

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени С. М. Кирова»

Кафедра химии

ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ

Контрольные задания
и методические указания к их выполнению
для студентов направлений подготовки
35.03.01, 09.03.02 и 35.03.10, 08.03.01
заочной формы обучения

Санкт-Петербург
2016

Рассмотрены и рекомендованы к изданию
институтом химической переработки биомассы дерева
и техносферной безопасности
Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета
4 декабря 2015 г.

Составитель
доктор химических наук, профессор **Ю. Т. Виграненко**

Отв. редактор
доктор химических наук, профессор **Е. В. Школьников**

Рецензент
кафедра химии СПбГЛТУ

Химия неорганическая и аналитическая: контрольные задания и методические указания к их выполнению для студентов направлений подготовки 35.03.01, 09.03.02 и 35.03.10, 08.03.01 заочной формы обучения / сост. Ю. Т. Виграненко. – СПб.: СПбГЛТУ, 2016. – 48 с.

В методических указаниях представлены контрольные задания для студентов направлений подготовки 35.03.01, 09.03.02 и 35.03.10, 08.03.01 заочной формы обучения. Приведены примеры решения типовых задач и необходимые краткие сведения из теории.

ВВЕДЕНИЕ

Студенты заочной формы обучения института леса и природопользования, а также института ландшафтной архитектуры, строительства и обработки древесины в процессе самостоятельного выполнения контрольных работ сталкиваются со значительными трудностями, связанными с отсутствием простой и доступной методической литературы и учебников. Особенно остро данная проблема проявляется среди студентов в небольших и отдаленных населенных пунктах, где в местных библиотеках практически полностью отсутствует литература по неорганической и аналитической химии. Это приводит к сильным осложнениям при сдаче экзаменов и получении зачетов.

Последние методические указания по неорганической и аналитической химии, написанные В. А. Шафранской, Г. С. Резниковой и Б. Ф. Никольским, изданные в 1987 г., содержат только рабочую программу и контрольные задания для студентов заочной формы обучения лесохозяйственного факультета. В этой связи и возникла необходимость в написании и издании настоящих методических указаний. В них помимо контрольных заданий приводятся примеры решения контрольных задач по каждому разделу и необходимые для этого краткие сведения по теории. Кроме того, в приложении имеются таблицы, в которых студенты могут найти значения физико-химических констант, используемых при решении контрольных работ.

I. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ. ЭКВИВАЛЕНТЫ И ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ МАССЫ ВЕЩЕСТВ

Химический эквивалент \mathcal{E} вещества (на микроуровне) – это атом, молекула, ион или условная часть их, химически равноценная одному протону H^+ в реакциях обмена или одному электрону в реакциях окисления–восстановления. Масса эквивалента $m_{\mathcal{E}}$ выражается в а.е.м. (для водорода $m_{\mathcal{E}} = 1,008 \approx 1$, для кислорода 8,0 и т. д.).

Эквивалент вещества (на макроуровне) в число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$) раз больше и измеряется в молях. Молярная масса эквивалента равна

$$M_{\mathcal{E}} = m_{\mathcal{E}} \cdot N_{\text{a}} \text{ (а.е.м.)}, \text{ моль эквивалентов.}$$

Эквивалент вещества обычно выражается в молях. Моль – количество вещества, содержащее столько молекул, атомов, ионов, электронов или других структурных единиц, сколько содержится атомов углерода в 12 г изотопа C^{12} . Эквивалентная масса $m_{\mathcal{E}}$ – это масса одного эквивалента простого или сложного вещества. Эквивалентные массы простых или сложных веществ рассчитываются по следующим формулам:

$$m_{\mathcal{E}} \text{ элемента} = \frac{\text{Атомная масса элемента}}{|\text{степень окисления}|};$$

$$m_{\mathcal{E}} \text{ оксида} = \frac{\text{Атомная масса элемента}}{\text{Число атомов элемента в оксиде} \cdot |\text{степень окисления}|}$$

или $m_{\mathcal{E}} \text{ оксида} = m_{\mathcal{E}} \text{ элемента в оксиде} + m_{\mathcal{E}} \text{ кислорода};$

$$m_{\mathcal{E}} \text{ гидроксида} = \frac{\text{Молекулярная масса гидроксида}}{\text{Кислотность гидроксида}};$$

$$m_{\mathcal{E}} \text{ кислоты} = \frac{\text{Молекулярная масса кислоты}}{\text{Основность кислоты}};$$

$$m_{\mathcal{E}} \text{ средней соли} = \frac{\text{Молекулярная масса средней соли}}{\text{Число атомов металла в средней соли} \cdot \text{заряд иона металла}}.$$

Вторую формулу, приведенную для эквивалентной массы оксида, можно обобщить и для других классов неорганических веществ. Так, эквивалентная масса гидроксида равна сумме эквивалентных масс элемента, образующего гидроксид, и эквивалентной массы гидроксильной группы OH^- , эквивалентная масса кислоты равна сумме эквивалентных масс водорода и кислотного остатка, а эквивалентная масса средней соли – сумме эквивалентных масс металла, содержащегося в соли, и кислотного остатка.

В общем случае эквивалентная масса химического соединения равна сумме эквивалентных масс составляющих его частей. Если простое вещество (элемент) является газом, для него вводится понятие эквивалентный объем. Эквивалентный объем – это объем одного эквивалента газообразного простого вещества при нормальных условиях (температура 0 °С, давление 101,3 кПа). Так, эквивалентный объем водорода $V_{\text{H}_2}^{\text{ЭКВ}}$ равен 11,2 л, а эквивалентный объем кислорода $V_{\text{O}_2}^{\text{ЭКВ}}$ равен 5,6 л.

Закон эквивалентов

Отношение масс реагирующих друг с другом веществ m_1 и m_2 равно отношению их эквивалентных масс $m_1^{\text{Э}}$ и $m_2^{\text{Э}}$:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_1^{\text{Э}}}{m_2^{\text{Э}}}.$$

Пример 1. На восстановление 1,80 г оксида металла израсходовано 883 мл водорода, измеренного при нормальных условиях. Найти эквивалентные массы металла и его оксида.

Решение

Применим закон эквивалентов к оксиду металла и водороду.

$$\frac{m_{\text{M}_x\text{O}_y}}{m_{\text{H}_2}} = \frac{m_{\text{M}_x\text{O}_y}^{\text{Э}}}{m_{\text{H}_2}^{\text{Э}}}.$$

В данном уравнении, которое можно рассматривать, как пропорцию, поменяем местами ее средние члены:

$$\frac{m_{\text{M}_x\text{O}_y}}{m_{\text{M}_x\text{O}_y}^{\text{Э}}} = \frac{m_{\text{H}_2}^{\text{Э}}}{m_{\text{H}_2}}.$$

Поскольку водород, кислород и другие газы, рассматриваемые в представленных задачах, можно считать идеальными, они подчиняются уравнению состояния Клапейрона–Менделеева

$$PV = \frac{mRT}{M},$$

где $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{°К}}$ – универсальная газовая постоянная.

Отсюда $m = \frac{PVM}{RT}$. Если давление и температура, при которых находится газ, постоянные, то масса идеального газа будет пропорциональна его объему. Отсюда вытекает, что отношение массы водорода и его эквивалентной массы будет равно отношению объема водорода при нормаль-

ных условиях к его эквивалентному объему $\frac{m_{\text{H}_2}}{m_{\text{H}_2}^{\text{э}}} = \frac{V_{\text{H}_2}^{(\text{н.у.})}}{V_{\text{H}_2}^{\text{ЭКВ}}}$. Комбинируя полученные два уравнения, получаем выражение для расчета эквивалентной массы оксида металла $\frac{m_{\text{Me}_x\text{O}_y}}{m_{\text{Me}_x\text{O}_y}^{\text{э}}} = \frac{V_{\text{H}_2}^{(\text{н.у.})}}{V_{\text{H}_2}^{\text{ЭКВ}}}$.

Отсюда

$$m_{\text{Me}_x\text{O}_y}^{\text{э}} = \frac{m_{\text{Me}_x\text{O}_y} \cdot V_{\text{H}_2}^{\text{ЭКВ}}}{V_{\text{H}_2}^{(\text{н.у.})}} = \frac{1,80 \cdot 11200}{883} = 22,83 \text{ г/моль.}$$

$$m_{\text{Me}}^{\text{э}} = -m_{\text{Me}_x\text{O}_y}^{\text{э}} - m_{\text{O}}^{\text{э}} = 22,83 - \frac{16}{2} = 14,83 \text{ г/моль.}$$

Здесь 16 – округленная атомная масса кислорода; 2 – его валентность.

Пример 2. Оксид марганца содержит 50,5% мас. кислорода. Найти эквивалентную массу марганца в оксиде, степень окисления марганца и формулу оксида.

