

Министерство науки и высшего образования РФ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и
дизайна»

ХИМИЯ

Методические указания к выполнению контрольных работ
для студентов заочной сокращенной формы обучения

по направлениям:

29.03.01 «Технология изделий легкой промышленности»

29.03.02 «Технология текстильных изделий»

29.03.05 «Конструирование изделий легкой промышленности»

38.03.06 «Торговое дело»,

38.03.07 «Товароведение»,

Составители:

Войтова Н.В.
Колесникова О.А.
Тугай И.Д.

Санкт-Петербург

2017

УТВЕРЖДЕНО
на заседании методической комиссии
Регионального института непрерывного обучения
протокол № 1 от 14.09.2017

Рецензент
Р.Ф.Витковская

Оригинал подготовлен составителями и издан в авторской редакции

Подписано в печать 11.10.12. Формат 60x84 1/16. Усл. Печ. л. 2.2.
Тираж 100. Заказ 285/12. Электронный адрес: <http://alt-rinpo.sutd.ru/>
Отпечатано в типографии СПГУТД. 191028 Санкт-Петербург, ул. Моховая, 26

Общие методические указания

Химия, являясь одной из фундаментальных естественно-научных дисциплин, изучает материальный мир, законы его развития, химическую форму движения материи. С успехами химии и смежных с ней наук связано появление новых источников энергии, создание синтетических материалов, расширение сырьевой базы. Химические знания необходимы не только для понимания основ создания новых материалов и технологических процессов, но и для сохранения здоровья людей. Отсутствие элементарной «химической культуры» пагубно отражается на окружающей среде и ставит человечество на край экологической пропасти.

Химия является одним из основных предметов, составляющих методологическую базу подготовки специалистов в области естественных и технических наук. Знание химии необходимо для успешного последующего изучения общенаучных и специальных дисциплин.

Основной вид занятий студентов-заочников — самостоятельная работа над учебным материалом. В курсе химии она складывается из следующих элементов: изучение дисциплины по учебникам и учебным пособиям; выполнение контрольных заданий; выполнение лабораторного практикума; индивидуальные консультации (очные и письменные); посещение лекций; сдача зачета по лабораторному практикуму; сдача экзамена по всему курсу.

Работа с книгой. Курс общей и неорганической химии рекомендуется изучать по темам в соответствии с разделами программы. Чтобы лучше запомнить и усвоить изучаемый материал, надо обязательно иметь рабочую тетрадь и заносить в нее формулировки законов и основных понятий химии, новые незнакомые термины и названия, формулы и уравнения реакций и т.п. Изучая курс, обращайтесь к предметному указателю в конце книги. Пока тот или иной раздел не усвоен, переходить к изучению новых разделов не следует. Краткий конспект курса будет полезен при повторении материала в период подготовки к экзамену. Изучение курса должно обязательно сопровождаться выполнением упражнений и решением задач. Решение задач — один из лучших методов прочного усвоения проверки и закрепления теоретического материала.

Контрольные задания. В процессе изучения курса химии студент должен выполнить две контрольные работы. К выполнению контрольной работы можно приступать только тогда, когда будет усвоена определенная часть курса и тщательно разобраны решения примеров типовых задач, приведенных в данном пособии по соответствующим темам.

Решение задач и ответы на теоретические вопросы должны быть коротко, но четко обоснованы. При решении числовых задач приводится весь ход решения и математические преобразования.

Контрольная работа выполняется в отдельной тетради. Номера и условия задач переписываются в порядке, указанном в контрольной работе. В конце работы приводится список использованной литературы. Работа подписывается студентом с указанием даты и представляется для рецензирования.

Если контрольная работа не зачтена, ее нужно выполнить повторно в соответствии с указаниями рецензента и отдать на рецензирование вместе с незачтенной работой. Исправления следует выполнять в конце тетради, а не в рецензированном тексте.

Таблица вариантов контрольных заданий приведена в конце пособия. Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не зачитывается, как сданная.

Лабораторные занятия студенту необходимо выполнить по основным разделам курса. Студенты, пропустившие отдельные темы занятий, отрабатывают их на кафедре по соглашению с преподавателем.

Зачет. Выполнив лабораторный практикум, студенты сдают зачет. Для сдачи зачета необходимо уметь изложить ход выполненных опытов, объяснить результаты работы и выводы из них, уметь составлять уравнения реакций.

Экзамен. К сдаче экзамена допускаются студенты, которые выполнили контрольные задания и сдали зачет по лабораторному практикуму. Экзаменатору студенты предоставляют зачетную книжку, направление на экзамен и зачетные контрольные работы.

КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ № 1

Тема 1. Атомно-молекулярное учение.

Основные химические понятия и законы

Создание атомно-молекулярного учения относится к концу XVIII – началу XIX века. Основные положения этой теории заключаются в следующем:

1. Вещества состоят из молекул; молекулы различных веществ различаются между собой химическим составом, химическими и физическими свойствами.
2. Молекулы находятся в непрерывном движении. Скорость движения зависит от агрегатного состояния вещества.
3. В ходе химических реакций образуются новые вещества, молекулы которых имеют иной качественный и количественный состав.
4. Молекулы состоят из атомов. Свойства атомов одного элемента одинаковы, и отличаются от свойств атомов других элементов.

Атом – мельчайшая частица химического элемента, сохраняющая его свойства. Молекула состоит из атомов, связанных химическими связями. Молекула является мельчайшей частицей вещества, обладающей его свойствами. За единицу количества вещества в химии принято такое количество вещества, которое содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц. Эта единица количества вещества называется молем (ν), а число $6,02 \cdot 10^{23}$ числом Авогадро (N_A). Массу одного моля вещества называют молярной массой вещества (M). Она численно равна молекулярной массе вещества. Моль, масса и молярная масса вещества связаны между собой.

$$\nu = m/M$$

где: ν — количество вещества (моль);
 m — масса вещества в граммах;
 M — молярная масса вещества в г/моль.

а также
$$\nu = n/N_A$$

где: ν — количество вещества (моль);
 n — число молекул;
 N_A — число Авогадро (моль⁻¹).

Одним из основных законов химии является **закон сохранения массы веществ** (М.Ломоносов, 1741 г.) «Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, полученных после реакции». Используя этот закон, можно устанавливать количественные соотношения между веществами, участвующими в химических реакциях.

А. Авогадро установил, что в равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул. (**закон Авогадро**) Из этого закона вытекают следствия:

I. Одинаковое число молекул различных газов при одинаковых внешних условиях будет занимать одинаковый объем. 1 моль любого газа при нормальных условиях (температура 273 К и давление 101,3 кПа) будет занимать объем 22,4 л. Этот объем называют молярный объем газа (V_0).

$$\nu = V/V_0$$

где: ν — количество вещества (моль);
 V — объем газа (л);
 V_0 — молярный объем газа (л/моль).

II. Относительная плотность одного газа по другому (D) равна отношению молярной массы исследуемого газа к молярной массе газа, с которым проводится сравнение.

$$D = M_1/M_2$$

где: D — плотность одного газа по другому (безразмерная величина);
 M_1 — молярная масса неизвестного газа (г/моль);
 M_2 — молярная масса газа с которым проводят сравнение (г/моль).

Чтобы было понятно, с каким газом проводят сравнение, ставят индекс D_{H_2} (плотность по водороду, т.е. сравнение проводят с водородом)

$$D_{H_2} = \frac{M(x)}{M_{H_2}}$$

где: M_{H_2} — молярная масса водорода равная 2 г/моль;
 $M(x)$ — молярная масса неизвестного газа (г/моль).

тогда

$$M(x) = 2 D_{H_2}$$

Зная плотность одного газа по другому, можно вычислить молярную массу газа, если химическая формула его неизвестна.

Пример 1. Какой объем займут при н.у. 8 г кислорода?

Молярная масса кислорода (O_2) = 32 г/моль. Найдем, сколько молей составляют 8 г кислорода.

$$v = m/M = 8/32 = 0.25 \text{ моль.}$$

Используя следствие из закона Авогадро можно записать $V = V_0 \cdot v$, подставляем полученное значение и получаем $V = 0,25 \cdot 22,4 = 5,6 \text{ л}$

Пример 2. Чему равна молярная масса газа и его плотность по воздуху, если 11 грамм его занимают объем 5,6 л (н.у.)?

$$M(x) = m/v; \quad v = V/V_0 \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad M = \frac{m \cdot V_0}{V} \quad M(x) = \frac{11 \cdot 22.4}{5.6} = 44$$

$$D_{\text{возд.}} = M(x)/M_{\text{возд.}} \quad M_{\text{возд.}} = 29 \text{ г/моль} \quad D_{\text{возд.}} = 44/29 = 1,52$$

Пример 3. Сколько атомов водорода содержится в 1,7 г аммиака?

Чтобы найти число атомов водорода в молекуле аммиака, нужно сначала найти число молекул аммиака

$n_{\text{мол.}} = v \cdot N_A$; $v = m/M$; $M(NH_3) = 17 \text{ г/моль}$; $n_{\text{мол.}} = 1,7/17 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 6,02 \cdot 10^{22}$. В каждой молекуле аммиака 3 атома водорода, поэтому общее число атомов водорода будет равно $n = 6,02 \cdot 10^{22} \cdot 3 = 1,8 \cdot 10^{23}$.

Контрольные задачи

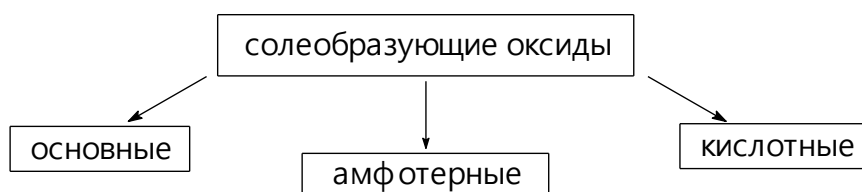
1. Сколько молей составляют 84 г азота? Какой объем займет эта масса газа при н.у.?
2. Какова масса 10 л хлороводорода (н.у.)?
3. Какова молярная масса газа, если 2 г его занимают объем 2,8 л (н.у.)?
4. Масса 1 литра газа при н.у. равна 2,143г. Найти молярную массу газа и его плотность по воздуху.
5. Плотность газа по водороду равна 35,5. Какой объем займут 5 г этого газа при н.у.?
6. Сколько молей, молекул и атомов содержится в 12 г озона?

7. Плотность газа по водороду 13. Найти массу 1 литра этого газа и его плотность по воздуху.
8. Плотность паров серы по воздуху равна 6,62. Сколько атомов содержится в молекуле парообразной серы?
9. Какова масса 10^{20} молекул азота?
10. Сколько молекул содержится в 3,4 г сероводорода?
11. Чему равна масса 1 литра углекислого газа (н.у.)?
12. Сколько атомов водорода содержится в 0,28 г этана (C_2H_6)?
13. Сколько молей и сколько молекул содержится в 4 г гидроксида натрия?
14. Где содержится больше молекул вещества: в 100 г серной кислоты или в 100 г воды?
15. Какой объем занимают при н.у. $3,01 \cdot 10^{22}$ молекул газа? Чему равна молярная масса этого газа, если вычисленный объем имеет массу 2,3 г?
16. Масса 1 л некоторого газа равна 2,86. Найти молярную массу газа и его плотность по азоту.
17. Сколько молекул содержится в 100 г воды?
18. Сколько атомов содержится в 0,71 г хлора?
19. Плотность газа по воздуху 1,586. Сколько молей составляют 11,5 г этого газа?
20. Какой объем займут 5 г некоторого газа(н.у.), если его плотность по водороду 8,5?

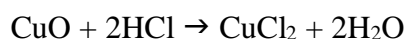
Тема 2. Классы неорганических соединений

По составу все вещества делятся на простые и сложные. Простыми называются вещества, состоящие из атомов одного элемента (водород – H_2 , кислород – O_2 , натрий – Na и т.д.). Сложными называются вещества, состоящие из атомов нескольких химических элементов. Сложные неорганические вещества принято делить на 4 основных класса: оксиды, кислоты, основания, соли.

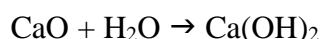
Оксиды – это сложные вещества, состоящие из атомов двух элементов, один из которых кислород. Оксиды делятся на несолеобразующие (CO , NO , N_2O) и солеобразующие. Солеобразующие оксиды в свою очередь подразделяются на основные, кислотные и амфотерные.



