66	86	106	126	146	166
47, 54	1	7	27	47	67	87	107	127	147	167
48, 53	1	8	28	48	68	88	108	128	148	168
49, 52	1	9	29	49	69	89	109	129	149	169
50, 51	1	10	30	50	70	90	110	130	150	170

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА №2
Варианты контрольных заданий

Номер варианта	Номер контрольного задания	Номера задач, относящихся к данному заданию						
1	2	3						
1,100	2	181	201	221	241	261	281	301
2, 99	2	182	202	222	242	262	282	302
3, 98	2	183	203	223	243	263	283	303
4, 97	2	184	204	224	244	264	284	304
5, 96	2	185	205	225	245	265	285	305
6, 95	2	186	206	226	246	266	286	306
7, 94	2	187	207	227	247	267	287	307
8, 93	2	188	208	228	248	268	288	308
9, 92	2	189	209	229	249	269	289	309
10, 91	2	190	210	230	250	270	290	310
11, 90	2	191	211	231	251	271	291	311
12, 89	2	192	212	232	252	272	292	312
13, 88	2	193	213	233	253	273	293	313
14, 87	2	194	214	234	254	274	294	314
15, 86	2	195	215	235	255	275	295	315
16, 85	2	196	216	236	256	276	296	316
17, 84	2	197	217	237	257	277	297	317
18, 83	2	198	218	238	258	278	298	318
19, 82	2	199	219	239	259	279	299	319
20, 81	2	200	220	240	260	280	300	320
21, 80	2	181	201	221	241	261	281	301
22, 79	2	182	202	222	242	262	282	302
23, 78	2	183	203	223	243	263	283	303
24, 77	2	184	204	224	244	264	284	304
25, 76	2	185	205	225	245	265	285	305
26, 75	2	186	206	226	246	266	286	306
27, 74	2	187	207	227	247	267	287	307
28, 73	2	188	208	228	248	268	288	308
29, 72	2	189	209	229	249	269	289	309
30, 71	2	190	210	230	250	270	290	310
31, 70	2	191	211	231	251	271	291	311
32, 69	2	192	212	232	252	272	292	312
33, 68	2	193	213	233	253	273	293	313
34, 67	2	194	214	234	254	274	294	314
35, 66	2	195	215	235	255	275	295	315
36, 65	2	196	216	236	256	276	296	316
37, 64	2	197	217	237	257	277	297	317
38, 63	2	198	218	238	258	278	298	318
39, 62	2	199	219	239	259	279	299	319
40, 61	2	200	220	240	260	280	300	320
41, 60	2	181	201	221	241	261	281	301
42, 59	2	182	202	222	242	262	282	302
43, 58	2	183	203	223	243	263	283	303
44, 57	2	184	204	224	244	264	284	304
45, 56	2	185	205	225	245	265	285	305
46, 55	2	186	206	226	246	266	286	306
47, 54	2	187	207	227	247	267	287	307
48, 53	2	188	208	228	248	268	288	308
49, 52	2	189	209	229	249	269	289	309
50, 51	2	190	210	230	250	270	290	310