Решение

Возьмем 100 г оксида и найдем массы кислорода и марганца. $m_{\text{O}} = 100 \cdot 0,505 = 50,5$ г. $m_{\text{Mn}} = 100 - 50,5 = 49,5$ г. Из закона сохранения массы вещества вытекает, что эти же массы кислорода и марганца вступили в реакцию образования данного оксида. Поэтому на основании закона эквивалентов

$$\frac{m_{\text{O}}}{m_{\text{Mn}}} = \frac{m_{\text{Mn}}^{\text{э}}}{m_{\text{Mn}}^{\text{э}}}$$

находим

$$m_{\text{Mn}}^{\text{э}} = -m_{\text{Mn}} \cdot \frac{m_{\text{O}}^{\text{э}}}{m_{\text{O}}} = \frac{49,5 \cdot 8}{50,5} = 7,84 \text{ г/моль.}$$

Отсюда степень окисления марганца

$$\frac{\text{атомная масса марганца}}{\text{эквивалентная масса марганца}} = \frac{54,938}{7,84} = 7.$$

Формула оксида Mn_2O_7 .

Задачи к разделу 1

1. На окисление 0,7 г металла требуется 280 мл кислорода, измеренного при нормальных условиях. Найти эквивалентную массу металла. Какой это металл, если степень окисления его равна 2.

2. При растворении 1,2 г металла в кислоте выделяется 398,4 мл водорода, измеренного при нормальных условиях. Найти эквивалентную массу металла.

3. При восстановлении 1,96 г оксида марганца водородом получено 1,24 г марганца. Найти эквивалентную массу оксида марганца и марганца, а также формулу его оксида.

4. При окислении 49,0 г металла было израсходовано 8,4 л кислорода, измеренного при нормальных условиях. Найти эквивалентные массы металла и его оксида.

5. На восстановление 23,9 г оксида металла требуется 6,72 л водорода, измеренного при нормальных условиях. Найти эквивалентные массы металла и его оксида.

6. В одном оксиде азота содержится 53,3% кислорода, а в другом – 76,3% кислорода. Найти эквивалентные массы каждого оксида и азота в них.

7. В водородном соединении элемента содержится 4,8% водорода. Найти эквивалентную массу элемента, образующего этот гидрид.

8. Эквивалентная масса элемента равна 32,69 г/моль. Вычислить процентное содержание элемента в его оксиде.

9. На восстановление 8,69 г оксида неизвестного металла требуется 0,56 л водорода, измеренного при нормальных условиях. Найти эквивалентные массы оксида и водорода.

10. В одном оксиде хрома содержится 52,0 % хрома, а в другом – 68,42 %. Рассчитать эквивалентные массы оксида и металла. Написать формулы оксидов.

11. На образование 64,9 г гидрида щелочного металла требуется 8,4 л водорода, измеренного при нормальных условиях. Вычислить эквивалентную массу гидрида и металла, а также атомную массу металла. Какой это металл?

12. Рассчитать атомную массу трехвалентного металла, если содержание кислорода в его оксиде равно 52,9 %.

13. При восстановлении 1,8 г оксида металла образовалось 0,42 г воды. Найти эквивалентную массу металла.

14. При восстановлении 3,3 г оксида марганца алюминием получено 2,6 г оксида алюминия. Вычислить эквивалентные массы марганца и его оксида.

2. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

При проведении химических процессов в изотермо-изобарических условиях температура и давление поддерживаются постоянными, при этом

выделяется или поглощается теплота Q_p , которая равна изменению энтальпии H системы $Q_p = \Delta H$.

Для расчетов тепловых (энергетических) эффектов в этих условиях используют следствие из закона Гесса, согласно которому для химической реакции, описываемой уравнением $aA + bB = cC + dD$ (*), (A, B – исходные вещества, C, D – продукты реакции, a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты соответственно исходных веществ и продуктов реакции), тепловой эффект можно рассчитать по следующей формуле:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = c \Delta H_C^{298} + d \Delta H_D^{298} - a \Delta H_A^{298} - b \Delta H_B^{298}.$$

Энтальпия и другие используемые в разделе II термодинамические функции (энтропия S и свободная энергия Гиббса G) отсчитываются от стандартного состояния (температура 298 °К, давление 101,3 кПа, простые вещества берутся в виде устойчивых модификаций в этих условиях). Энтальпии образования простых веществ в стандартном состоянии принимаются равными нулю. Например, $\Delta H_{C(\text{графит})}^{298} = 0$, $\Delta H_{O_2(\text{г})}^{298} = 0$.

Знак ΔH . Для экзотермических реакций, идущих с выделением теплоты, ΔH имеет знак «минус», а для эндотермических реакций, идущих с поглощением теплоты, ΔH имеет знак «плюс».

Пример 1. а) Найти мольную энтальпию образования этана из веществ по следующим данным:

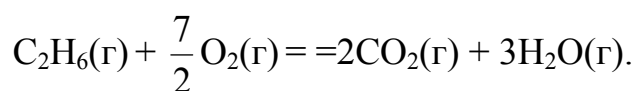
$$\Delta H_{\text{реакции}} = -1423,0 \text{ кДж}, \quad \Delta H_{CO_2(\text{г})}^{298} = -393,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{H_2O(\text{г})}^{298} = -241,8 \text{ кДж/моль}.$$

б) Рассчитать количество теплоты, которое выделится, если окислится 11,2 л этана при нормальных условиях.

Решение

Реакция сгорания этана выражается уравнением



Согласно ему $a = 1$, $b = 7/2$, $c = 2$, $d = 3$ и следствию из закона Гесса

$$\Delta H_{\text{реакции}} = 2\Delta H_{CO_2(\text{г})}^{298} + 3\Delta H_{H_2O(\text{г})}^{298} - \Delta H_{C_2H_6(\text{г})}^{298} - 7/2 \Delta H_{O_2(\text{г})}^{298}.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \Delta H_{C_2H_6(\text{г})}^{298} &= 2\Delta H_{CO_2(\text{г})}^{298} + 3\Delta H_{H_2O(\text{г})}^{298} - 7/2 \Delta H_{O_2(\text{г})}^{298} - \Delta H_{\text{реакции}} = \\ &= -2 \cdot 393,5 - 3 \cdot 241,8 - 7/2 \cdot 0 - (-1423) = -89,4 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Для решения второй части задачи воспользуемся следствием из закона Авогадро: 1 моль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л и прямую пропорциональную зависимость теплоты, выделившейся при реакции от массы и объема исходных веществ.

22,4 л этана (1 моль) – 1423 кДж

11,2 л этана – x кДж

$$x = \frac{11,2 \cdot 1423}{22,4} = 1211,5 \text{ кДж}.$$

Вторая группа задач в разделе – это выявление направления протекания химических процессов. В термодинамике доказывается, что реакция будет протекать самопроизвольно слева направо, если свободная энергия Гиббса убывает, т.е. $\Delta G_{\text{реакции}} < 0$.

Расчет ΔG

а. Стандартные условия

Для реакции (*) применяется формула

$$\Delta G_{\text{реакции}}^{289} = c \Delta G_C^{298} + d \cdot \Delta G_D^{298} - a \Delta G_A^{298} - b \Delta G_B^{298},$$

где ΔG_C^{298} , ΔG_D^{298} , ΔG_A^{298} и ΔG_B^{298} – свободные энергии Гиббса образования соответственно продуктов реакции (C , D) и исходных веществ (A , B). Свободные энергии Гиббса простых веществ в стандартных условиях равны 0. Например, $\Delta G_{H_2(\text{г})}^{298} = 0$.

б. Нестандартные условия

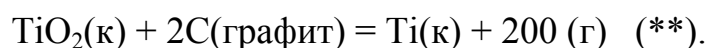
Расчет производится по формуле

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \Delta H_{\text{реакции}} - T \Delta S_{\text{реакции}}.$$

$$\Delta S_{\text{реакции}} = c \cdot S_C^{298} + d \cdot S_D^{298} - a \cdot S_A^{298} - b \cdot S_B^{298},$$

здесь S_C^{298} , S_D^{298} , S_A^{298} , S_B^{298} – стандартные энтропии продуктов реакции (C , D) и исходных веществ (A , B).

Пример 2. Можно ли получить титан из его диоксида по реакции (**), если а) $T = 298^\circ \text{ К}$, б) $T = 2500^\circ \text{ К}$. Зависимостью энтальпий и энтропий исходных веществ и продуктов реакции от температуры пренебречь.



Решение

В приложении по табл. П2 находим значения ΔG^{298} (кДж/моль) для $\text{CO}(-137,1)$ и $\text{TiO}_2(-888,6)$.

$$\begin{aligned} G_{(\text{реакции})}^{298} &= \Delta G_{\text{Ti(к)}}^{298} + 2\Delta G_{\text{CO(г)}}^{298} - \Delta G_{\text{TiO}_2(\text{кк})}^{298} - \Delta G_{\text{C(графит)}}^{298} = \\ &= 0 + 2(-137,1) - (-888,6) - 2 \cdot 0 = +614,4 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Поскольку $\Delta G_{\text{реакции}}^{298} > 0$, она невозможна при стандартных условиях.