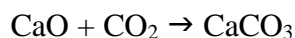
Основные оксиды образованы металлами с низкой валентностью и им соответствуют основания. Например, оксиды Na_2O , CaO , CuO являются основными оксидами и им соответствуют основания – $NaOH$, $Ca(OH)_2$, $Cu(OH)_2$. Характерным свойством основных оксидов является их реакция с кислотами, при этом образуется соль и вода.



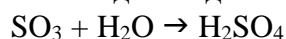
Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов взаимодействуют с водой, образуя основания.



Основные оксиды могут взаимодействовать и с кислотными оксидами, при этом образуются соли.

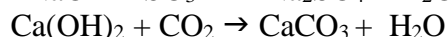
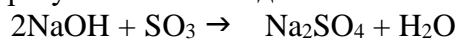


Кислотные оксиды образованы неметаллами (P_2O_5 , CO_2 , SO_3) и металлами, когда они проявляют высокую валентность (V, VI, VII) (V_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7). Кислотным оксидам соответствуют кислоты, которые можно получить при непосредственном взаимодействии оксида с водой. Например:

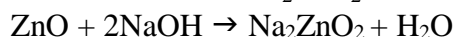
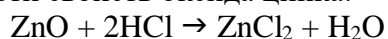




Характерным свойством кислотных оксидов является их реакция со щелочами, в результате образуется соль и вода.

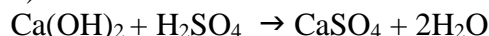


Амфотерные оксиды образованы металлами с переходными свойствами и могут проявлять как кислотные, так и основные свойства, т.е. при взаимодействии с кислотами ведут себя как основные оксиды, а при взаимодействии с основаниями – как кислотные оксиды. К амфотерным оксидам относятся: ZnO , Al_2O_3 , PbO , BeO , Cr_2O_3 и др. Пример двойственности свойств оксида цинка:

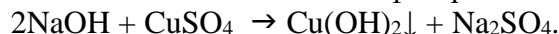


В первой реакции оксид цинка ведет себя как основной оксид, в образовавшейся соли он является катионом, а во второй реакции ZnO проявляет свойства кислотного оксида, в соли (Na_2ZnO_2) он входит в состав кислотного остатка.

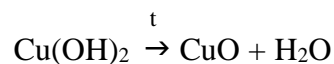
Основания – это сложные вещества, состоящие из атома металла, связанного с некоторым числом гидроксогрупп (OH). Число гидроксильных групп зависит от валентности металла и называется атомностью основания. Например, NaOH – одноатомное основание, а $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – двухатомное. Основания – это гидраты основных оксидов, поэтому их называют гидроксидами. Основания, растворимые в воде, называют щелочами (KOH , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$). Они образованы щелочными и щелочно-земельными металлами. Характерной реакцией оснований является реакция с кислотами (реакция нейтрализации)



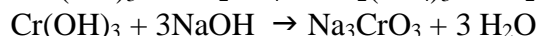
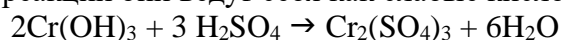
Они реагируют также с кислотными и амфотерными оксидами (см. ранее) и с солями.



Так получают нерастворимые основания. Нерастворимые основания при нагревании разлагаются на оксид и воду.



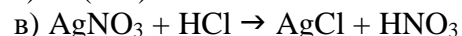
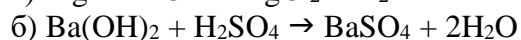
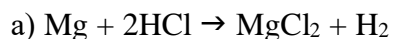
Амфотерные основания (или амфотерные гидроксиды) проявляют двойственные свойства: они реагируют с кислотами как обычные основания, и со щелочами. В последней реакции они ведут себя как слабые кислоты.



Кислоты – это сложные вещества, состоящие из атомов водорода, способного замещаться на металл и кислотного остатка. Число атомов водорода в молекуле кислоты называют основностью кислоты, так HNO_3 – одноосновная кислота, H_2SO_4 и H_2SO_3 – двухосновные кислоты. В зависимости от состава кислоты делятся на кислородсодержащие (H_2SO_4) и бескислородные (HCl , H_2S). Кислородсодержащие кислоты являются гидратами кислотных оксидов, их можно получить, растворяя оксид в воде



У бескислородных кислот соответствующих оксидов нет. Их получают растворением в воде в соответствующих водородных соединений. HCl – хлороводородная или соляная кислота, ее получают растворением в воде газообразного хлороводорода. Характерными реакциями являются взаимодействие с металлами (а), основаниями (б) и солями (в).



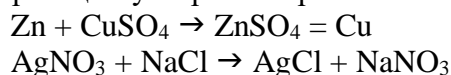
Соли – это сложные вещества, состоящие из атомов металла и кислотного остатка, их можно рассматривать как продукт полного или частичного замещения атомов водорода в молекуле кислоты на металл. Соли бывают средние, кислые и основные.

Средние или нормальные соли, например Na_2SO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, MgCO_3 – это продукт полного замещения атомов водорода в молекуле соответствующей кислоты.

Кислые соли, например NaHSO_4 , CaHPO_4 , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, получены при частичном замещении атомов водорода в молекуле кислоты. Кислые соли образуют только двух- и трех основные кислоты.

Основные соли можно рассматривать как продукты неполного замещения гидроксогрупп в молекуле основания, например $(\text{AlOH})\text{SO}_4$, $(\text{MgOH})\text{Cl}$. Основные соли образуют только многоатомные основания.

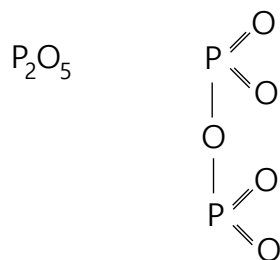
Соли взаимодействуют с металлами, кислотами, основаниями и между собой. Частично эти реакции уже рассматривались.



Структурные формулы оксидов, оснований, кислот и солей.

В структурных формулах показывают порядок соединения атомов в молекуле. При написании формул нужно учитывать валентность атомов. Валентность – это способность атомов образовывать определенное число химических связей. Валентность определяется электронным строением атома.

Оксиды. В молекулах оксидов атомы кислорода между собой не связаны.

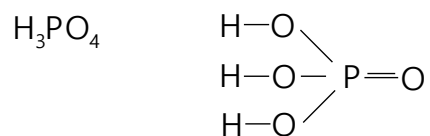
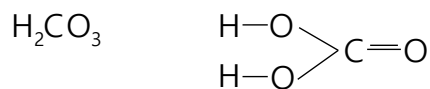
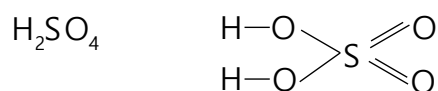


Основания.

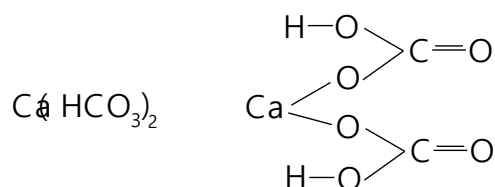
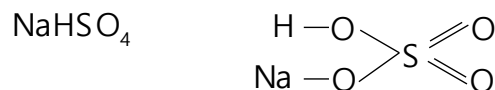
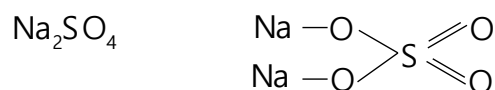


Кислоты. $\text{HCl} \quad \text{H} - \text{Cl}$

В кислородсодержащих кислотах атомы водорода соединяются с центральным атомом через кислород.



Соли. В солях атомы водорода полностью или частично замещены металлом по сравнению с соответствующей кислотой.



Названия оксидов, оснований, кислот, солей.

Название оксидов складывается из слова «оксид» и названия элемента. Например: Al_2O_3 – оксид алюминия. Если элемент образует несколько оксидов, то после названия элемента указывают его валентность. Например: SO_2 – оксид серы(IV), SO_3 – оксид серы (VI).

Название основания складывается из двух слов: «гидроксид» и названия элемента, если валентность элемента переменная, то она указывается. Например: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – гидроксид железа(II), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – гидроксид железа(III).

Название бескислородных кислот складывается из названия соединения элемента с водородом. Например: HCl – хлороводородная кислота, H_2S – сероводородная кислота. Названия кислородсодержащих кислот образуются от названия элемента с окончанием «ная» (если валентность или степень окисления центрального атома максимальная) или «истая» (если валентность или степень окисления центрального атома более низкая). Например: H_2SO_4 – серная кислота (степень окисления серы +6), а H_2SO_3 – сернистая кислота (степень окисления серы +4).

Названия солей образуются от латинского названия элемента и имеют окончание «ат» (если степень окисления центрального атома в кислоте максимальная), «ит» (если степень окисления более низкая) «ид» (если соль образована бескислородной кислотой). В кислых солях, содержащих атом (атомы) водорода к названию соли добавляется частица «гидро», а в основных солях, содержащих группу «ОН» — частица

«гидроксо». Например: Na_2SO_4 – сульфат натрия; NaHSO_4 – гидросульфат натрия; MgCl_2 – хлорид магния; $(\text{MgOH})\text{Cl}$ – хлорид гидроксомагния; Na_2SO_3 – сульфит натрия;

Контрольные задачи

Какие вещества требуются для превращений? Напишите соответствующие реакции.

21. $\text{Cr}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{CrCl}_3 \Rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \Rightarrow \text{Na}_3\text{CrO}_3$
22. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \Rightarrow \text{CO}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \Rightarrow \text{CaCO}_3$
23. $\text{CuO} \Rightarrow \text{CuSO}_4 \Rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \Rightarrow \text{CuO}$
24. $\text{P} \Rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \Rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \Rightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \Rightarrow \text{MgHPO}_4$
25. $\text{Zn} \Rightarrow \text{ZnCl}_2 \Rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \Rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2$
26. $\text{CaCO}_3 \Rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \Rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \Rightarrow (\text{CaOH})_2\text{SO}_4$
27. $\text{Zn} \Rightarrow \text{ZnSO}_4 \Rightarrow \text{Zn}(\text{HSO}_4)_2 \Rightarrow \text{ZnCO}_3 \Rightarrow \text{CO}_2$
28. $\text{CO}_2 \Rightarrow \text{CaCO}_3 \Rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \Rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
29. $\text{Al} \Rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \Rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \Rightarrow \text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$
30. $\text{SO}_2 \Rightarrow \text{SO}_3 \Rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow \text{KHSO}_4$
31. Напишите химическую и структурную формулы сульфата железа (III).
32. Напишите химическую и структурную формулы гидросульфита алюминия.
33. Напишите химическую и структурную формулы карбоната гидроксомагния.
34. Напишите химическую и структурную формулы гидрофосфата цинка.
35. Напишите химическую и структурную формулы сульфида гидроксохрома (III).
36. Напишите химическую и структурную формулы нитрата гидроксоцинка (II).
37. Напишите химическую и структурную формулы гидрокарбоната калия.
38. Напишите химическую и структурную формулы фосфата гидроксоцинка.
39. Напишите химическую и структурную формулы нитрита гидроксобария.
40. Напишите химическую и структурную формулы дигидрофосфата меди.

Тема 3. Строение атома. Химическая связь

Атом – мельчайшая частица химического элемента, не имеющая заряда. Атом состоит из положительно заряженного ядра и электронной оболочки. В ядре атома содержатся протоны и нейтроны. Протон (p) – элементарная частица с массой приблизительно равной 1 а.е.м. и имеющая положительный заряд, равный заряду электрона по абсолютной величине. Нейтрон (n) – элементарная частица, не обладающая зарядом и имеющая массу, близкую к массе протона. Сумма протонов и нейтронов называется массовым числом атома. Число протонов определяет заряд ядра атома и его принадлежность к определенному химическому элементу. Химический элемент – это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра. Атомы одного элемента, отличающиеся числом нейтронов, называются изотопами. Обычно химический элемент представляет собой набор большего или меньшего числа изотопов. Заряд ядра является важнейшей характеристикой атома и определяет его химические свойства. В химических реакциях ядро атома не изменяется, а меняется строение электронной оболочки.

Электронная оболочка атома состоит из электронов. Электрон (\bar{e}) – частица, обладающая единичным отрицательным зарядом и имеющая массу в 1837 раз меньше, чем масса протона. Условием электронейтральности атома является равное число протонов и электронов.