Таблица П.3

Термодинамические константы некоторых веществ

Вещество	$\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}, \text{ кДж/моль}$	$\Delta G^\circ_{\text{обр } 298}, \text{ кДж/моль}$	$S^\circ_{298}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$
$\text{Al}(\kappa)$	0	0	28,35
$\text{Al}_2\text{O}_3(\kappa)$	-1676,0	-1582,0	50,92
$\text{C}(\text{алмаз}, \kappa)$	1,828	2,833	2,36
$\text{C}(\text{графит}, \kappa)$	0	0	5,74
$\text{CCl}_4(\text{г})$	-102,93	-60,63	309,7
$\text{CO}(\text{г})$	-110,52	-137,14	197,4
$\text{CO}_2(\text{г})$	-393,51	-397,38	213,68
$\text{CS}_2(\text{ж})$	88,7	64,4	151,1
$\text{CaO}(\kappa)$	-635,5	-604,2	39,7
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\kappa)$	-986,6	-893,8	76,1
$\text{CaCO}_3(\kappa)$	-1206,9	-1128,8	92,9
$\text{Cl}_2(\text{г})$	0	0	222,9
$\text{CuO}(\kappa)$	-162	-129,4	42,63
$\text{CH}_4(\text{г})$	-74,85	-50,85	186,27
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$	226,75	209,21	20,82
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$	52,28	68,14	219,4
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{г})$	82,93	129,68	269,20
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$	49,03	124,38	173,26
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$	-115,90	-109,94	218,78
$\text{CH}_2\text{O}(\text{г})$	-238,57	-166,27	126,78
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$	-276,98	-174,15	160,67
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$	52,3	68,1	219,4
$\text{Fe}(\kappa)$	0	0	27,15
$\text{FeO}(\kappa)$	-264,8	-244,3	60,75
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\kappa)$	-922,3	-740,3	87,4
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\kappa)$	-1117,1	-1014	146,2
$\text{H}_2(\text{г})$	0	0	130,52
$\text{H}_2\text{O}(\text{н})$	-241,82	-228,61	188,72
$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-285,83	-237,24	70,08
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{ж})$	-187,8	-120,4	109,5
$\text{HCl}(\text{г})$	-91,8	-94,79	186,8
$\text{HCl}(\text{р})$	-166,9	-131,2	56,5
$\text{MgCO}_3(\kappa)$	-1113	-1029,3	565,7
$\text{MgO}(\kappa)$	-601,8	-569,6	26,9
$\text{N}_2(\text{г})$	0	0	199,9
$\text{NH}_3(\text{г})$	-46,19	-16,71	192,6
$\text{NH}_4\text{NO}_3(\kappa)$	-365,4	-183,8	151,0
$\text{NH}_4\text{Cl}(\kappa)$	-314,2	-203,2	95,8
$\text{NO}(\text{г})$	90,25	86,58	210,6
$\text{NO}_2(\text{г})$	33	51,5	240,2
$\text{N}_2\text{O}(\text{г})$	82,1	104,2	220
$\text{NiO}(\kappa)$	-239,7	-211,6	37,99
$\text{O}_2(\text{г})$	0	0	205,04
$\text{O}_3(\text{г})$	142,3	162,7	238,8
$\text{PCl}_3(\text{г})$	-287,02	-260,5	311,7
$\text{PCl}_5(\text{г})$	-374,0	-305,4	364,5
$\text{PbO}(\kappa)$	-219,3	-189,1	66,2
$\text{PbO}_2(\kappa)$	-276,6	-218,3	74,89
PbS	-100,4	-98,77	91,2
$\text{SO}_2(\text{г})$	-296,1	-300,2	248,1
$\text{SO}_3(\text{г})$	-396,1	-370	265,4
$\text{TiO}_2(\kappa)$	-943,9	-888,6	50,33
$\text{V}_2\text{O}_5(\kappa)$	-1552	-1421,2	131
$\text{Zn}(\kappa)$	0	0	41,63

$ZnO(\kappa)$	-350,6	-320,7	43,64
$P_2O_5(\kappa)$	-1432,0	-1348,8	114,5
$C_6H_{12}O_6(\kappa)$	-1274	-911	212

Таблица П.4

Стандартные электродные потенциалы
в водных растворах при 298 К

Электрод	$E^\circ, \text{В}$
Li^+ / Li	-3,045
K^+ / K	-2,925
Ba^{2+} / Ba	-2,90
Ca^{2+} / Ca	-2,87
Na^+ / Na	-2,714
Mg^{2+} / Mg	-2,37
Al^{3+} / Al	-1,66
Mn^{2+} / Mn	-1,18
Zn^{2+} / Zn	-0,763
Cr^{3+} / Cr	-0,74
Fe^0 / Fe	-0,44
Cd^{2+} / Cd	-0,403
Co^{2+} / Co	-0,277
Ni^{2+} / Ni	-0,25
Sn^{2+} / Sn	-0,136
Pb^{2+} / Pb	-0,126
$2H^+ / H_2$	0,000
Cu^{2+} / Cu	+0,337
Ag^+ / Ag	+0,799
Hg^{2+} / Hg	+0,854
Au^{3+} / Au	+1,50

Библиографический список

1. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. – М.:Химия, 1995. – 624 с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.:Химия, 1985. – 704 с.
3. Фролов В.В. Химия. – М.:Высш.шк., 1979. – 544 с.
4. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. – М.:Высш.шк., 1988. – 640 с.
5. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. –Л.:Химия, 1987. – 280 с.
6. Романцева Л.М., Лещинская З.Л., Суханова В.А. Сборник задач и упражнений по общей химии. – М.:Высш.шк., 1980. – 242 с.
7. Кракий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. – Л.:Химия, 1972. – 200 с.
8. Коровин Н.В. Общая химия.-М: Высшая школа, 1998.-558 с.
9. Харин А.Н., Катаева Н.А., Харина П.Т. Курс химии.,М.: Высшая школа, 1975, с. 415.
10. Березин Б.Д., Беризин Д.Б. Курс современной органической химии. М.: Высшая школа, 1999.с.723.