Для расчета $\Delta G_{\text{реакции}}$ при $T = 2500^\circ \text{K}$ возьмем в приложении по табл. П2 величины:

$$\Delta H_{\text{CO(г)}}^{298} = -110,5 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_{\text{TiO}_2(\text{к})}^{298} = -943,9 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta S_{\text{Ti(к)}}^{298} = 30,6 \text{ Дж/}^\circ\text{K} \cdot \text{моль,}$$

$$S_{\text{CO(г)}}^{298} = 197,5 \text{ Дж/}^\circ\text{K} \cdot \text{моль,}$$

$$\Delta S_{\text{TiO}_2(\text{к})}^{298} = 50,3 \text{ Дж/}^\circ\text{K} \cdot \text{моль,}$$

$$S_{\text{C(графит)}}^{298} = 5,7 \text{ Дж/}^\circ\text{K} \cdot \text{моль.}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{реакции}} &= \Delta H_{\text{Ti(к)}}^{298} + 2 \Delta H_{\text{CO(г)}}^{298} - \Delta H_{\text{TiO}_2(\text{к})}^{298} - 2 \Delta H_{\text{C(графит)}}^{298} = \\ &= 0 + 2(-110,5) - (-943,9) - 2 \cdot 0 = +722,9 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{реакции}} &= S_{\text{Ti(к)}}^{298} + 2 S_{\text{CO(г)}}^{298} - S_{\text{TiO}_2(\text{к})}^{298} - 2 S_{\text{C(графит)}}^{298} = \\ &= 30,6 + 2 \cdot 197,5 - 50,3 - 2 \cdot 5,7 = 363,9 \text{ Дж/}^\circ\text{K} = 0,3639 \text{ кДж/}^\circ\text{K.} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{\text{реакции}} = 722,9 - 2500 \cdot 0,3639 = -186,9 \text{ кДж.}$$

Так как $\Delta G_{\text{реакции}} < 0$, можно получить титан из его диоксида, при 2500°K – реакция будет протекать самопроизвольно слева направо.

Задачи к разделу 2

15. При сгорании 168 л метана (нормальные условия) выделяется 6018,83 кДж теплоты. Вычислить теплоту образования метана.

16. Сколько теплоты выделится при сгорании 7,1 л этилена (нормальные условия), если одним из продуктов реакции является водяной пар?

17. Реакция выражается уравнением $\text{CaCO}_3(\text{к}) = \text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$. При получении 201,6 л диоксида углерода, измеренного при нормальных условиях, поглощается 1808,1 кДж теплоты. Вычислить энтальпию образования оксида кальция.

18. Какое количество теплоты выделяется при сгорании 24,3 г бензола, учитывая, что одним из продуктов реакции является жидкая вода?

19. При сгорании 17,3 г этилового спирта с образованием водяного пара и диоксида углерода, выделилось 466,94 кДж теплоты. Рассчитать энтальпию образования этилового спирта.

20. В какой из приведенных реакций горения сероводорода выделяется больше теплоты (на 1 моль H₂S): а) 2H₂S (г) + O₂(г) = 2H₂O (г) + 3 S(к) или б) 2H₂S (г) + 3O₂(г) = 2H₂O (г) + 2SO₂(г)?

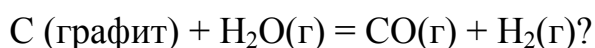
21. Сколько литров азота при нормальных условиях пошло на реакцию образования аммиака из азота и водорода, если выделилось 26,3 кДж теплоты?

22. Вычислить количество теплоты, выделившейся при сгорании 5,6 л ацетилена (нормальные условия). Продуктами горения являются диоксид углерода и пары воды.

23. Найти энтальпию образования P₂O₅, если известно, что при полном сгорании 9,3 г фосфора выделилось 223,44 кДж теплоты.

24. Рассчитать тепловой эффект реакции Fe₂O₃(к) + 3CO(г) = 2Fe(к) + 3CO₂(г).

25. Сколько тепла требуется, чтобы получить 3 м³ синтез-газа CO + H₂ при нормальных условиях по уравнению



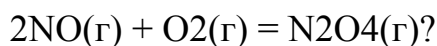
26. Реакция выражается уравнением Fe₂O₃(к) + 3CO(г) = 2Fe(к) + 3CO₂(г). Какое количество теплоты выделится, если потребовалось 175,5 л CO (условия нормальные) для восстановления Fe₂O₃?

27. Вычислить тепловой эффект реакции 2Cl₂(г) + 2H₂O(ж) = 4HCl(г) + O₂(г).

28. Тепловой эффект реакции CaO(к) + H₂O(ж) = Ca(OH)₂(к) равен -66,52 кДж. Найти, сколько тепла выделяется при гашении 7 кг CaO.

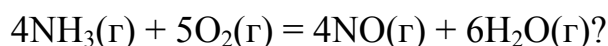
29. Выявить направление реакции 2NO₂(г) = N₂O₄(г) при температурах 298 °К и 400 °К.

30. При какой температуре станет возможной протекание реакции

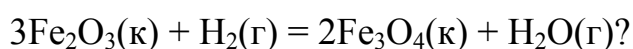


31. Какая из реакций происходит самопроизвольно при стандартной температуре: 2Fe(к) + Al₂O₃(к) = 2Al(к) + Fe₂O₃(к) или 2Al(к) + Fe₂O₃(к) = 2Fe(к) + Al₂O₃(к).

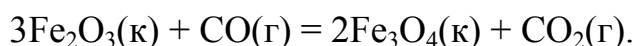
32. Можно ли окислить аммиак до оксида азота (II) и паров воды при стандартных условиях по реакции:



33. Возможна ли реакция при T = 357 °К:



34. Определить, в каком направлении будет протекать реакция при 600 °К:



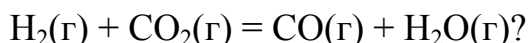
35. Определить направление реакции $2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + \text{SO}_2(\text{г}) = 3\text{S}(\text{к}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ при стандартной температуре.

36. Выявить направление реакции $\text{NiO}(\text{к}) + \text{Pb}(\text{к}) = \text{Ni}(\text{к}) + \text{PbO}(\text{к})$ при 400 °К.

37. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе: $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = 2\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$?

38. При какой температуре настанет равновесие в системе $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$?

39. Будет ли при стандартных условиях протекать реакция



40. Какую из реакций можно использовать для получения бензола при $T = 600$ °К: $6\text{CH}_4(\text{г}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{ж}) + 9\text{H}_2(\text{г})$ или $3\text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$?

41. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены водородом до свободного металла при 298 °К: CaO , ZnO , SnO_2 , NiO , Al_2O_3 ?

42. Можно ли получить триоксид серы по реакции $\text{CaSO}_4(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{CaCO}_3(\text{к}) + \text{SO}_3(\text{г})$ при $T = 334$ °К?

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

По современным квантовомеханическим представлениям движение электрона в атоме описывается волновым уравнением Шредингера. Оно представляет собой дифференциальное уравнение в частных производных 2-го порядка относительно волновой функции ψ по переменным x , y и z в трехмерном пространстве. Величина ψ^2 характеризует вероятность нахождения электрона в описываемой области или точке пространства. Для атома водорода уравнение Шредингера имеет точное решение и называется атомной, или электронной, орбиталью, а также волновой функцией ψ . Она характеризуется тремя квантовыми числами: главным n , орбитальным, или азимутальным, l и магнитным m . Кроме того, существует также спиновое квантовое число m_s , которое принимает два значения $+1/2$ и $-1/2$. Атомные орбитали, которым отвечают значения l , равные 0, 1, 2, 3, называются в соответствии с символикой атомной спектроскопии s -, p -, d - и f -орбиталями. Заполнение электронных оболочек атомов происходит в порядке увеличения энергии атомных орбиталей. При этом должны выполняться принцип Паули и правило Хунда. Согласно принципу Паули в атоме не может быть двух и более электронов, обладающих четырьмя одина-

ковыми квантовыми числами. Правило Хунда утверждает, что атом принимает такую электронную конфигурацию, при котором суммарный спин электронов имеет максимальное значение. Порядок заполнения атомных орбиталей определяется правилами Клечковского.

Первое правило Клечковского

Заполнение электронами атомных орбиталей происходит в порядке увеличения суммы $(n + l)$ главного и орбитального квантовых чисел.

Второе правило Клечковского

При одинаковых значениях $(n + l)$ заполнение электронами атомных орбиталей происходит в порядке возрастания главного квантового числа.

Пример 1. Написать электронную формулу атома углерода и изобразить распределение электронов по его валентным орбиталям.