Было установлено, что заряд ядра атома, т.е. число протонов, равен порядковому номеру элемента в Периодической системе, значит порядковый номер совпадает и с числом электронов в атоме. А число нейтронов находится как разность между массовым числом и числом протонов.

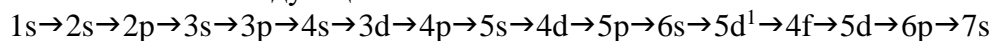
Например: сколько протонов, нейтронов и электронов содержится в атоме брома (Br) с массовым числом 80? Порядковый номер брома – 35, значит в атоме брома будет

35 протонов и 35 электронов, а чтобы найти число нейтронов, нужно из массового числа вычесть число протонов, т.е. количество нейтронов равно $80 - 35 = 45$.

Электрон обладает свойствами частицы и волны, ему присуще корпускулярно-волновая двойственность. Движение электрона в атоме носит вероятностный характер и может быть описано волновым уравнением. Та часть атомного пространства, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называется атомной орбиталью (АО) или электронным облаком. Атомная орбиталь характеризуется тремя квантовыми числами (n, l, m). Они определяют энергию и размер (n), форму (l) и ориентацию (m) АО в пространстве; n – главное квантовое число характеризует энергию электрона и его удаленность от ядра. Оно может принимать значения 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7. Все электроны с одинаковым значением « n » образуют электронный слой. Электронная оболочка атома имеет слоистое строение. « l » — орбитальное квантовое число, определяет форму электронной орбитали; принимает целочисленные значения от 0 до $(n-1)$. Орбиталь, для которой $l=0$ называют s-орбиталью, она имеет шарообразную форму; орбиталь, у которой $l=1$ называют p-орбиталью, она имеет форму объемной восьмерки; если $l=2$, орбиталь называют d-орбиталью и она имеет форму сдвоенной восьмерки (четырёхлепестковая фигура). Ориентация орбитали в пространстве определяется магнитным квантовым числом (m). Это квантовое число изменяется в диапазоне от « $-l$ » до « $+l$ », принимая все целочисленные значения, включая 0. Число значений магнитного квантового числа равно числу орбиталей данного типа. Первый электронный слой (ближайший к ядру) состоит из одной s-орбитали, это записывается « $1s$ ». Второй электронный слой состоит из одной s-орбитали и трех p-орбиталей ($2s2p$), т.к. если $n=2$, то « l » может принимать значения 0 и 1, что соответствует «s» и «p» орбиталям. «s» орбиталь в любом слое может быть только одна, p-орбитали появляются во втором и последующих электронных слоях и их будет три, по числу возможных значений магнитного квантового числа. В третьем электронном слое имеются одна s-орбиталь, три p-орбитали и пять d-орбиталей ($3s3p3d$).

Для характеристики электрона используют еще одно квантовое число – спиновое, учитывающее не только перемещение электрона относительно ядра, но и вращение вокруг собственной оси. Направлений вращения может быть два, поэтому спиновое квантовое число принимает значения $+1/2$ и $-1/2$.

При описании электронной структуры многоэлектронных атомов важно знать закономерности заполнения электронами электронных слоев атома. В невозбужденном состоянии электроны заполняют прежде всего самые низкие по энергии орбитали, т.е. тот энергетический уровень, на котором они обладают наименьшей энергией – меньшая сумма $n+l$ (правило Клечковского). В.Паули сформулировал положение, получившее название «принцип Паули». «В атоме не может быть двух электронов, обладающих одинаковым набором всех четырех квантовых чисел». Из этого следует, что на любой АО с заданными значениями n, l, m может находиться не более двух электронов, причем их спиновые квантовые числа должны быть противоположны. Исходя из принципа Паули, легко рассчитать, сколько электронов будет содержаться на том или ином подуровне: на s-орбитали может максимально находиться 2 электрона, на трех p-орбиталях 6 электронов, на пяти d-орбиталях 10 электронов. Последовательность заполнения орбиталей электронами определяет электронную конфигурацию атома. Число энергетических слоев (уровней) соответствует номеру периода, в котором находится данный элемент. Наиболее устойчивой конфигурацией на одном и том же подуровне является та, которая содержит наибольшее число неспаренных электронов (правило Гунда). Последовательность заполнения АО следующая:



Электронную конфигурацию атома принято записывать символами $n l^x$, где n – главное квантовое число, l – побочное квантовое число (в буквенном обозначении), x – число электронов на данной орбитали.

Пример: напишите электронную конфигурацию элемента с порядковым номером 15

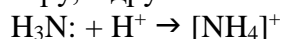
Число электронов в атоме элемента равно его порядковому номеру в Периодической таблице. Под номером 15 в Периодической таблице находится фосфор. Его электронная структура имеет вид:

${}_{15}\text{P } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Эта запись говорит о том, у атома фосфора три электронных слоя (на это указывает максимальное значение главного квантового числа), фосфор находится в третьем периоде, самый удаленный (третий) электронный слой называется внешним или валентным. На нем находится 5 электронов: два на s-орбитали и три на p-орбитали. Последний электрон занял p-орбиталь, значит фосфор относится к p-семейству (является p-элементом). S- и p-элементы входят в состав главных подгрупп. Для s- и p-элементов число электронов на внешнем электронном слое равно номеру группы, следовательно фосфор находится в 5-ой группе. Таким образом, зная электронное строение атома можно определить его положение в Периодической таблице (период, группу, подгруппу) и предсказать его свойства.

Из принципа Паули следует, что число электронов в электронном слое ограничено. Это приводит к тому, что строение внешнего электронного слоя периодически повторяется. Атомы со сходными электронными структурами обладают сходными химическими свойствами. В этом смысл явления периодичности.

Химическая связь – это взаимодействие нескольких атомов, приводящее к образованию устойчивой многоатомной системы (молекулы). Существенной особенностью такого взаимодействия является то, что оно приводит к перестройке электронных оболочек связывающихся атомов. Важнейшей причиной образования молекул является понижение полной энергии системы при переходе от свободных атомов к молекуле. Различают три основных типа химической связи: ковалентную, ионную и металлическую.

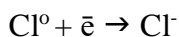
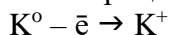
Ковалентная связь – это связь между атомами, осуществляемая за счет образования общих электронных пар. Общая электронная пара образуется из неспаренных электронов взаимодействующих атомов. Одиночная валентная связь представляет собой двухэлектронное взаимодействие. Различают две разновидности ковалентной связи: полярную и неполярную. Связь, осуществляемая парой (парами) общих электронов, в равной мере принадлежащих обоим соединяющимся атомам, называется неполярной ковалентной связью. Таким образом соединяются одинаковые или близкие по значениям электроотрицательности атомы (молекулы H_2 , N_2 и др.) Если электроотрицательность атомов, образующих молекулу, неодинакова, то связующая пара электронов смещается в сторону атома с большей электроотрицательностью. (Под электроотрицательностью понимают способность атома данного элемента смещать к себе общую электронную пару в молекуле. Чем больше электроотрицательность атома, тем сильнее он притягивает общую электронную пару.) Полярная ковалентная связь характерна для молекул H_2O , H_2S , PCl_3 и др. В некоторых молекулах с ковалентной связью соединяющиеся атомы поставляют на образование связей неодинаковое число электронов. Такое несоответствие наблюдается, когда один из взаимодействующих атомов имеет неподеленную электронную пару, а другой – свободную орбиталь.



Неподеленная электронная пара принадлежит атому азота и он называется донором, а ион H^+ , имеющий свободную орбиталь, на которой располагается эта электронная пара, называется акцептором. Такой механизм образования ковалентной связи называется донорно-акцепторным. Связи N—H, образованные по различным механизмам, равноценны по своим характеристикам.

Различие в электроотрицательности атомов приводит к образованию полярной связи вследствие смещения электронной плотности к атому с большей электроотрицательностью. Если же различие между атомами очень велико, то можно говорить о полном переходе электрона к более электроотрицательному атому. Такая связь называется **ионной**. Так образуется молекула KCl. Взаимодействие атомов калия и хлора сопровождается переносом электрона от калия к хлору. Теряя электрон, атом калия пре-

вращается в ион калия, положительно заряженный, а атом хлора, приобретая электрон, становится отрицательно заряженным ионом.



Вследствие этого процесса образуются противоположно заряженные ионы которые взаимодействуют за счет электростатических сил. Надо заметить, что полного перехода электронов от одного атома к другому не происходит. Поэтому ионную связь можно рассматривать как предельный случай ковалентной полярной связи. Ионная связь образуется между атомами металлов и неметаллов, т.к. металлы имеют низкую энергию ионизации, а неметаллы высокое сродство к электрону. А ковалентные соединения состоят, как правило, из атомов неметаллов (одинаковых или различных).

Контрольные вопросы

41. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 7 и 25. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов? Напишите формулы оксидов этих элементов, в которых они имеют высшие степени окисления. К какой группе оксидов они относятся?
42. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 13 и 20. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов? Напишите формулы гидроксидов этих элементов. Приведите реакции, характеризующие свойства этих гидроксидов.
43. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 12 и 24. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов? Напишите формулы оксидов этих элементов. Какая связь в первом из них?
44. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 15 и 26. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов? Напишите формулы оксидов этих элементов. К какой группе оксидов они относятся? Какими свойствами обладают? Приведите реакции.
45. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 16 и 37. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов? Напишите формулы оксидов и гидроксидов этих элементов.
46. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 17 и 30. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов? Чему равна валентность атома элемента №17 в основном и возбужденном состоянии?
47. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 6 и 33. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов? Напишите формулы гидридов этих элементов. Какая связь в них? Приведите схемы образования молекул.
48. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 15 и 29. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов? Приведите формулы гидроксидов этих элементов. Напишите реакцию их взаимодействия с образованием средней и кислой солей.
49. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 37 и 47. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов? У какого из них сильнее выражены металлические свойства? Дайте объяснения.
50. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 11 и 35. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов? Приведите формулы водородных соединений этих элементов. Какая связь в каждой из них? Приведите схемы образования этих молекул.
51. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 5 и 30. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

- Напишите формулы гидроксидов этих элементов. Какой из них обладает амфотерными свойствами? Приведите реакции, подтверждающие амфотерность.
52. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 23 и 50. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов? Напишите формулу трихлорида фосфора и приведите схему его образования. Какая связь в этой молекуле?
 53. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 9 и 34. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов? Приведите формулы водородных соединений этих элементов. В какой из молекул связь более полярная? Почему?
 54. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 14 и 53. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов? Какая связь называется донорно-акцепторной? Приведите схему образования частицы BF_4^- ? Какая частица является донором, какая акцептором?
 55. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 8 и 27. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов? Приведите схемы образования молекул N_2 и NH_3 . Какая связь в каждой из них?
 56. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 38 и 53. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов? Приведите пример двух ионных соединений. Покажите механизм образования этих молекул.
 57. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 11 и 22. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов? Что такое водородная связь? Почему вода имеет более высокую температуру кипения, чем ее аналоги с большей молекулярной массой?
 58. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 8 и 23. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов? Почему молекула Cl_2 – неполярна, а молекула ICl – полярна?
 59. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 19 и 33. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов? Напишите формулы хлоридов этих элементов. Какая связь в этих молекулах? Приведите схему их образования.
 60. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 13 и 25. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов? Какой характер имеют связи в молекулах NCl_3 , PCl_3 , H_2S , CS_2 ? К какому из атомов смещены электронные пары в каждой из молекул?

Тема 4. Химическая кинетика

Кинетика химических реакций – это учение о скорости химических процессов.

Скоростью химической реакции называют изменение концентрации какого-либо из реагирующих веществ в единицу времени.

Скорость реакции определяется природой реагирующих веществ и зависит от условий протекания процесса, а именно: концентрации реагирующих веществ, температуры, наличия катализаторов и др.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается законом действия масс: при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Например, для реакции



$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2],$$

где v – скорость химической реакции,

k – константа скорости,

[NO], [O₂] – концентрации реагирующих веществ.

Реакция в гетерогенной системе, где реагирующие вещества находятся в разных фазах, осуществляется на поверхности раздела между фазами. Поэтому скорость гетерогенной реакции при постоянной температуре зависит от площади поверхности раздела, а не от концентрации твердого вещества. В этом случае для реакции $C(тв) + O_2 \rightarrow CO_2(г)$

Закон действия масс может быть записан

$$v = k [O_2]$$

Пример 1. Как изменится скорость реакции $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ при увеличении давления в системе в 2 раза?

Так как исходные вещества газообразные, то изменение давления и объема влияют на концентрации этих веществ: увеличение давления пропорционально концентрации этих веществ, а увеличение объема, наоборот, уменьшает концентрацию этих веществ.

Запишем выражение закона действия масс для данной реакции:

$$v_1 = k [N_2][H_2]^3,$$

При увеличении давления в два раза концентрация обоих реагирующих веществ также увеличится в два раза. Тогда

$$v_2 = k [2N_2][2H_2]^3$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[2H_2]^3[2N_2]}{k[H_2]^3[N_2]} = 2^4 = 16$$

Следовательно, скорость реакции увеличится в 16 раз.

Зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа:

$$v_{t2} = v_{t1} \cdot \gamma^{(t2-t1)/10}, \text{ где}$$

v_{t2} и v_{t1} скорости реакций при t_1 и t_2 ;

γ – температурный коэффициент, показывающий во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10°, может принимать значения от 2 до 4.

Причиной роста скорости реакции от температуры является увеличение доли молекул, имеющих энергию активации, т. е. долю активных молекул. Энергия активации это та энергия, которая необходима чтобы произошла химическая реакция, она всегда больше чем средняя энергия молекул данной системы.

Пример 2. Как изменится скорость реакции при повышении температуры реакции с 25° до 75°, если температурный коэффициент равен 2?

$$v_{t2}/v_{t1} = \gamma^{(t2-t1)/10} = 2^{(75-25)/10} = 2^5 = 32$$

Скорость реакции возрастет в 32 раза.

Скорость химической реакции возрастает в присутствии катализатора, который снижает энергию активации, благодаря образованию нестабильных промежуточных соединений.

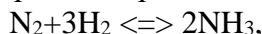
Контрольные вопросы

61. Как следует изменить температуру, чтобы скорость реакции возрасла в 100 раз, если температурный коэффициент равен 2?
62. Как изменится скорость реакции $2NO + O_2 = 2NO_2$ при уменьшении давления в 3 раза?
63. Как изменится скорость реакции при изменении температуры с 70° до 30° С если $\gamma = 3$?
64. Как следует изменить давление, чтобы увеличить скорость реакции $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ в 30 раз?
65. Как изменится скорость реакции $C_2H_4 + HBr = C_2H_5Br$ при уменьшении объема в 5 раз?

66. Во сколько раз увеличится скорость прямой реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$, если концентрацию оксида серы (IV) увеличить в три раза?
67. Как изменится скорость горения этилена, если концентрацию кислорода увеличить в три раза?
68. Определите изменение скорости реакции $\text{C}_4\text{H}_6 + 2\text{H}_2 = \text{C}_4\text{H}_{10}$ при уменьшении давления в системе в три раза?
69. Как изменится скорость горения метана при уменьшении концентрации кислорода в два раза?
70. Скорость реакции при 0°C равна $1 \text{ моль/л}\cdot\text{с}$. Вычислите скорость этой реакции при 30°C , если температурный коэффициент равен 3.
71. Определите изменение скорости гетерогенной реакции $2\text{C}(\text{тв}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = \text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$ при увеличении концентрации водорода в 4 раза.
72. Во сколько раз изменится (увеличится или уменьшится) скорость прямой реакции $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ при уменьшении давления в два раза.
73. Реакция идет по уравнению $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$. Концентрация исходных веществ соответственно равна $0,02 \text{ моль/л}$ и $0,03 \text{ моль/л}$. Как изменится скорость реакции при увеличении концентрации обоих исходных веществ до $0,04 \text{ моль/л}$?
74. Напишите выражение закона действия масс для реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$. Как изменится скорость этой реакции, если объем системы увеличить в 3 раза?
75. Как изменится скорость прямой реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$, при увеличении концентрации обоих веществ в два раза?
76. При увеличении температуры на 30° скорость реакции возросла в 64 раза. Вычислите температурный коэффициент реакции.
77. Во сколько раз возрастет скорость химической реакции при повышении температуры с 20°C до 50°C , если температурный коэффициент скорости реакции $\gamma = 3$?
78. Во сколько раз уменьшится скорость реакции при понижении температуры от 100°C до 60°C , если при охлаждении системы на 10°C скорость реакции уменьшается в два раза?
79. Для реакции $\text{A} + 2\text{B} = \text{C} + 2\text{D}$ константа скорости $K = 10^{-6} \text{ л}^2/\text{моль}^2\cdot\text{с}$, концентрации веществ А и В равны соответственно $0,6 \text{ моль/л}$, 1 моль/л . Вычислите скорость этой реакции.
80. Для реакции $\text{A} + \text{B} = 2\text{C}$ константа скорости равна $1 \cdot 10^{-8} \text{ л/моль}\cdot\text{с}$, концентрации веществ А и В равны соответственно $1,0 \text{ моль/л}$ и $0,5 \text{ моль/л}$. Вычислите скорость этой реакции.

Тема 5. Химическое равновесие

Понятие «химическое равновесие» применимо только к обратимым реакциям, т. е. к реакциям, которые могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Например, реакция между азотом и водородом обратима



где \rightleftharpoons — знак обратимости.

Химическим равновесием называют такое состояние реагирующей системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, это равенство является кинетическим условием химического равновесия.

Величина, равная отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов, называется константой равновесия.

$$K_p = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3},$$

где K_p – константа равновесия.

Химическое равновесие остается неизменным до тех пор, пока остаются постоянными параметры, при которых оно установилось. При изменении условий равновесие нарушается. Равновесие смещается в ту или иную сторону потому, что изменение условий по-разному влияет на скорость прямой и обратной реакции.

В общем случае направление смещения равновесия определяется принципом Ле Шателье:

если на систему, находящуюся в равновесии оказывать внешнее воздействие (изменять концентрации веществ, температуру, давление для газообразных веществ), то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия.

Удаление из системы одного из продуктов реакции ведет к смещению равновесия в сторону прямой реакции, а уменьшение концентрации одного из исходных веществ приводит к сдвигу равновесия в направлении обратной реакции.

Повышение температуры приводит к смещению равновесия в направлении реакции, сопровождающейся поглощением теплоты, т. е. в сторону эндотермической реакции.

Повышенное давление вызывает смещение равновесия в направлении уменьшения общего числа молей газообразных веществ, которые понизят давление.

Катализатор не влияет на значение константы равновесия, так как он снижает энергию активации прямой и обратной реакции на одну и ту же величину и поэтому одинаково изменяет скорость прямой и обратной реакции, он лишь ускоряет достижение равновесия.

Пример. В каком направлении сместится равновесие в системе $C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2$ – Q при понижении давления, при повышении температуры? Почему?

При понижении давления концентрация всех газообразных веществ уменьшается, так как увеличивается объем веществ, участвующих в реакции. Для восстановления равновесия система должна увеличить давление, которое будут создавать вещества, занимающие больший объем, т. е. 1 моль C_2H_2 и 1 моль H_2 . Следовательно, в данной системе понижение давления сместит равновесие вправо, т. е. в сторону прямой реакции.

Реакция разложения этилена (C_2H_4) на ацетилен и водород сопровождается поглощением теплоты, т. е. эта реакция эндотермическая. Следовательно в данной системе повышение температуры сместит равновесие вправо, т. е. в сторону прямой реакции.

Контрольные вопросы

81. Как повлияет понижение температуры и давления на равновесие химической реакции:



82. Равновесие реакции $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ установилось при следующих концентрациях веществ: $[N_2] = 0,03 \text{ моль/л}$; $[O_2] = 0,01 \text{ моль/л}$; $[NO] = 0,06 \text{ моль/л}$. Чему равна константа равновесия?

83. В каком направлении сместится равновесие реакции $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ при понижении давления? Напишите выражение для константы равновесия.

84. Для эндотермической реакции $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2(g)$. Как следует изменить температуру и давление, чтобы ускорить разложение PCl_5 ?

85. Изменением каких факторов можно увеличить выход оксида азота (II) в равновесной системе $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ $\Delta H = 180 \text{ кДж?}$

86. В сторону какой реакции сместится равновесие системы $2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$ $\Delta H = -73,6 \text{ кДж}$, если понизить температуру? Напишите выражение для константы равновесия.

87. Какой фактор окажет влияние на увеличение выхода H_2S в реакции: $H_2(g) + S(t) \rightleftharpoons H_2S(g)$: увеличение давления или увеличение концентрации водорода? Напишите выражение для константы равновесия.

88. Как отразится повышение давления на равновесие в системе: $C(mв) + CO_2(г) \rightleftharpoons 2CO(г)$? Напишите выражение для константы равновесия.
89. В каком направлении сместится равновесие в системе $2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2$ при понижении давления?
90. Какими следует выбрать температуру и давление для эндотермической реакции $2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2$, чтобы увеличить выход ацетилена?
91. Вычислите константу равновесия в реакции $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$, если к моменту равновесия $[CO] = 0,012 \text{ моль/л}$, $[CO_2] = 0,002 \text{ моль/л}$.
92. Как повлияют температура и давление на положение равновесия в экзотермической реакции $H_2 + Br_2(г) \rightleftharpoons 2HBr$?
93. Негашеную известь получают по реакции $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2 \Delta H > 0$. Какими следует выбрать температуру и давление, чтобы увеличить выход продукта?
94. Система $C(mв.) + CO_2(г) \rightleftharpoons 2CO - Q$ находится в состоянии равновесия. Как изменится концентрация CO с повышением температуры? Напишите выражение константы равновесия для данной системы. Изменится ли константа равновесия при введении в систему катализатора?
95. Как влияют давление и температура на положение равновесия в реакции $FeO + H_2 \rightleftharpoons Fe + H_2O(г) \Delta H < 0$. Напишите для этой реакции выражение для константы равновесия.
96. Как следует изменить температуру и давление, чтобы усилить разложение сероводорода $H_2S \rightleftharpoons H_2 + S(г) \Delta H > 0$.
97. Какими следует поддерживать температуру и давление, чтобы увеличить выход этанола по реакции $C_2H_4 + H_2O(г) \rightleftharpoons C_2H_5OH \Delta H < 0$.
98. Реакция протекает по уравнению $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 \Delta H < 0$. Изменением каких параметров можно добиться смещения равновесия в сторону образования оксида серы (VI)?
99. Изменением каких параметров можно увеличить выход аммиака в экзотермической реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$?
100. Как отразится повышение давления и температуры на равновесие обратимой реакции $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \Delta H < 0$?

* ΔH – стандартное изменение энтальпии при химической реакции, где H – термодинамическая функция состояния системы. Для экзотермических реакций, которые сопровождаются выделением теплоты $Q > 0$, $\Delta H < 0$, для эндотермических реакций, которые сопровождаются поглощением тепла $Q < 0$, $\Delta H > 0$.

КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ № 2

Тема 6. Растворы. Способы выражения концентрации растворов

Растворами называют однородные (гомогенные) системы, состоящие из двух и более компонентов и имеющие переменный состав. Растворы занимают промежуточное положение между механическими смесями и химическими соединениями. Растворы бывают газообразные, жидкие и твердые. Наибольшее практическое значение имеют жидкие растворы. Чаще других встречаются двухкомпонентные растворы, состоящие из растворителя и растворенного вещества. Важной характеристикой раствора является содержание растворенного вещества – концентрация. Существует несколько способов выражения концентрации.

Массовая доля (процентная концентрация) – количество граммов растворенного вещества, содержащееся в 100 г раствора (ω)

$$\omega = m_{р.в.} / m_{р-ра}$$

где: $m_{р.в.}$ — масса растворенного вещества (г);

$m_{р-ра}$ — масса раствора (г).

$$m_{р-ра} = V \cdot \rho,$$

где: V — объем раствора (мл);
 ρ — плотность раствора (г/мл).

Пример 1. Чему равна массовая доля сульфата натрия в растворе, если 0,3 моль соли растворить в 400 мл воды.

Решение. Чтобы найти массовую долю соли, нужно знать массу сульфата натрия и массу раствора. Масса сульфата натрия будет равна $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = M \cdot \nu$; $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,3 \cdot 142 = 42,6 \text{ г}$ (142 – молярная масса сульфата натрия). Масса раствора складывается из массы растворителя (воды) и массы растворенного вещества (Na_2SO_4). Масса воды составляет 400 г, т.к. плотность воды 1 г/мл. $m_{\text{р-ра}} = 400 + 42,6 = 442,6 \text{ г}$

$\omega = 42,6/442,6 = 0,096$ (9,6%)

Пример 2. В 1 л воды растворили 300 л хлороводорода (н.у.). Найти массовую долю HCl в таком растворе.