Атом углерода ($z = 6$) имеет 6 электронов. По первому правилу Клечковского сначала заполняется $1s$ -орбиталь ($n = 1, l = 0, n + l = 1$), затем $2s$ -орбиталь ($n = 2, l = 1, n + l = 3$) и далее $2p$ -орбиталь ($n = 2, l = 1, n + l = 3$). По принципу Паули на $1s$ - и $2s$ - атомных орбиталях могут находиться по 2 электрона с противоположно направленными спинами. Остальные два электрона пойдут на $2p$ -орбитали. Поэтому электронная формула атома углерода будет иметь вид: $1s^2 2s^2 2p^2$. Валентными электронами, т. е. электронами, обладающими наибольшей энергией, будут электроны с $2s$ - и $2p$ - орбиталей. Принципу Паули удовлетворяют две схемы электронной структуры атома углерода:



Здесь каждая клетка (квантовая ячейка) соответствует одной атомной орбитали, а стрелка указывает условное направление спина электрона. Согласно правилу Хунда реализовываться будет правая схема, поскольку в ней суммарный спин электронов принимает большее значение: $2 \cdot 1/2 = 1$, в левой схеме суммарный спин электрона равен нулю: $1/2 + (-1/2) = 0$.

Пример 2. Какой подуровень будет заполняться раньше: а) $4s$ или $3d$; б) $5s$ или $4p$; а) по первому правилу Клечковского подуровень $4s$ ($n = 4, l = 0, n + l = 4$) будет заполняться раньше, чем $3d$ ($n = 3, l = 2, n + l = 5$), б) по вто-

рому правилу Клечковского $5s$ подуровень будет заполняться после $4d$ подуровня, у них одинаковые значения сумм $n + l$.

Периодический закон Д. И. Менделеева

Современная формулировка Периодического закона: «Свойства простых тел, а также формы и свойства образуемых ими соединений находятся в периодической зависимости от величины зарядов их ядер».

Периодическая система элементов состоит из 7 периодов и восьми вертикальных столбцов. Они образуют 8 групп элементов (главных и побочных), сходных по своим химическим свойствам. Период – это совокупность элементов, которая начинается с водорода или щелочного металла и заканчивается благородным газом. В периодах при движении слева направо происходит постепенное ослабление металлических свойств и усиление неметаллических свойств. Параметрами, характеризующими металлические свойства элементов (легкость отдачи электронов) и неметаллические свойства (легкость присоединения электронов) являются энергия ионизации, энергия сродства к электрону и относительная электроотрицательность. Энергия ионизации – это энергия, необходимая для отрыва электрона от нейтрального атома. Наименьшими значениями энергии ионизации обладают щелочные металлы, наибольшими – благородные газы. Энергия сродства к электрону – это энергия, выделяющаяся или поглощающаяся при присоединении электрона к нейтральному атому. Наибольшими значениями энергии сродства к электрону обладают галогены. Металлы электронов не присоединяют, поэтому для них значение этого параметра близко к нулю или меньше нуля. Электроотрицательность – это способность атома элемента оттягивать к себе общую электронную пару. Наибольшими значениями электроотрицательности обладают фтор (4,0) и кислород (3,5), наименьшим – цезий (0,7).

Пример 1. У какого из элементов пятого периода – молибдена или теллура сильнее выражены металлические свойства?

Решение

Молибден ($Z = 42$), электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$, относится к d -элементам V периода. Теллур ($Z = 52$), электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$, относится к p -элементам V периода. На внешнем $5s$ уровне атома молибдена находится 1 электрон, который он может отдавать. На внешнем $5p$ уровне атома теллура находятся 4 электрона. До получения устойчивой электронной оболочки ближайшего благородного газа ксенона ему не хватает двух электронов. Поэтому у атома молибдена меньшие по сравнению с атомом теллура значения электроотрицательности и энергии ионизации. Отсюда вытекает, что склонность к

отдаче электронов, которые и являются мерой металлических свойств, выше у молибдена. Наоборот, склонность к присоединению электронов, которая является мерой неметаллических свойств, больше у теллура.

Пример 2. Исходя из положения элемента в периодической системе выявить, какой из двух гидроксидов является более сильным основанием: $\text{Sr}(\text{OH})_2$ или $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Решение

Чем больше выражены металлические свойства у элемента, образующего гидроксид, тем более сильным основанием он будет, поэтому $\text{Sr}(\text{OH})_2$ – более сильное основание, чем $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – более сильное основание, чем $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – более сильное основание, чем $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Задачи к разделу 3

43. Чему равно максимальное число электронов на первом и втором внешнем энергетическом уровне? Какие подуровни занимают эти уровни?

44. Составьте электронные формулы атомов хрома и теллура. На каких энергетических уровнях и подуровнях находятся их валентные электроны?

45. Структура валентного электронного слоя атомов элементов выражается формулой: а) $5s^25p^5$, б) $3d^34s^2$. Определить порядковые номера и название указанных элементов.

46. У какого из *p*-элементов IV группы – германия или свинца сильнее выражены неметаллические свойства? Какое из водородных соединений этих элементов является более сильным восстановителем?

47. Распределите электроны в энергетических ячейках селена и кислорода. Объясните, почему селен проявляет переменную валентность, а кислород – постоянную.

48. Составьте электронные формулы кремния и родия. Какой из них относится к *d*-элементам?

49. Распределите валентные электроны в энергетических ячейках атомов фтора и иода. Объясните, почему фтор проявляет постоянную валентность, а иод – переменную валентность.

50. Почему марганец проявляет металлические свойства, а бром – неметаллические? Ответ дать исходя из строения атомов этих элементов.

51. Составьте электронные формулы титана и мышьяка. На каких подуровнях расположены их валентные электроны? Какой из них относится к *d*-элементам?

52. Составьте электронные формулы атомов железа и серы. На каких валентных подуровнях расположены их валентные электроны? Какой из них относится к *p*-элементам?

53. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 29 и 51. Какой из них относится к *p*-элементам?

54. Какой энергетический уровень в атомах заполняется раньше: $6s$ или $5d$, $5d$ или $6p$? Почему?

55. Почему хром проявляет металлические свойства, а сера – неметаллические? Ответ дать исходя из строения атомов этих элементов.

56. Что называется энергией ионизации? Как изменяется восстановительная способность *s*- и *p*-элементов в главных подгруппах с увеличением их порядкового номера?

57. Что такое сродство к электрону? Как изменяется окислительная способность неметаллов в одном периоде с увеличением порядкового номера?

58. Что такое электроотрицательность? Как изменяются величины электроотрицательностей *p*-элементов в одном периоде с увеличением порядкового номера?

59. Как изменяются химические свойства элементов с увеличением порядкового номера в пределах одного периода? Ответ дать исходя из строения атомов элементов.

60. У каких элементов начинается и завершается заполнение $4f$ -подуровня? Почему все представители этого семейства элементов обладают очень сходными химическими свойствами?

61. Как изменяется окислительная активность неметаллов в одной группе периодической системы с увеличением порядкового номера?

62. Исходя из положения элемента в периодической системе укажите, какой из двух гидроксидов является более сильным основанием: а) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Mn}(\text{OH})_2$; б) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_2$; в) $\text{Cd}(\text{OH})_2$ или $\text{Sr}(\text{OH})_2$.

63. Что является мерой металлических и неметаллических свойств элементов? Какие элементы обладают наиболее выраженными неметаллическими свойствами? Укажите их положение в периодической системе.

64. У какого из *p*-элементов V группы периодической системы – фосфора или сурьмы – сильнее выражены неметаллические свойства?

4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Химическая связь возникает в процессе взаимодействия атомов, ионов, свободных радикалов и других частиц, который приводит к образованию молекул, молекулярных ионов, полимеров и других веществ более сложной структуры. Обязательным условием образования устойчивой химической связи является уменьшение потенциальной энергии системы. Основными видами химической связи являются ковалентная и ионная связи.

Ковалентная связь – это химическая связь между атомами, осуществляемая общей для этих атомов парой электронов, которые имеют противоположно направленные спины (метод валентных связей).

Ионная связь – это химическая связь, возникающая за счет электростатического притяжения противоположно направленных ионов. Ковалентная связь может быть неполярной, если молекула состоит из одинаковых атомов, или полярной, если в молекуле находятся атомы разных химических элементов. В реальных молекулах, молекулярных ионах, полимерах и других веществах химические связи, как правило, имеют промежуточный тип между чисто ионными и чисто ковалентными связями.

Строение молекул можно изображать в виде схем и структурных формул. В валентных схемах учитываются только валентные электроны атомов, образующих молекулы, причем каждый электрон изображается точкой. В структурных формулах каждая пара электрона соответствует одной ковалентной связи и изображается в виде черточки. Для описания структуры молекул используется также концепция гибридизации. Согласно ей химические связи в молекулах образуются электронами гибридных орбиталей, которые образуются при смешении атомных орбиталей, причем число гибридных орбиталей равно суммарному числу атомных орбиталей, участвующих в гибридизации. Так, из одной *s*- и одной *p*- атомных орбиталей образуются две *sp*-гибридные орбитали, из одной *s*- и двух *p*- атомных орбиталей образуются три *sp*²-гибридные орбитали. Из одной *s*- и трех *p*- атомных орбиталей образуются четыре *sp*³-гибридные атомные орбитали.

Пример 1. Изобразить валентные схемы и структурные формулы молекул водорода, азота и аммиака.

Решение

Напишем уравнение образования этих молекул из атомов, в котором изобразим валентные электроны в виде точек. На этом основании вначале получаем валентные схемы молекул данных веществ, а затем, путем замены пар электронов на ковалентные связи, получаем их структурные формулы:

а) водород $\text{H}\cdot + \cdot\text{H} \rightarrow \text{H} : \text{H}$ (валентная схема)

$\text{H} - \text{H}$ (структурная формула);

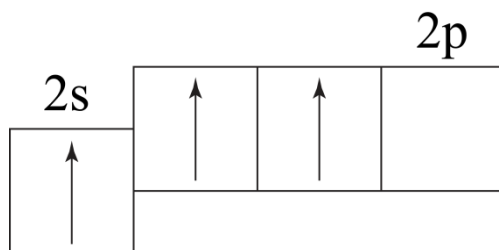
б) азот $:\ddot{\text{N}}\cdot + \cdot\ddot{\text{N}}: \rightarrow :\text{N} :: \text{N}:$ (валентная схема)

$\text{N} \equiv \text{N}$ (структурная формула);

в) аммиак $:\ddot{\text{N}}\cdot + 3\cdot\text{H} \rightarrow \text{H} : \underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{N}}} :$ (валентная схема)

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} - \text{N} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$
 (структурная формула).

Пример 2. Объяснить, почему молекула BF_3 имеет форму правильного треугольника. Атом бора ($z = 5$), электронная формула $1s^2 2s^2 2p^2$, имеет валентные $2s$ - и $2p$ - атомные орбитали. В его возбужденном состоянии, показанном на схеме



вместо одной $2s$ - и двух $2p$ - атомных орбиталей атома бора образуются три sp^2 - гибридные орбитали. За счет sp^2 - гибридизации молекула BF_3 имеет форму правильного треугольника, где угол между связями B–F равен 120° .

Задачи к разделу 4

65. Какой тип химической связи имеют молекулы CaCl_2 , H_2O , F_2 , NaI ? Назовите атомы, к которым смещены электронные пары.

66. Как изменяется полярность химической связи в молекулах галогеноводородов с увеличением порядкового номера галогенов? Дайте мотивированный ответ.

67. Изобразите схемы строения молекул Cl_2 , H_2 , BaBr_2 . Назовите тип химической связи в каждой из них.

68. Как можно объяснить, что молекула ацетилена имеет линейную форму, а молекула метана – форму правильного тетраэдра?

69. Какой тип химической связи имеют молекулы KCl , O_2 , CO_2 ? Назовите атомы, к которым смещены электронные пары.

70. Как можно объяснить октаэдрическую форму молекулы SF_6 ?

71. Изобразите схемы строения молекул CH_4 , CS_2 , CCl_4 . Какой тип химической связи осуществляется в каждой из них?

5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Скорость v необратимой химической реакции (***) в одну стадию выражается законом действия масс:

$$v_1 \cdot A_1 + v_2 \cdot A_2 + \dots = v'_1 \cdot A'_1 + v'_2 \cdot A'_2 + \dots (***)$$

$$v = K[A_1]^{v_1} \cdot [A_2]^{v_2} \cdot \dots$$

Закон действия масс строго выполняется только для кинетически простых реакций, протекающих в среде идеальных газов и в сильно разбав-

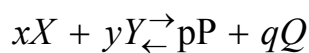
ленных растворах. Температура для подавляющего большинства реакций оказывает положительное влияние на их скорость. Количественное влияние температуры на скорость дает температурный коэффициент скорости γ , рассчитываемый по формуле $\gamma = \frac{v_t + 10^\circ}{v_t}$.

Если температура повышается на произвольное число градусов Δt , изменение скорости можно рассчитать по уравнению.

Химическое равновесие

Помимо необратимых химических реакций довольно часто встречаются химические процессы, которые в зависимости от условий могут протекать в прямом и обратном направлениях. Такие химические реакции называют обратимыми. В них могут возникать состояния, в которых скорости прямой и обратной реакции равны между собой. Такие состояния называются химическим равновесием. Количественно оно характеризуется константой равновесия K_p и равновесными концентрациями реагентов. Для обратимой химической реакции K_p можно рассчитать по уравнению:

$$\frac{v_t + \Delta t}{v_t} = \gamma^{10}.$$



$$K_p = \frac{[P]^p \cdot [Q]^q}{[X]^x \cdot [Y]^y}.$$

Смещение химического равновесия может происходить в результате изменения концентраций реагентов, температуры и давления. Выявить направления его смещения можно по следующим правилам.

1. При увеличении концентраций исходных веществ возрастает скорость прямой реакции и равновесие смещается вправо, а при увеличении концентраций продуктов реакции – влево, так как возрастает скорость обратной реакции.

2. При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при ее понижении – в сторону экзотермической реакции.

3. При повышении давления равновесие смещается в сторону уменьшения числа молекул газообразных веществ. Наоборот, при понижении давления – в сторону увеличения их числа.

Все приведенные правила смещения химического равновесия являются частными случаями принципа Ле Шателье: «Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо воздействие то под влиянием протекающих в ней процессов равновесие смещается в направлении уменьшения оказанного воздействия».

Пример 1. Как изменится скорость реакции $\text{CO}(\text{г}) + \text{CCl}_2(\text{г}) = \text{COCl}_2(\text{г})$, если давление в системе повысить в 2 раза?

Решение

Согласно закону действия масс $v = K[\text{CO}(\text{г})] \cdot [\text{Cl}_2(\text{г})]$.

Поскольку оксид углерода и хлор являются идеальными газами, из уравнения Клапейрона–Менделеева находим:

$$[\text{CO}(\text{г})] = \frac{n_{\text{CO}}}{V} = P / RT; [\text{Cl}_2(\text{г})] = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{V} = P / RT.$$

Для давлений P_2 и P_1 отношение скоростей v_2 и v_1 будет равно:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{K \cdot [\text{CO}] / P = P_2 \cdot [\text{Cl}_2(\text{г})] / P = P_2}{K \cdot [\text{CO}] / P = P_1 \cdot [\text{Cl}_2(\text{г})] / P = P_1} = \frac{P_2^2}{P_1^2}.$$

Так как $P_2/P_1 = 2$, то $v_1/v_2 = 2^2 = 4$.

Следовательно, скорость реакции возрастет в 4 раза.

Пример 2. В каком направлении сместится равновесие реакции $\text{CaCO}_3(\text{к}) = \text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$ ($\Delta H = 179,0$ кДж) при повышении температуры и давления?

Решение

По принципу Ле Шателье при повышении температуры равновесие смещается вправо – в сторону эндотермической реакции, а при повышении давления – влево, так как при этом уменьшается число молекул газообразных веществ.

Задачи к разделу 5

72. Рассчитайте, как изменится скорость прямой реакции $2\text{NO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{NOCl}(\text{г})$, если увеличить давление в 3 раза?

73. Составьте выражение для константы равновесия системы $\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{г})$. Как изменится скорость реакции образования оксида азота с увеличением концентрации азота в 2 раза?

74. Во сколько раз возрастает скорость реакции $\text{H}_2(\text{г}) + (\text{CN})_2(\text{г}) = 2\text{HCN}(\text{г})$ при повышении температуры с 50 до 100 °С, если при нагревании на каждые 10° скорость удваивается?

75. Вычислить температурный коэффициент скорости реакции $\text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{г})$, зная, что с повышением температуры от 30 до 70 °С скорость реакции возрастает в 58 раз?

76. Напишите выражение для константы равновесия систем $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{C}(\text{графит}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{г})$ и $\text{CaCO}_3(\text{к}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$. В какую сторону сместятся равновесия этих систем: а) при повышении температуры; б) при понижении давления? Известно, что первая реакция экзотермическая, а вторая – эндотермическая.

77. Напишите выражение констант равновесия для реакций $\text{FeO}(\text{к}) + \text{CO}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$ и $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$. Как отразится повышение давления на равновесии этих систем?

78. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 30 градусов скорость реакции возрастает в 15,6 раза?

79. Составьте выражение для константы равновесия для системы $4\text{NH}_3(\text{г}) + 6\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 4\text{NO}(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г})$. Как следует изменить: а) концентрацию аммиака; б) давление, чтобы сместить равновесие вправо?

80. Какими изменениями температуры, давления водяного пара можно повысить выход водяного газа $\text{C}(\text{уголь}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$?

81. Напишите выражение для константы равновесия систем $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{г})$ (экзотермическая); $2\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{г})$ (эндотермическая). Какими изменениями давления, температуры можно сместить равновесия этих систем влево?