Решение. Найдем массу растворенного хлороводорода. $m(\text{HCl}) = V \cdot M/V_0$ $m(\text{HCl}) = 300 \cdot 36,5/22,4 = 488,8 \text{ г}$. Затем находим массу раствора $m = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{HCl})$; $m = 1000 + 488,8 = 1488,8 \text{ г}$. Массовая доля хлороводорода равна $\omega = 488,8/1488,8 = 0,33$ (33%)

Молярность – число молей растворенного вещества, содержащееся в 1 литре раствора (C_m). $C_m = \nu/V$, ν - число молей, V – объем раствора, л.

Пример 3. В 250 мл раствора содержится 1,4 г гидроксида калия. Найти молярную концентрацию раствора.

Решение. Найдем, сколько граммов KOH содержится в 1000 мл раствора. Масса KOH = $1,4 \cdot 1000/250 = 5,6 \text{ г}$, Затем найдем, сколько это составляет молей. Для этого нужно знать молярную массу KOH. Она равна 56 г/моль. $\nu = 5,6/56 = 0,1$. Это и будет молярность раствора. $C_m = 0,1$.

Моляльность – число молей растворенного вещества, содержащееся в 1000 г растворителя (C_m). $C_m = \nu/1000$

Пример 4. Найти моляльность раствора NaCl, если в 500 г воды растворено 20 г соли.

Решение. Найдем, сколько г соли содержится в 1000 г воды; масса соли равна 40 г. Далее находим молярную массу NaCl и число молей. $M = 58,5 \text{ г/моль}$. $\nu = 40/58,5 = 0,68$. $C_m = 0,68 \text{ м}$.

Молярная доля – отношения числа молей растворенного вещества к сумме молей всех компонентов в растворе (N_1). $N_1 = \nu_1/\nu_1 + \nu_2$

ν_1 – число молей растворенного вещества, ν_2 - число молей растворителя.

Контрольные вопросы

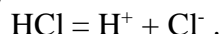
101. Сколько граммов сульфата марганца (II) необходимо для приготовления 3 л 0,15М раствора?
102. Сколько граммов нитрата кальция и воды требуется для приготовления 0,5 л 25%-го раствора (пл. раствора 1,25 г/мл)?
103. Какой объем 95%-ной серной кислоты (пл. 1,84 г/мл) требуется для приготовления 2 л 0,1М раствора?
104. Вычислить молярность и мольную долю сульфата железа (II) в 10%-ном растворе (пл. 1,10 г/мл).
105. Определите массовую долю кислоты в 2М растворе H_3PO_4 (плотность раствора 1,10 г/мл).
106. В 1 л воды можно растворить 700 л аммиака (н.у.). Найти массовую долю аммиака в таком растворе.
107. Какова массовая доля H_2S в растворе, полученном из 8 л сероводорода и 1 л воды?
108. Какой объем раствора плотностью 1,33 г/мл с массовой долей гидроксида натрия 0,3 надо прилить к 200 мл воды, чтобы приготовить раствор с массовой долей NaOH 8%?

109. Какую массу раствора с массовой долей 20% можно приготовить из 0,6 моля нитрата калия? Сколько воды для этого нужно?
110. К 250 г раствора с массовой долей растворенного вещества 10% прилили 50 мл воды. Чему равна массовая доля растворенного вещества после разбавления?
111. Какую массу нитрата серебра и воды нужно взять для приготовления 300 мл раствора (пл. 1,12 г/мл) с массовой долей 5%?
112. Плотность раствора КОН с массовой долей 14% равна 1,133 г/мл. Какова молярность этого раствора?
113. Сколько граммов сульфата магния получится при выпаривании 200 мл 0,1 молярного раствора?
114. Найти молярность и моляльность 50%-ного раствора хлорной кислоты (HClO₄), плотность раствора которой 1,410 г/мл.
115. Вычислить моляльность и мольную долю фосфорной кислоты в 20%-ном водном растворе (пл. 1,143 г/мл).
116. Сколько мл пероксида (30%-я H₂O₂, пл. 1,112 г/мл) и воды потребуется для приготовления 2 л 3%-ного раствора пероксида водорода (пл. 1,006 г/мл)?
117. Смешали 300 г 20%-ного раствора и 500 мл 24%-ного раствора хлорида натрия (пл. 1,22 г/мл). Чему равна процентная концентрация полученного раствора?
118. Из 2 кг 17%-ного раствора при охлаждении выделилось 70 граммов соли. Чему равна процентная концентрация охлажденного раствора?
119. К 100 мл 96%-ной серной кислоты (пл. 1,84 г/мл) прибавили 400 мл воды. Получился раствор плотностью 1,222 г/мл. Вычислите его молярность и массовую долю серной кислоты в полученном растворе.
120. Сколько граммов карбоната натрия содержится в 400 мл 0,25 М раствора?

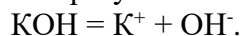
Тема 7. Ионные реакции в растворах электролитов

Некоторые вещества при растворении в воде распадаются на ионы. Процесс распада вещества на ионы называется диссоциацией. Вещества, распадающиеся на ионы в растворах или расплавах и потому проводящие электрический ток, называются электролитами. Электролитами являются растворы кислот, оснований и солей. Всякий электролит диссоциирует на катион (положительно заряженный ион) и анион (отрицательно заряженный ион). В общем виде процесс диссоциации записывается так: $KA = K^+ + A^-$.

Кислоты – это электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только катионы водорода



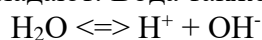
Основаниями называются электролиты, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксид-ионы.



Солями называют электролиты, при диссоциации которых образуются катионы металлов (или катион аммония) и анионы кислотных остатков.



Различают электролиты сильные и слабые. Сильные электролиты полностью диссоциируют на ионы. Слабые электролиты диссоциируют лишь частично. В растворах слабых электролитов наряду с ионами присутствуют и молекулы, причем молекулы преобладают. Вода также является очень слабым электролитом.



В чистой воде концентрация ионов водорода равна концентрации ионов гидроксила $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$. Очень часто вместо величины концентрации ионов водорода используют водородный показатель – рН. $pH = -\lg[H^+]$. Для нейтрального раствора $pH=7$, для кислого раствора, где преобладают ионы водорода $pH<7$, для щелочного раствора, в котором повышена концентрация гидроксогрупп $pH>7$.

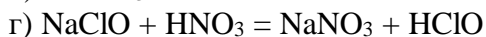
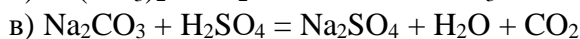
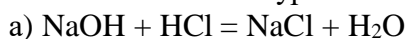
Большая скорость многих химических реакций в растворах электролитов объясняется тем, что они протекают не между молекулами, а между ионами. Для выявления сущности химических реакций их удобнее записывать не в молекулярном, а в ионно-молекулярном виде. Ионные уравнения отражают состояние электролита в растворе. В этих уравнениях сильные растворимые электролиты записывают в виде ионов, поскольку они полностью диссоциированы, а слабые электролиты, малорастворимые и газообразные вещества записывают в молекулярной форме. В ионно-молекулярном уравнении одинаковые ионы из обеих его частей исключаются. При составлении ионно-молекулярных уравнений следует помнить, что сумма электрических зарядов в левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов в правой части уравнения. При написании ионных уравнений следует помнить:

1. формулы сильных электролитов пишут в виде ионов. К сильным электролитам принадлежат все растворы солей, а также растворы следующих наиболее часто встречающихся кислот и оснований: HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, HMnO₄, LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, Sr(OH)₂;

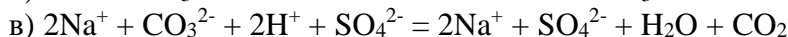
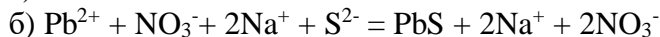
2. формулы слабых электролитов и малорастворимых веществ следует писать в виде молекул.

Пример 1. Написать ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ: а) NaOH и HCl; б) Pb(NO₃)₂ и Na₂S; в) Na₂CO₃ и H₂SO₄; г) NaClO и HNO₃

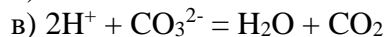
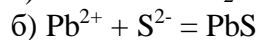
Решение. Запишем уравнения взаимодействия указанных веществ в молекулярном виде:



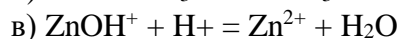
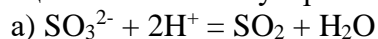
Отметим, что взаимодействие этих веществ возможно, так как в результате происходит связывание ионов с образованием слабых электролитов (H₂O, HClO), осадка (PbS), и газа (CO₂). Записываем эти молекулярные реакции в ионно-молекулярном виде.



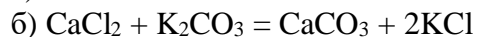
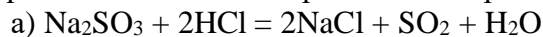
Исключив одинаковые ионы из обеих частей равенства а) Na⁺ и Cl⁻ б) Na⁺ и NO₃⁻ в) Na⁺ и SO₄²⁻ г) Na⁺ и NO₃⁻, получим сокращенные ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций:



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



В левой части ионно-молекулярных уравнений указаны свободные ионы, которые образуются при диссоциации растворимых сильных электролитов, следовательно, при составлении молекулярных уравнений следует исходить из соответствующих растворимых сильных электролитов. Например:



Контрольные вопросы

121. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) K_2S и HCl ; б) $FeSO_4$ и $(NH_4)_2S$; в) $Cr(OH)_3$ и KOH .
122. Составьте по три молекулярных уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:
а) $Cu^{2+} + S^{2-} = CuS$
б) $SiO_3^{2-} + 2H^+ = H_2SiO_3$
123. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) $Sn(OH)_2$ и HCl ; б) $BeSO_4$ и KOH ; в) NH_4Cl и $Ba(OH)_2$
124. Какие из перечисленных веществ: $KHCO_3$, CH_3COOH , $NiSO_4$, Na_2S - взаимодействуют с раствором серной кислоты? Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения этих реакций.
125. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) $AgNO_3$ и K_2CrO_4 ; б) $Pb(NO_3)_2$ и KI ; в) $CdSO_4$ и Na_2S .
126. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между а) $KHCO_3$ и H_2SO_4 ; б) $Zn(OH)_2$ и $NaOH$; в) $CaCl_2$ и $AgNO_3$.
127. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:
а) $CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2O + CO_2$
б) $Al(OH)_3 + OH^- = AlO_2^- + 2H_2O$
в) $Pb^{2+} + 2I^- = PbI_2$
128. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) CdS и HCl ; б) $Cr(OH)_3$ и $NaOH$; в) $Ba(OH)_2$ и $CoCl_2$
129. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) H_2SO_4 и $Ba(OH)_2$; б) $FeCl_3$ и NH_4OH ; в) CH_3COONa и HCl
130. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:
а) $Fe(OH)_3 + 3H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O$
б) $Cd^{2+} + 2OH^- = Cd(OH)_2$
в) $H^+ + NO_2^- = HNO_2$
131. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:
а) $Zn^{2+} + H_2S = ZnS + 2H^+$
б) $HCO_3^- + H^+ = H_2O + CO_2$
в) $Ag^+ + Cl^- = AgCl$
132. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между а) Na_3PO_4 и $CaCl_2$; б) $Zn(OH)_2$ и KOH ; в) K_2CO_3 и $BaCl_2$
133. Какие из веществ: $NaCl$, $NiSO_4$, $Be(OH)_2$, $KHCO_3$ — взаимодействуют с раствором гидроксида натрия. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения этих реакций.
134. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) $NiSO_4$ и $(NH_4)_2S$; б) $MgCO_3$ и HNO_3 ; в) $FeCl_3$ и KOH ;
135. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:

- a) $\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- = \text{BeO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
 б) $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH}$
 в) $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4$
136. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) $\text{Be}(\text{OH})_2$ и NaOH ; б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и HNO_3 ; в) ZnOHNO_3 и HNO_3
137. Составьте по три молекулярных уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями
 а) $\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{MgCO}_3$
 б) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$
138. Какие из веществ: $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, H_2SO_4 будут взаимодействовать с гидроксидом калия? Выразите эти реакции молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.
139. Напишите по два молекулярных уравнения для реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями:
 а) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2$
 б) $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4$
140. Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют следующие ионно-молекулярные уравнения:
 а) $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS} + 2\text{H}^+$
 б) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_4\text{OH}$
 в) $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Тема 8. Гидролиз солей

Гидролизом солей называется обратимое взаимодействие ионов соли с ионами воды, приводящее к изменению соотношения между ионами водорода и гидроксид-ионами в растворе. При этом изменяется pH среды. В результате гидролиза могут образовываться молекулы слабых кислот и оснований, анионы кислых солей или катионы основных солей. В большинстве случаев гидролиз является обратимым процессом.