82. Как изменится скорость образования NO_2 в реакции $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$ с увеличением концентрации NO в 4 раза?

83. Вычислить температурный коэффициент, зная, что при повышении температуры на 60° скорость реакции возрастает в 729 раз.

84. В каком направлении сместится равновесие в системе $4\text{Fe}(\text{к}) + 3\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к})$: а) при увеличении давления; б) при повышении концентрации кислорода?

85. Как будет влиять на смещение равновесия в обратимой химической реакции $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г})$: а) повышение концентраций $\text{SO}_3(\text{г})$ и $\text{SO}_2(\text{г})$; б) понижение давления?

6. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Растворы – это однородные системы, состоящие из двух составных частей – растворителя и растворенного вещества, а также продуктов их взаимодействия.

Концентрация раствора – это содержание растворенного вещества в определенной массе или в известном объеме раствора или растворителя.

Массовая доля растворенного вещества – это отношение массы растворенного вещества к массе раствора.

Молярная доля растворенного вещества – это отношение числа молей растворенного вещества к сумме чисел молей растворителя и растворенного вещества.

Молярность, или молярная концентрация, C_M – число молей растворенного вещества в 1 л раствора.

Нормальность, или нормальная концентрация, C_N – число молей граммов эквивалента растворенного вещества в 1 л раствора.

Моляльность, или моляльная концентрация, C_m – число молей растворенного вещества в 1 кг растворителя.

При решении задач на разбавление растворов и смешение растворов, содержащих одно и то же растворенное вещество, пользуются двумя соотношениями. Масса раствора после смешения равна сумме масс смешиваемых растворов. Масса растворенного вещества в растворе после смешения равна сумме масс растворенного вещества в каждом из смешиваемых растворов. В случае разбавления к массе разбавляемого раствора прибавляется масса растворителя, а масса растворенного вещества остается неизменной.

Пример 1. Имеется 15%-й водный раствор H_2SO_4 с плотностью $\rho = 1,1$ г/мл, найти: а) молярность, б) нормальность, в) моляльность, г) молярную долю H_2SO_4

Решение

Масса 1 л раствора = $1,1$ г/мл \cdot 1000 мл = 1100 г.

Массовая доля $H_2SO_4 = 15\%/100\% = 0,15$.

Масса H_2SO_4 в 1 л раствора = 1100 г \cdot $0,15 = 165$ г.

Молярная масса H_2SO_4 $M = 1 \cdot 2 + 1 \cdot 32 + 4 \cdot 16 = 98$ г/моль.

$$\begin{aligned} \text{Число молей сложного вещества} &= \\ &= \frac{\text{Масса сложного вещества}}{\text{Молярная масса сложного вещества}}. \end{aligned}$$

Отсюда молярность $C_M = \frac{165}{98} = 1,68$ моль/л.

$$\begin{aligned} \text{Число граммов – эквивалентов сложного вещества} &= \\ &= \frac{\text{Масса сложного вещества}}{\text{Эквивалентная масса сложного вещества}}. \end{aligned}$$

Поскольку для H_2SO_4 $m_{\text{Э}} = \frac{M_{H_2SO_4}}{2} = 98/2 = 49$ г/моль, то нормальность $C_N = \frac{165}{49} = 3,36 \frac{\text{г-ЭКВ}}{\text{л}}$.

Масса воды в 1 л раствора = 1100 г – 165 г = 935 г/

935 г воды – 165 г H₂SO₄

1000 г воды – y г H₂SO₄

$$y = \frac{1000 \cdot 165}{935} = 176,47 \text{ г.}$$

$$\text{Моляльность } C_m = \frac{176,47}{97} = 1,80 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}.$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 18 \text{ г/моль.}$$

$$\text{Мольная доля H}_2\text{SO}_4 = \frac{165 / 98}{935 / 18 + 165 / 98} = 0,031.$$

Пример 2. Имеются $V_1 = 500$ мл 110%-го водного раствора NaCl с плотностью $\rho_1 = 1,1$ г/мл и $V_2 = 300$ мл 20%-го водного раствора NaCl с плотностью $\rho_2 = 1,2$ г/мл. Найти мас. % NaCl в растворе после смешения.

Решение

$$m_1 = \rho_1 V_1 = 1,1 \text{ г/мл} \cdot 500 \text{ мл} = 550 \text{ г} - \text{масса первого раствора.}$$

$$m_2 = \rho_2 V_2 = 1,2 \text{ г/мл} \cdot 300 \text{ мл} = 360 \text{ г} - \text{масса второго раствора.}$$

$m = m_1 + m_2 = 550 + 360 = 910$ г – общая масса раствора после смешения.

$$m_{\text{NaCl}}^{(1)} = 550 \cdot 0,1 = 55 \text{ г} - \text{масса NaCl в первом растворе.}$$

$$m_{\text{NaCl}}^{(2)} = 360 \cdot 0,2 = 72 \text{ г} - \text{масса NaCl во втором растворе.}$$

$$m_{\text{NaCl}} = m_{\text{NaCl}}^{(1)} + m_{\text{NaCl}}^{(2)} = 55 + 72 = 127 \text{ г.}$$

$$\text{мас. \% NaCl в растворе после смешения} = \frac{127}{910} \cdot 100\% = 14,0 \text{ \% мас.}$$

Задачи к разделу 6

86. Определить массовую долю CuSO₄ в растворе, полученном при растворении 50 г медного купороса CuSO₄ · 5H₂O в 450 г воды.

87. Какое количество NaSO₄ · 10H₂O и сколько воды надо взять для приготовления 2 кг 6 %-го раствора?

88. Сколько граммов Na₂CO₃ содержится в 200 мл 0,25 н раствора этой соли?

89. Сколько миллилитров 2 н раствора серной кислоты потребуется для приготовления 500 мл 0,5 н раствора?

90. Найти массовый % азотной кислоты в растворе, полученном при разбавлении 500 мл 32%-го раствора HNO₃ (плотность 1,2 г/мл) 1 литром воды.

91. Какой объем 0,1 М раствора H_3PO_4 можно приготовить из 75 мл 0,75 н раствора H_3PO_4 ?
92. Сколько граммов CoCl_2 нужно взять, чтобы приготовить 200 мл 0,2 н раствора CoCl_2 ?
93. Какова нормальность раствора, в 300 мл которого содержится 10,5 г КОН?
94. Найти массовый % NaOH в его 2 н растворе с плотностью 1,08 г/мл.
95. Какова нормальность 20%-го раствора соляной кислоты с плотностью 1,102 г/мл?
96. Сколько миллилитров 38%-го раствора соляной кислоты с плотностью 1,19 г/мл нужно взять для приготовления 2 л 2 н раствора этой кислоты?
97. Сколько граммов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ потребуется для приготовления 600 мл 10%-го раствора этой соли с плотностью 1,07 г/мл?
98. Сколько граммов NaNO_3 нужно взять для приготовления 400 мл 0,2М раствора?
99. Сколько воды надо добавить к 100 мл 40%-го раствора серной кислоты с плотностью 1,3 г/мл для получения 5%-го раствора этой кислоты?
100. Вычислить молярную концентрацию 2%-го раствора NaOH, считая плотность раствора равной 1 г/мл.
101. Сколько граммов NaOH потребуется для приготовления 2 л 10%-го раствора (плотность 1,115 г/мл)?
102. Чему равна молярная концентрация 14%-го раствора КОН с плотностью 1,13 г/мл?
103. Чему равна нормальность 36,5%-го раствора соляной кислоты с плотностью 1,18 г/мл?
104. Сколько граммов $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ нужно взять для приготовления 400 мл 0,3 н раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$?
105. Найти массу NH_4Cl , необходимую для приготовления 3 л 2 н раствора этой соли?

7. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Закон Вант–Гоффа (расчет осмотического давления):

$$P_{\text{осм}} = C_{\text{м}} RT.$$

Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называются изотоническими.

1. Первый закон Рауля

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_1}{n_0 + n_1},$$

здесь P_0 – давление насыщенного пара чистого растворителя; P – давление насыщенного пара над раствором неэлектролита; n_1 – число молей растворенного неэлектролита; n_0 – число молей растворителя.

2. Второй закон Рауля

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot C_m,$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m,$$

здесь $\Delta t_{\text{кип}} = t_{\text{раствора}}^{\text{кип}} - t_{\text{растворителя}}^{\text{кип}}$ – повышение температуры кипения раствора; $\Delta t_{\text{зам}} = t_{\text{растворителя}}^{\text{кип}} - t_{\text{раствора}}^{\text{зам}}$ – понижение температуры замерзания раствора; E – эбуллиоскопическая константа растворителя (для воды $E = 0,52^\circ$); K – криоскопическая константа растворителя (для воды $K = 1,86^\circ$); C_m – моляльность.

Законы Рауля и Вант–Гоффа можно использовать для расчета молекулярной массы растворенного неэлектролита. Так, по данным о понижении температуры замерзания раствора ее можно рассчитать по формуле

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{\Delta t_{\text{зам}} \cdot G},$$

где g – масса растворенного неэлектролита, г; G – масса растворителя, г.

Пример 1. Вычислить осмотическое давление раствора, содержащего 16 г сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ и 350 г воды при 293°K . Плотность раствора принять равной 1 г/мл.

Решение

Масса раствора = 16 г + 350 г = 366 г;

объем раствора = 366 г · 1 г/мл = 366 мл.

366 мл раствора – 16 г сахарозы

1000 мл раствора – y г сахарозы

$$y = \frac{1000 \cdot 16}{366} = 43,7 \text{ г.}$$

$M_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = 12 \cdot 12 + 1 \cdot 22 + 11 \cdot 16 = 342$ г/моль.

$C_M = 43,7/342 = 0,128$ моль/л.

Отсюда согласно закону Вант–Гоффа $P_{\text{осм}} = C_M RT = 0,128 \cdot 8,31 \cdot 293 = 311,7$ кПа.

Пример 2. При растворении 6 г неэлектролита в 120 г воды образуется раствор, замерзающий при температуре $-3,53^{\circ}\text{C}$. Определить молекулярную массу этого неэлектролита. Криоскопическая константа $K=1,86$.

Решение

$$\Delta t_{\text{зам}} = 0^{\circ} - (-3,53^{\circ}) = +3,53^{\circ} \cdot g = 6 \text{ г} \cdot G = 120 \text{ г}.$$

$$M = \frac{1,86 \cdot 6 \cdot 1000}{3,53 \cdot 120} = 26,3 \text{ г/моль}$$

Задачи к разделу 7

106. Каким осмотическим давлением обладает при 0°C раствор, в 1 л которого содержится 1 моль неэлектролита?

107. Рассчитайте величину осмотического давления раствора, в 1 литре которого содержится 34,2 г сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ при 27°C .

108. Вычислите осмотического давления раствора, содержащего 18,4 г глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ в 1 л раствора при 17°C .

109. В 1 л первого раствора содержится 9 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, а в 1 л второго раствора – 17,1 г сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Изотоничны ли эти растворы?

110. Раствор формалина CH_2O имеет осмотическое давление, равное 454 Па при 0°C . Сколько граммов формалина содержит 1 л раствора?

111. При 25°C осмотическое давление раствора, содержащего 0,7 г растворенного вещества в 250 мл раствора, равно 20,3 Па. Вычислите молекулярную массу растворенного неэлектролита.

112. Какой из растворов, взятых в одинаковых объемах и содержащих одинаковую массу растворенного вещества, имеет при одинаковой температуре большее осмотическое давление – глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ или карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$?

111. При 25°C осмотическое давление раствора, содержащего 0,7 г растворенного вещества в 250 мл раствора, равно 20,3 Па. Вычислите массу растворенного неэлектролита.

112. Какой из растворов, взятых в одинаковых объемах и содержащих одинаковую массу растворенного вещества, имеет при одинаковой температуре большее осмотическое давление – глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ или карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$?

113. Давление пара воды при 80°C равно 47,3 кПа. Вычислите понижение давления пара над раствором, содержащим 0,5 моль растворенного вещества и 50 молей воды.

114. Над раствором, содержащим 5,59 г неэлектролита и 180 г воды, при 80°C давление насыщенного пара воды составляло 47,3 кПа, а давле-

ние насыщенного пара над этим раствором – 47,2 кПа. Вычислите молекулярную массу растворенного неэлектролита.

115. Вычислите температуру кристаллизации раствора, содержащего 0,20 молей растворенного неэлектролита и 750 г бензола. Криоскопическая константа бензола K равна $5,12^\circ$, а температура его замерзания составляет $5,5^\circ\text{C}$.

116. Раствор, содержащий 2,05 г растворенного неэлектролита и 50 г воды, замерзает при $+0,93^\circ\text{C}$. Вычислите молекулярную массу растворенного вещества, если криоскопическая константа воды равна $1,86^\circ$.

117. На сколько градусов повысится температура кипения воды, если в 200 г воды растворить 34,2 г сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$? Эбуллиоскопическая константа воды равна $0,52^\circ$.

118. При какой температуре кристаллизуется 40%-й водный раствор этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$?

119. Сколько граммов глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ надо растворить в 100 г воды, чтобы понизить температуру замерзания полученного раствора на 1° ?

8. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролиз солей – это взаимодействие солей с водой. Гидролизу подвергаются следующие виды солей.

1. Соль слабой кислоты и сильного основания

Пример 1. Составить молекулярное и ионное уравнение гидролиза K_3PO_4 .

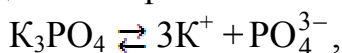
Решение

Поскольку слабая кислота H_3PO_4 – трехосновная, гидролиз протекает в 3 ступени.

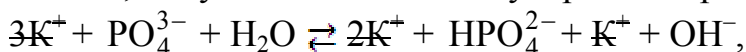
Первая ступень

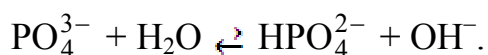


Для получения ионного уравнения напомним диссоциацию на ионы веществ, являющихся сильными электролитами ($\alpha = 1$), α – степень диссоциации электролита.



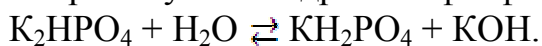
Подставляя вместо трех веществ ионы, на которые они диссоциируют, в молекулярное уравнение гидролиза и сокращая катионы K^+ , которые не изменяются, получаем ионно-молекулярное уравнение гидролиза фосфата калия:



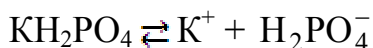


Из ионного уравнения первой степени гидролиза вытекает, что в-первых, раствор K_3PO_4 будет иметь водородный показатель $\text{pH} > 7$ (щелочная среда), а во-вторых, анион соли претерпевает изменения. Поэтому первый тип гидролиза называется гидролизом по аниону.

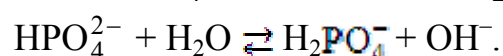
Вторая степень гидролиза фосфата калия:



С учетом диссоциации дигидрофосфата калия

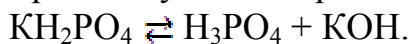


получаем ионное уравнение второй степени гидролиза



Гидролиз по аниону. $\text{pH} > 7$.

Третья степень гидролиза:



С учетом того, что H_3PO_4 и H_2O – слабые электролиты, диссоциация которых на ионы не учитывается, получаем ионное уравнение третьей степени гидролиза:



Гидролиз по аниону. $\text{pH} > 7$.

Реально вторая и особенно третья степени гидролиза K_3PO_4 практически не протекают (степень гидролиза $\beta_1 \gg \beta_2 > \beta_3$). Поэтому при решении таких задач можно ограничиться молекулярным и ионным уравнениями первой стадии гидролиза.

2. Соль слабого основания и сильной кислоты

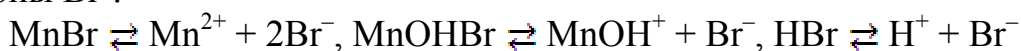
Пример 2. Составить молекулярное и ионное уравнения гидролиза MnBr_2 .

Решение

Первая степень гидролиза



С учетом диссоциации MnBr_2 и MnOHBr и HBr на ионы и сокращая анионы Br^- :



получаем ионное уравнение гидролиза бромид марганца:



Из ионного уравнения первой степени гидролиза вытекает то, что, во-первых, раствор $MnBr_2$ будет иметь $pH < 7$ (кислая среда), а во-вторых, катион соли претерпевает изменения. Поэтому второй тип гидролиза называется гидролизом по катиону.

Вторая степень гидролиза



С учетом диссоциации на ионы $MnOHBr$ и HBr , сокращая затем анионы Br^- , получаем ионное уравнение второй степени гидролиза:



Гидролиз по катиону. $pH < 7$.

Вторая стадия гидролиза практически не протекает.

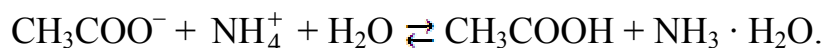
3. Соль слабой кислоты и слабого основания

Пример 3. Составить молекулярное и ионное уравнения гидролиза ацетата аммония.

Решение



С учетом диссоциации ацетата аммония на ионы получаем ионное уравнение его гидролиза:



Здесь и катион, и анион соли претерпевают изменения. Отсюда и название – гидролиз по катиону и аниону одновременно. Водный раствор ацетата аммония имеет нейтральную реакцию ($pH \approx 7$), так как слабое основание и слабая кислота примерно равны по силе.

В более сложных случаях (многоосновные слабые основания или слабые кислоты) на первой стадии гидролиза образуется основная или кислая соль. Соли сильных кислот и сильных оснований гидролизу не подвергаются, их водные растворы имеют нейтральную реакцию.