Гидролизу подвергаются только те соли, в состав которых входят ионы слабого электролита (слабой кислоты или слабого основания), потому что для слабых электролитов более характерно существование в молекулярной форме. Соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями гидролизу не подвергаются.

Пример 1. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей: а) NaCN , б) K_2CO_3 , в) ZnSO_4 . Определите реакцию среды в растворах этих солей.

Решение. а) Цианид натрия – соль слабой одноосновной кислоты HCN и сильного основания KOH . При растворении в воде молекулы NaCN диссоциируют на катионы Na^+ и анионы CN^- . Катионы Na^+ не могут связывать ионы OH^- , образующиеся при диссоциации воды, так как NaOH – сильное основание. Анионы же CN^- связывают ионы H^+ воды, образуя молекулы слабого электролита. Соль гидролизуется по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HCN} + \text{OH}^-$

В молекулярной форме $\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCN} + \text{NaOH}$

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

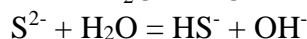
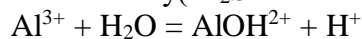
б) Карбонат калия – соль слабой многоосновной кислоты и сильного основания. Гидролиз пойдет по аниону. Поскольку диссоциация слабых электролитов протекает ступенчато, то и гидролиз также должен идти по стадиям. В этом случае анионы соли CO_3^{2-} связывая водородные ионы воды, образуют анионы кислой соли HCO_3^- , а не молекулы H_2CO_3 , так как ионы HCO_3^- диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы H_2CO_3 . В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$, или в молекулярной форме $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{KHCO}_3 + \text{KOH}$.

В растворе появляется избыток ионов OH^- , поэтому раствор K_2CO_3 имеет щелочную реакцию, $\text{pH} > 7$.

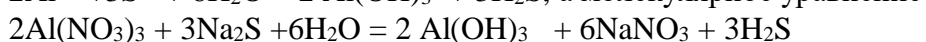
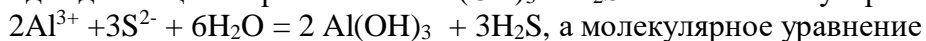
в) Сульфат цинка – соль слабого основания $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и сильной кислоты H_2SO_4 . В этом случае катионы Zn^{2+} связывают гидроксильные ионы воды, образуя катионы основной соли ZnOH^+ . Образование молекулы $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не происходит, так как ионы ZnOH^+ диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы $\text{Zn}(\text{OH})_2$. В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизуется по катиону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза имеет вид: $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$ или в молекулярной форме $2\text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{ZnOH})_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$. В растворе появляется избыток ионов водорода, поэтому раствор ZnSO_4 имеет кислую реакцию $\text{pH} < 7$.

Пример 2. Какие продукты образуются при смешивании растворов $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и Na_2S ? Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза.

Решение. Соль $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ гидролизуется по катиону (так как $\text{Al}(\text{OH})_3$ – слабое основание), а Na_2S – по аниону (H_2S – слабая кислота)



Если растворы этих солей находятся в одном сосуде, то идет взаимное усиление гидролиза каждой из них, так как ионы H^+ и OH^- образуют молекулу слабого электролита H_2O . При этом равновесие реакции сдвигается вправо и гидролиз каждой из взятых солей идет до конца с образованием $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_2S . Ионно-молекулярное уравнение имеет вид:



Контрольные вопросы

141. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы солей MnCl_2 , Na_2CO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.
142. Какие из солей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2S , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, KCl подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.
143. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей CH_3COOK , CuSO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$? Какое значение pH имеют растворы этих солей?
144. Какие из солей RbCl , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей?
145. При смешивании растворов FeCl_3 и Na_2CO_3 каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца. Выразите этот совместный гидролиз ионным и молекулярным уравнениями.
146. Какое значение pH имеют растворы солей Na_3PO_4 , K_2S , CoCl_2 ? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.
147. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей CuSO_4 , Cs_2CO_3 , ZnCl_2 . Какое значение pH имеют растворы этих солей?
148. Составьте ионные и молекулярные уравнения совместного гидролиза, происходящего при смешивании растворов K_2S и CrCl_3 . Каждая из взятых солей гидролизуется до конца.
149. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей K_2S , Cs_2CO_3 , NiCl_2 . Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы этих солей?
150. Какие из солей K_2CO_3 , FeCl_3 , K_2SO_4 , ZnCl_2 подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей. Какое значение pH имеют растворы этих солей?
151. При смешивании растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2S каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Выразите этот совместный процесс гидролиза ионным и молекулярным уравнениями.

152. Какие из солей NaBr , Na_2S , K_2CO_3 , CoCl_2 подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей. Какое значение pH имеют растворы этих солей?
153. Какое значение pH имеют растворы солей Li_2S , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, NiSO_4 ? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.
154. Какие из солей KNO_3 , CrCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NaCN подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей. Какое значение pH имеют растворы этих солей?
155. Составьте ионные и молекулярные уравнения совместного гидролиза, происходящего при смешивании растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2S . Каждая из взятых солей гидролизуеться необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты.
156. Какое значение pH имеют растворы солей K_3PO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, K_2S ? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.
157. Какие из солей K_2CO_3 , FeCl_3 , K_2SO_4 , ZnCl_2 подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей. Какое значение pH имеют растворы этих солей?
158. При смешивании растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и K_2CO_3 каждая из взятых солей гидролизуеться необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Выразите этот совместный процесс гидролиза ионным и молекулярным уравнениями.
159. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей Na_2SiO_3 , CoCl_2 , MgCl_2 . Какое значение pH имеют растворы этих солей?
160. Какое значение pH имеют растворы солей NiSO_4 , Na_2SO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

Тема 9. Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительными реакциями (ОВР) называют реакции, сопровождающиеся переходом электронов от одних частиц к другим. Признаком ОВР является изменение степени окисления атомом, входящих в состав реагирующих веществ. Под степенью окисления понимают условный заряд атома в молекуле, который вычисляют исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов. Или: степень окисления – это условный заряд, который приобрел бы атом элемента, если предположить, что он принял или отдал то или иное число электронов. При определении степени окисления атома в соединении полезно учитывать следующее:

1. сумма всех степеней окисления атомов в молекуле равна нулю;
2. степень окисления атома водорода во всех соединениях, кроме гидридов металлов, равна +1 (в гидридах -1);
3. степень окисления атома кислорода во всех соединениях, кроме пероксидов и OF_2 , равна -2 (в пероксидах степень окисления кислорода -1, в OF_2 степень окисления кислорода +1);
4. атомы большинства металлов во всех соединениях проявляют положительные степени окисления.

Окисление – это процесс отдачи электронов атомами, молекулами или ионами. Окисление приводит к повышению степени окисления. Восстановление – это процесс присоединения электронов. Восстановление приводит к понижению степени окисления. Вещество, которое принимает электроны, называется **окислителем**. Вещество, которое электроны отдает, называется **восстановителем**. Окисление и восстановление – это единый взаимосвязанный процесс, и, в соответствии с законом сохранения энергии, количество электронов, отданных восстановителем, равно количеству электронов, присоединенных окислителем. Для отражения окислительно-восстановительного процесса составляют электронные уравнения.

На основании степени окисления атома в данном соединении можно судить, какими свойствами (окислительными или восстановительными) обладает данное вещество. Атом того или иного элемента в высшей степени окисления не может ее повысить (отдать электроны) и проявляет только окислительные свойства, а в низшей степени окисления атом не может принимать электроны, понижая степень окисления, и проявляет только восстановительные свойства. Атом элемента, имеющий промежуточную степень окисления, может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства, т.е. обладает окислительно-восстановительной двойственностью.

Пример 1. Исходя из степени окисления атомов азота, серы и марганца в соединениях NH_3 , HNO_2 , HNO_3 , H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 , MnO_2 , KMnO_4 определите, какие из них могут быть только окислителями, какие – только восстановителями и какие проявляют окислительно-восстановительную двойственность.

Степень окисления азота в соединении NH_3 равна -3 (низшая); в соединении HNO_2 +3 (промежуточная), в соединении HNO_3 +5 (высшая). Степень окисления серы в соединении H_2S равна -2 (низшая); в соединении H_2SO_3 — +4 (промежуточная), в соединении H_2SO_4 — +6 (высшая). Степень окисления марганца в соединении MnO_2 равна +4 (промежуточная), в соединении KMnO_4 равна +7 (высшая). В соответствии с этим NH_3 , H_2S проявляют только восстановительные свойства; HNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4 проявляют только окислительные свойства, а HNO_2 , H_2SO_3 , MnO_2 обладают окислительно-восстановительной двойственностью.

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

а) степень окисления серы в H_2S равна -2, степень окисления иода в HI равна -1. И сера и иод находятся в низшей степени окисления, поэтому они проявляют только восстановительные свойства и взаимодействовать друг с другом не могут.

б) степень окисления серы в H_2S равна -2, степень окисления серы в H_2SO_3 равна +4 (промежуточная). Следовательно, взаимодействие этих веществ возможно, причем H_2SO_3 является окислителем.

в) степень окисления серы в H_2SO_3 равна +4 (промежуточная); степень окисления хлора в HClO_4 равна +7 (высшая). Взятые вещества могут взаимодействовать. H_2SO_3 в этом случае будет проявлять восстановительные свойства.

Пример 3. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в следующем уравнении реакции:



Решение. Коэффициенты определяют методом электронного баланса с помощью электронных уравнений. Вычисляем, как изменяют степени окисления восстановитель и окислитель. Степень окисления марганца в KMnO_4 равна +7, а в MnSO_4 равна +2; степень окисления фосфора в H_3PO_3 равна +3, а в H_3PO_4 равна +5.

восстановитель: $\text{P}^{+3} - 2\bar{e} = \text{P}^{+5}$ | 5 процесс окисления

окислитель: $\text{Mn}^{+7} + 5\bar{e} = \text{Mn}^{+2}$ | 2 процесс восстановления

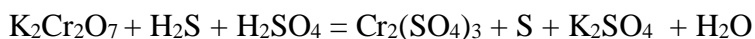
Общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, которое присоединяет окислитель. Наименьшее общее кратное для отданных и принятых электронов равно 10. Разделив это на 5, получаем 2, а при делении на 2 получаем 5. Это коэффициенты перед окислителем и продуктом восстановления и, соответственно, перед восстановителем и продуктом окисления. Коэффициенты перед веществами, атомы которых не меняют степень окисления, находят подбором. Уравнение реакции будет иметь вид:



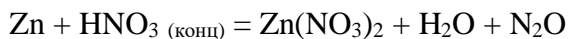
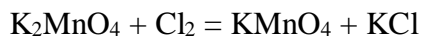
Контрольные вопросы

161. Исходя из степени окисления хрома в соединениях Cr , KCrO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, определите, какое из них может быть только восстановителем, только

окислителем или проявляет окислительно-восстановительную двойственность? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции:



162. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнениях реакций:

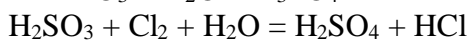


Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается?

163. Могут ли происходить ОВР между веществами: а) NH_3 и KMnO_4 ; б) HNO_2 и HI ; в) HCl и H_2Se ? Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции:



164. Для реакций

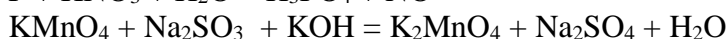
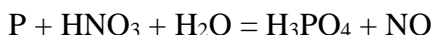


Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите окислитель и восстановитель

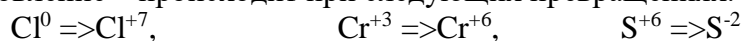
165. Исходя из степени окисления серы в соединениях H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 , определите, какое из них может быть только восстановителем, только окислителем или проявляет окислительно-восстановительную двойственность? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции:



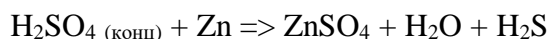
166. Для приведенных реакций составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем и какое – восстановителем.



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

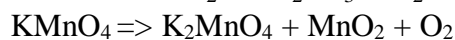


На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции:

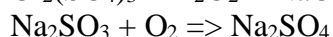
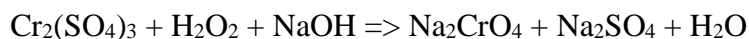


Укажите окислитель и восстановитель.

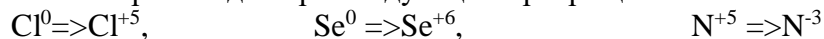
168. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнениях реакций; укажите окислитель и восстановитель:



169. Для приведенных реакций составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем и какое – восстановителем.



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



На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции



171. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнениях реакций; укажите окислитель и восстановитель:

$$\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Cl}_2 + \text{KOH}_{(\text{гор})} = \text{KCl} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
172. Исходя из степени окисления хрома, иода и серы в соединениях H_2SO_4 , KI , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, определите, какое из них может быть только восстановителем, только окислителем или проявляет окислительно-восстановительную двойственность? Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции

$$\text{NaCrO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
173. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнениях реакций; укажите окислитель и восстановитель:

$$\text{HCl} + \text{CrO}_3 = \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Cd} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CdSO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
174. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс – окисление или восстановление – происходит при следующих превращениях:

$$\text{Cl}^{+5} \Rightarrow \text{Cl}^{-1}, \quad \text{Mn}^{+6} \Rightarrow \text{Mn}^{+2}, \quad \text{N}^{-3} \Rightarrow \text{N}^{+5}$$

 На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции

$$\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$$
175. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнениях реакций; укажите окислитель и восстановитель:

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
176. Реакции выражаются схемами:

$$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HClO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$$

$$\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$

 Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите окислитель и восстановитель.
177. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнениях реакций; укажите окислитель и восстановитель:

$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Au} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} = \text{AuCl}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$$
178. Исходя из степени окисления фосфора в соединениях PH_3 , H_3PO_4 , H_3PO_3 , определите, какое из них может быть только восстановителем, только окислителем или проявляет окислительно-восстановительную двойственность? Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции

$$\text{PbS} + \text{HNO}_3 = \text{S} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$$
179. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнениях реакций; укажите окислитель и восстановитель:

$$\text{P} + \text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$$

$$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
180. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнениях реакций; укажите окислитель и восстановитель:

$$\text{KClO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{KCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$$

$$\text{KMnO}_4 + \text{HBr} = \text{Br}_2 + \text{KBr} + \text{MnBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

Тема 10. Электродные потенциалы. Гальванические элементы

Если металлическую пластинку опустить в воду, то катионы металла на ее поверхности гидратируются полярными молекулами воды и переходят в жидкость. При этом электроны, в избытке остающиеся в металле, заряжают его поверхностный слой

отрицательно. Возникает электрическое притяжение между перешедшими в жидкость гидратированными катионами и поверхностью металла. В результате этого в системе устанавливается подвижное равновесие:



n – число электронов, участвующих в процессе. На границе металл-жидкость возникает двойной электрический слой, который характеризуется определенным скачком потенциала — электродным потенциалом. Электродные потенциалы зависят от ряда факторов: природы металла, концентрации ионов металла в растворе, температуры и др. Абсолютные значения электродных потенциалов измерить не удастся, поэтому обычно определяют относительные электродные потенциалы в определенных условиях, так называемые стандартные электродные потенциалы (E°).

Стандартным электродным потенциалом металла называют его электродный потенциал, возникающий при погружении металла в раствор собственного иона с концентрацией равной 1 моль/л, измеренный по сравнению со стандартным водородным электродом, потенциал которого при 25°C условно принимается равным нулю.

Зависимость электродного потенциала металла от различных факторов выражается уравнением Нернста

$$E = E^\circ + (0,059/n) \lg C,$$

где E° — стандартный электродный потенциал;
 n — число электронов, принимающих участие в процессе;
 C — концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Располагая металлы в ряд по мере возрастания их стандартных электродных потенциалов (E°), получают так называемый ряд напряжений.

Положение того или иного металла в ряду напряжений характеризует его восстановительную способность и окислительную активность его положительного иона.

Таблица 1.

Стандартные электродные потенциалы E° некоторых металлов (ряд напряжений)

Электрод	E° , В	Электрод	E° , В
Li ⁺ /Li	-3,04	Cd ²⁺ /Cd	-0,40
Rb ⁺ /Rb	-2,92	Co ²⁺ /Co	-0,27
K ⁺ /K	-2,92	Ni ²⁺ /Ni	-0,25
Cs ⁺ /Cs	-2,92	Sn ²⁺ /Sn	-0,134
Ba ²⁺ /Ba	-2,90	Pb ²⁺ /Pb	-0,12
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	Fe ³⁺ /Fe	-0,03
Na ⁺ /Na	-2,71	2H ⁺ /H ₂	0,00
Al ³⁺ /Al	-2,32	Sb ³⁺ /Sb	+0,20
Mg ²⁺ /Mg	-1,70	Bi ³⁺ /Bi	+0,21
Ti ²⁺ /Ti	-1,6	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Zr ⁴⁺ /Zr	-1,58	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Mn ²⁺ /Mn	-1,18	Hg ²⁺ /Hg	+0,79
V ²⁺ /V	-1,18	Ag ⁺ /Ag	+0,80
Cr ²⁺ /Cr	-0,92	Hg ²⁺ /Hg	+0,85
Zn ²⁺ /Zn	-0,76	Pb ²⁺ /Pb	+1,19
Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Au ³⁺ /Au	+1,50
Fe ²⁺ /Fe	-0,44	Au ⁺ /Au	+1,70

Чем меньше величина стандартного электродного потенциала, тем более активным восстановителем является атом этого металла и тем меньше окислительные способности проявляют его ионы, и наоборот. Каждый металл, а также водород способен вытеснить все

следующие за ним в ряду напряжения металлы из растворов их солей. Все металлы, стоящие до водорода, вытесняют его из разбавленных растворов кислот (исключение составляет азотная кислота любой концентрации). Электродные потенциалы измеряют в приборах, которые получили название гальванических элементов. Гальванические элементы состоят из двух электродов, погруженных в раствор электролитов. Источником электрической энергии в гальванических элементах является окислительно-восстановительная реакция, которая характеризует работу гальванического элемента. Одна из важнейших характеристик гальванического элемента – это разность потенциалов между его электродами. Эта величина называется электродвижущей силой (ЭДС) гальванического элемента.

ЭДС гальванического элемента имеет только положительные значения и равна $\text{ЭДС} = E_{\text{окислителя}} - E_{\text{восстановителя}}$.

Пример 1. Стандартный электродный потенциал никеля больше, чем кобальта. Изменится ли это соотношение, если измерить потенциал никеля в растворе его ионов с концентрацией $0,001 \text{ моль/л}$, а потенциал кобальта в растворе с концентрацией $0,1 \text{ моль/л}$? Решение: зависимость электродного потенциала металла от концентрации его ионов в растворе выражается уравнением Нернста:

$$E = E^\circ + (0,059/n) \lg C,$$

$$E^\circ_{\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}$$

$$E^\circ_{\text{Co}} = -0,277 \text{ В}$$

Определяем электродные потенциалы этих металлов при данных в условиях заданных концентраций:

$$E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 + (0,059/2) \lg 10^{-3} = -0,339 \text{ В}$$

$$E^\circ_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,277 + (0,059/2) \lg 10^{-1} = -0,307 \text{ В}$$

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

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

Решение: задача решается на основании уравнения Нернста.

$$E = E^\circ + (0,059/n) \lg C,$$

$$-2,41 = -2,37 + (0,059/2) \lg C$$

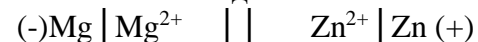
$$-0,04 = 0,0295 \lg C$$

$$\lg C = -1,3559$$

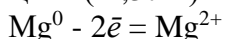
$$C_{\text{Mg}^{2+}} = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

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

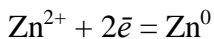
Решение: схема данного гальванического элемента



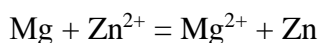
Вертикальная линия означает поверхность раздела между металлом и раствором, а две линии – граница раздела двух жидких фаз – пористую перегородку (или соединительную трубку, заполненную раствором электролита). Магний имеет меньший потенциал ($-2,37 \text{ В}$) и является анодом, на котором протекает окислительный процесс:



Цинк, потенциал которого $-0,7638$, катод, т.е. электрод, на котором протекает восстановительный процесс:



Уравнение окислительно-восстановительной реакции, характеризующей работу данного гальванического элемента, можно получить, сложив электронные уравнения анодного и катодного процессов:



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

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

Контрольные вопросы

181. Марганцевый электрод в растворе его соли имеет потенциал $-1,23 \text{ В}$. Вычислите концентрацию ионов Mn^{2+} (моль/л).
182. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению $\text{Ni} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$. Напишите уравнение анодного и катодного процессов. Вычислите ЭДС этого элемента, если $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01 \text{ моль/л}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,0001 \text{ моль/л}$.
183. В каком случае происходит реакция при внесении цинковой, железной и свинцовой пластинок в пробирки с раствором сульфата олова (II)? Напишите молекулярные и электронные уравнения реакций.
184. В два сосуда с голубым раствором медного купороса поместили: в первый – цинковую пластинку, а во второй – серебряную. В каком сосуде цвет раствора постепенно пропадет? Почему? Составьте электронное и молекулярное уравнение соответствующих реакций.
185. В какой пробирке происходит реакция при внесении оловянных пластинок в растворы сульфата железа (II) и нитрата свинца? Напишите молекулярное и электронное уравнение реакции.
186. Составьте схему, напишите электронное уравнение электродных процессов и вычислите ЭДС медно-кадмиевого гальванического элемента, в котором $[\text{Cd}^{2+}] = 0,8 \text{ моль/л}$, а $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01 \text{ моль/л}$.
187. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса цинковой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а) CuSO_4 б) MgSO_4 в) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.
188. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь была катодом, а в другом анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и на аноде.
189. При какой концентрации ионов Cu^{2+} (моль/л) значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода?
190. Составьте схему, напишите электронное уравнение электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящий из свинцовой и магниевой пластин, опущенных в раствор своих солей с концентрацией $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}] = 0,01 \text{ моль/л}$.
191. Составьте схему двух гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, а в другом – анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакции, протекающих на катоде и на аноде.
192. В две пробирки с сине-зеленым раствором сульфата никеля (II) опустили железную и медную проволочки. В какой пробирке цвет раствора постепенно изменится и почему? Напишите молекулярные и электронные уравнения реакции.
193. Какой гальванический элемент называют концентрационным? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных: первый в $0,01 \text{ М}$, а второй $0,1 \text{ М}$ растворы AgNO_3 .
194. При какой концентрации ионов Zn^{2+} (моль/л) потенциал цинкового электрода будет на $0,015 \text{ В}$ меньше его стандартного электродного потенциала?

195. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса кадмиевой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а) AgNO_3 б) ZnSO_4 в) NiSO_4 ? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.
196. Потенциал серебряного электрода в растворе AgNO_3 составил 95% от значения его стандартного электродного потенциала. Чему равна концентрация ионов Ag^+ (моль/л)?
197. В какой пробирке происходит реакция при внесении цинковых пластинок в растворы сульфата кальция, сульфата никеля (II), концентрированной и разбавленной серной кислоты? Напишите молекулярное и электронное уравнение реакций.
198. Составьте схему, напишите электронное уравнение электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из пластин кадмия и магния, опущенных в растворы своих солей с концентрацией $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = 1$ моль/л.
199. В две пробирки с синим раствором сульфата меди опустили цинковую и серебряную пластинки. В какой пробирке цвет раствора постепенно изменится и почему? Напишите молекулярное и электронное уравнения реакции.
200. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин цинка и железа, погруженных в растворы их солей. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и на катоде. Какой концентрации надо было бы взять ион железа (моль/л), чтобы ЭДС элемента стала равной нулю, если $[\text{Zn}^{2+}] = 0,001$ моль/л?

Тема 11. Комплексные соединения

Комплексные соединения — это продукт сочетания простых, способных к самостоятельному существованию соединений. Комплексные соединения существуют как в твердом состоянии, так и в растворе.

Согласно теории строения комплексных соединений А. Вернера, центральное положение в комплексном соединении занимает ион металла. Вокруг центрального иона располагаются (координируются) молекулы или кислотные остатки (лиганды).

Координация лиганда около центрального иона является характерной чертой комплексных (координационных) соединений. Центральный ион называется комплексообразователем. Комплексообразователями являются ионы металлов, такие как Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Pt^{2+} и др., но могут быть и ионы неметаллов, чаще всего это ионы d-элементов.

Лигандами могут быть ионы OH^- , CN^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , CN^- и др., а также молекулы H_2O , NH_3 . Число лигандов, расположенных вокруг комплексообразователя, называют координационным числом (к.ч.).

Центральный ион (комплексообразователь) и окружающие его лиганды, составляют внутреннюю сферу комплекса.

Частицу, состоящую из комплексообразователя и лигандов, называют комплексным ионом. При изображении комплексного соединения комплексный ион (внутреннюю сферу) ограничивают квадратными скобками, например: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Остальные составляющие комплексного соединения расположены во внешней сфере.

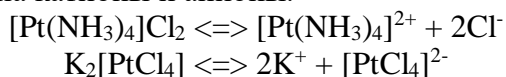
Заряд комплексного иона равен заряду внешней сферы, но противоположен по знаку. Если внешняя сфера не указана, то заряд комплексного иона вычисляется как алгебраическая сумма зарядов всех ионов внутренней сферы. Например, заряд комплексного иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{NH}_3\text{Cl}]$ с комплексообразователем Cr^{3+} равен сумме зарядов: $+3+0+0-1 = +2$.

По характеру электрического заряда внутренней сферы комплексные соединения бывают катионного типа, в которых комплексным ионом является катион, анионного

типа, в которых комплексным ионом является анион, и неэлектролитного типа, например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$.

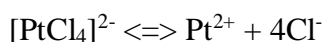
Заряд комплексного иона определяется алгебраической суммой зарядов (степеней окисления) центрального атома. Например, в комплексном соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ заряд комплексного иона равен +1. Это следует из того, что комплексное соединение в целом нейтрально, а хлорид-ион имеет заряд -1, следовательно, комплексный ион заряжен +1. Отсюда можно найти степень окисления (заряд) комплексообразователя: $x + 4 \cdot 0 + 2(-1) = +1$, а $x = +3$.

В растворе комплексные соединения ведут себя как сильные электролиты, т.е. полностью диссоциируют на катионы и анионы.



Диссоциация по такому типу называется первичной. Комплексный ион выступает в растворе, как единое целое.

Вторичная диссоциация связана с удалением лигандов из внутренней сферы комплексного иона:



Процесс вторичной диссоциации обратим и для него можно написать выражение константы равновесия в виде:

$$K = \frac{[\text{Pt}^{2+}][\text{Cl}^-]^4}{[\text{PtCl}_4^{2-}]}$$

В случае диссоциации комплексного иона константу равновесия называют константой нестойкости (K_n) этого комплексного иона. Чем меньше значение K_n , тем прочнее комплексный ион.

Пример 1. Определите заряд комплексного иона, координационное число (к.ч.) и степень окисления комплексообразователя в соединениях: а) $\text{Na}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$, б) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, в) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$

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

Отсюда:

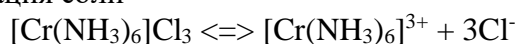
a)	заряд иона	-1
	к.ч.	2
	степень окисления	+1
b)	заряд иона	-4
	к.ч.	6
	степень окисления	+2
c)	заряд иона	+2
	к.ч.	6
	степень окисления	+3

Пример 2. Напишите уравнения диссоциации комплексных солей в водных растворах:

а) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ б) $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ и выражения для констант нестойкости соответствующих им комплексных ионов.

Решение:

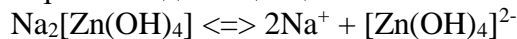
а) первичная диссоциация соли



вторичная диссоциация: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 6\text{NH}_3^0$

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Cr}^{3+}][\text{NH}_3]^6}{[[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}]}$$

b) первичная диссоциация соли



вторичная диссоциация: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^4}{[[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}]}$$

Контрольные вопросы

201. Определите, чему равны заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число сурьмы в соединениях $\text{Rb}[\text{SbBr}_6]$, $\text{K}[\text{SbCl}_6]$, $\text{Na}[\text{Sb}(\text{SO}_4)_2]$. Как диссоциируют эти соединения в водных растворах?
202. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений серебра: $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$, $\text{AgNO}_2 \cdot \text{NaNO}_2$. Координационное число серебра (+1) равно двум. Напишите уравнение диссоциации этих соединений в водных растворах.
203. Напишите уравнения для констант нестойкости комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователей в этих ионах?
204. Определите, чему равны заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. Как диссоциируют эти соединения в водных растворах?
205. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений платины (III), координационное число которой равно четырем: $\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{KCl}$, $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Напишите уравнение диссоциации этих соединений в водных растворах. Какое из соединений является комплексным неэлектролитом?
206. Константа нестойкости комплексных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ соответственно равны $6,2 \cdot 10^{-36}$, $1,0 \cdot 10^{-37}$, $1,0 \cdot 10^{-44}$. какой из этих ионов является более порчным? Напишите выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов и формулы соединений, содержащих эти ионы.
207. Напишите выражения для констант нестойкости следующих комплексных ионов: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$. Зная, что константы нестойкости соответственно равны $1,0 \cdot 10^{-21}$, $6,8 \cdot 10^{-8}$, $2,0 \cdot 10^{-11}$. Укажите в каком растворе, содержащем эти ионы больше ионов Ag^+ (при равной молярной концентрации).
208. Из сочетания частиц Co^{+3} , NH_3 , NO_2^- , K^+ можно составить семь координационных формул комплексных соединений кобальта, одна из которых $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$. Составьте формулу других шести соединений и напишите уравнение диссоциации в водных растворах.
209. Определите, чему равны заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Напишите уравнение диссоциации этих соединений в водных растворах.
210. Определите, чему равны заряд следующих комплексных ионов: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{HgBr}_4]$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, если комплексообразователями являются Cr^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} . Напишите формулы соединений, содержащих эти комплексные ионы.

211. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений кобальта: $3\text{NaNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{KNO}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_3$. Координационное число кобальта (+3) равно шести. Напишите уравнение диссоциации этих соединений в водных растворах.
212. Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователей в этих ионах?
213. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений кобальта: $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$. Координационное число кобальта (+3) равно шести. Напишите уравнение диссоциации этих соединений в водных растворах.
214. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений платины: $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$. Координационное число платины (+4) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах. Какое из них является комплексным неэлектролитом?
215. Определите чему равен заряд комплексных ионов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}]$, $[\text{HgBr}_4]$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, если комплексообразователями являются Cr^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} . Напишите формулы соединений, содержащих эти комплексные ионы.
216. Из сочетания частиц Cr^{3+} , H_2O , Cl^- , K^+ можно составить семь координационных формул комплексных соединений хрома, одна из которых $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Составьте формулы других шести соединений и напишите уравнения их диссоциации в водных растворах.
217. Определите чему равен заряд комплексных ионов: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, если комплексообразователями являются Pd^{2+} ? Cr^{3+} ? Ni^{2+} . Напишите формулы комплексных соединений, содержащих эти ионы.
218. Напишите уравнения диссоциации солей $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ в водном растворе. К каждой из них прилили раствор щелочи. В каком случае выпадет осадок гидроксида железа (+3)? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции.
219. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ соответственно равны $8 \cdot 10^{-20}$, $4 \cdot 10^{-41}$, $1,4 \cdot 10^{-17}$. В каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации ионов CN^- больше? Напишите выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов.
220. При прибавлении раствора KCN к раствору $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ образуется растворимое комплексное соединение $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции. Константа нестойкости какого иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ или $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ больше? Почему?

Литература

1. Н. Л. Глинка Общая химия. М.: Интеграл – Пресс, 2011.
2. Н.Л. Глинка Задачи и упражнения по общей химии. М.: Интеграл – Пресс, 2011.
3. А.В.Суворов, А.Б. Никольский Общая химия, СПб.: Химиздат, 2000.
4. М.И.Гельфман, В.П. Юстратов Химия СПб.: Лань, 2001.

Варианты контрольных заданий

Каждый студент выполняет вариант контрольных заданий, обозначенный двумя последними цифрами номера студенческого билета. Например, номер зачетной книжки — 1140046, две последние цифры — 46, им соответствует вариант контрольного задания 46. Если последние две цифры в зачётной книжке больше 50, то номер вашего варианта = (две последние цифры зачётной книжки – 50). Например: две последние цифры 91 – 50 = 41. Номер варианта = 41.

Варианты контрольных заданий:

Номера вариантов	Номера контрольных заданий	Номера задач, относящихся к данному заданию
01	I	1 21 41 61 81
	II	101 121 141 161 181 201
02	I	2 22 42 62 82
	II	102 122 142 162 182 202
03	I	3 23 43 63 83
	II	103 123 143 163 183 203
04	I	4 24 44 64 84
	II	104 124 144 164 184 204
05	I	5 25 45 65 85
	II	105 125 145 165 185 205
06	I	6 26 46 66 86
	II	106 126 146 166 186 206
07	I	7 27 47 67 87
	II	107 127 147 167 187 207
08	I	8 28 48 68 88
	II	108 128 148 168 188 208
09	I	9 29 49 69 89
	II	109 129 149 169 189 209
10	I	10 30 50 70 90
	II	110 130 150 170 190 210
11	I	11 31 51 71 91
	II	111 131 151 171 191 211
12	I	12 32 52 72 92
	II	112 132 152 172 192 212
13	I	13 33 53 73 93
	II	113 133 153 173 193 213
14	I	14 34 54 74 94
	II	114 134 154 174 194 214
15	I	15 35 55 75 95
	II	115 135 155 175 195 215
16	I	16 36 56 76 96
	II	116 136 156 176 196 216
17	I	17 37 57 77 97
	II	117 137 157 177 197 217
18	I	18 38 58 78 98
	II	118 138 158 178 198 218
19	I	19 39 59 79 99
	II	119 139 159 179 199 219
20	I	20 40 60 80 100
	II	120 140 160 180 200 220
21	I	1 22 43 64 85
	II	101 122 143 164 185 206
22	I	2 23 44 65 86
	II	102 123 144 165 186 207
23	I	3 24 45 66 87
	II	103 124 145 166 187 208
24	I	4 25 46 67 88
	II	104 125 146 167 188 209

25	I II	5 26 47 68 89 105 126 147 168 189 210
26	I II	6 27 48 69 90 106 127 148 169 190 211
27	I II	7 28 49 70 91 107 128 149 170 191 212
28	I II	8 29 50 71 92 108 129 150 171 192 213
29	I II	9 30 51 72 93 109 130 151 172 193 214
30	I II	10 31 52 73 94 110 131 152 173 194 215
31	I II	11 32 53 74 95 111 132 153 174 195 216
32	I II	12 33 54 75 96 112 133 154 175 196 217
33	I II	13 34 55 76 97 113 134 155 176 197 218
34	I II	14 35 56 77 98 114 135 156 177 198 219
35	I II	15 36 57 78 99 115 136 157 178 199 220
36	I II	16 37 58 79 100 116 137 158 179 200 201
37	I II	17 38 59 80 81 117 138 159 180 181 202
38	I II	18 39 60 62 82 118 139 160 161 182 203
39	I II	19 40 41 63 83 119 140 141 162 183 204
40	I II	20 21 42 63 84 120 121 142 163 184 205
41	I II	2 22 43 64 85 102 123 144 165 186 207
42	I II	3 23 44 65 86 103 124 145 166 187 208
43	I II	4 24 45 66 87 104 125 146 167 188 209
44	I II	5 25 46 67 88 105 126 147 168 189 210
45	I II	6 26 47 68 89 106 127 148 169 190 211
46	I II	7 27 48 69 90 107 128 149 170 191 212
47	I II	8 28 49 70 91 108 129 150 171 192 213
48	I II	9 29 50 71 92 109 130 151 172 193 214
49	I II	10 30 51 72 93 110 131 152 173 194 215
50	I II	11 31 52 73 94 111 132 153 174 195 216