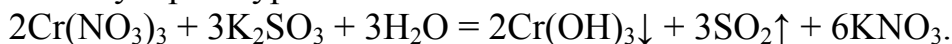
4. Необратимый гидролиз

Сульфиты, карбонаты, сульфиды алюминия и хрома, а также ряд других солей не могут быть получены в водных растворах, так как они подвергаются необратимому гидролизу. Вместо этих солей образуются гидроксиды и кислоты (или их ангидриды), из которых образовались эти соли.

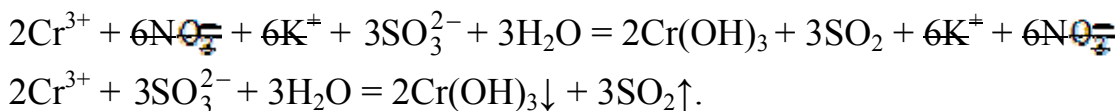
Пример 4. Написать молекулярное и ионное уравнения реакции, происходящей при сливании водных растворов нитрата хрома и сульфита калия.

Решение

Молекулярное уравнение:



С учетом диссоциации на ионы всех веществ кроме H_2O , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и SO_2 и сокращая ионы K^+ и NO_3^- , которые не изменяются, получаем ионное уравнение:



Задачи к разделу 8

120. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза, в результате которых образуется:

- кислая среда,
- основная соль.

121. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза солей CH_3COONa , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Укажите тип гидролиза и значение pH растворов этих солей.

122. Составьте молекулярное и ионное уравнения реакции, происходящей при сливании водных растворов NH_4Cl и Na_2SiO_3 .

123. Какое значение pH имеют водные растворы солей Na_2S , CuSO_4 , AlCl_3 ? Ответ подтвердите молекулярными и ионными уравнениями реакций их гидролиза.

124. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза солей $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, K_2S , NiSO_4 . Какое значение pH имеют водные растворы этих солей?

125. При смешивании растворов сульфата алюминия и карбоната натрия образуются гидроксид алюминия и диоксид углерода. Составьте молекулярное и ионное уравнения реакции.

126. Какие из солей KNO_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, CuCl_2 , NaCl подвергаются гидролизу? Составьте молекулярные и ионные уравнения реакции гидролиза.

127. При смешивании растворов сульфата алюминия и сульфида калия образуются гидроксид алюминия и сероводород. Составьте молекулярное и ионное уравнения гидролиза реакции.

128. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей Na_2S , NH_4NO_3 , FeSO_4 . Укажите значения pH водных растворов этих солей и тип гидролиза.

129. При смешивании растворов CuSO_4 и K_2SO_3 выпадает синий осадок $[\text{CuOH}]_2\text{CO}_3$ и выделяется CO_2 . Составьте молекулярное и ионное уравнения реакции.

130. Какие из солей NaI, CrCl₃, Zn(NO₃)₂, KCN подвергаются гидролизу? Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза этих солей.

131. При смешивании водных растворов сульфида калия и хлорида хрома (III) образуются гидроксид хрома и сероводород. Составьте молекулярное и ионное уравнения реакции.

132. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза солей (NH₄)₂S, K₂SO₃, Al₂(SO₄)₃. Какие значения pH имеют водные растворы этих солей?

133. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: K₂S или K₂SO₃? Составьте молекулярные и ионные уравнения их гидролиза.

9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительные реакции – это химические процессы, где происходит изменение степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ и продуктов реакции. В химических процессах такого вида всегда имеются окислитель и восстановитель.

Окислитель – это вещество, принимающее электроны. Во время реакции он восстанавливается и его степень окисления понижается. Восстановитель – это вещество, отдающее электроны. Во время реакции он окисляется и его степень окисления повышается. Типичными окислителями являются галогены, молекулярный кислород O₂, озон O₃, соединения неметаллов и переходных металлов, содержащие эти элементы в высших степенях окисления – KMnO₄, K₂Cr₂O₇, HNO₃, H₂SO₄(конц), CrO₃, H₂SeO₄, PbO₂, катионы водорода и благородных металлов Ag⁺, Pd²⁺, Au³⁺, а также ряд других веществ.

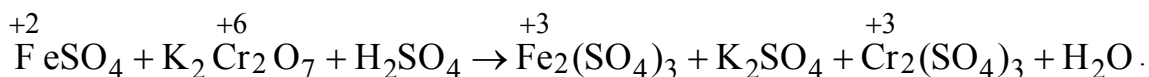
Типичными восстановителями являются металлы, оксид углерода CO, соединения, содержащие элементы в низших степенях окисления H₂S, сульфиды, NH₃, NaBr, KI, FeSO₄, SnCl₂ и ряд других веществ.

Вещества, содержащие атомы элементов в промежуточных степенях окисления между высшей и низшей, в зависимости от условий реакции могут быть и окислителями, и восстановителями, поскольку они могут и отдавать, и принимать электроны.

Существуют два основных метода составления уравнений окислительно-восстановительных реакций: метод электронного баланса и ионно-электронный метод.

Метод электронного баланса основан на том, что число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов, принимаемых окислителем.

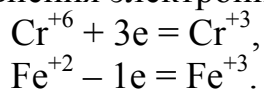
Пример 1. Выявить, какое вещество является окислителем, а какое – восстановителем в реакции



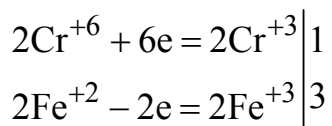
Составить уравнение электронного баланса и расставить коэффициенты.

Решение

Поскольку дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ содержит хром в высшей степени окисления +6, он является окислителем. В ходе реакции из него образуются $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, где хром имеет степень окисления +3 и сульфат калия K_2SO_4 . Поэтому атом Cr^{+6} принимает $z_1 = +6 - (+3) = 3$ электрона. Сульфат железа FeSO_4 содержит железо в низшей степени окисления +2, и из него образуется $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, где у железа степень окисления +3. Поэтому FeSO_4 – восстановитель и он отдает $z_2 = +3 - (+2) = 1$ электрон. Отсюда получаем уравнения электронного баланса:



Однако, поскольку в «молекулах» $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ содержатся по 2 атома хрома и железа, удобнее переделать электронный баланс на 2 этих атома:



Наименьшее общее кратное для чисел 6 и 2 равно 6. Поэтому второе уравнение надо умножить на 3. Это и будет коэффициент перед $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Соответственно коэффициент перед FeSO_4 будет 6. Далее, уравнивая кислотные остатки SO_4^{2-} и ионы H^+ в левой и правой частях, получаем окончательное уравнение данной окислительно-восстановительной реакции



В более сложных случаях, например, когда окислитель участвует не только в процессе окисления, но и связывает катион металла в соль, метод электронного баланса применять затруднительно. Тогда удобнее использовать второй метод – ионно-электронный или метод полуреакций.

Задачи к разделу 9

В заданиях 134–147 выявить, какое вещество является окислителем, а какое – восстановителем, составить уравнения электронного баланса и

расставить коэффициенты в приведенных ниже уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

134. а) $\text{H}_2\text{S} + \text{HOCl} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$;
б) $\text{HgS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{S} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.
135. а) $\text{FeS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{S} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{KJ} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{J}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
136. а) $\text{KJ} + \text{KJO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{J}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
137. а) $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}$;
б) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$.
138. а) $\text{KMnO}_4 + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
б) $\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$;
139. а) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{NaBr} + \text{NaBrO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
140. а) $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
141. а) $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$;
б) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HBr}$.
142. а) $\text{As} + \text{HJO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{HJ}$;
б) $\text{Na}_2\text{SnO}_2 + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$.
143. а) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{KJ} + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{J}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.
144. а) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HClO}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$.
145. а) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{NaBr} + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{Au} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AuCl}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.
146. а) $\text{Mg} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{Fe} + \text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Ni}(\text{OH})_2$.
147. а) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{C} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$.

10. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Поскольку при протекании окислительно-восстановительных реакций происходит переход электронов от восстановителя к окислителю, за счет этого в таких системах может возникать электрический ток. Если процессы окисления и восстановления пространственно разделить, а электроны направить по металлическому проводнику, то можно получить гальванический элемент – прибор для получения электрической энергии. Гальванический элемент обычно состоит из двух соединенных между собой полуэлементов или электродов в виде пластины металла, опущенной в раствор его

соли. При погружении активного металла (например, цинка) в раствор его соли под действием полярных молекул воды с поверхности металла отрываются его катионы и в гидратированном виде переходят в раствор. При этом поверхность металла заряжается отрицательно, а раствор – положительно. Катионы металла, перешедшие в раствор, из-за притяжения отрицательно заряженной поверхности металла, располагаются вблизи ее. В результате образуется двойной электрический слой, т.е. два слоя с зарядами разных знаков, а на границе соприкосновения металла и раствора возникает разность или скачок электрического потенциала. Если пластинку из малоактивного металла (например, меди) опустить в раствор его соли, наблюдается обратный процесс перехода катионов металла из раствора на его поверхность. При этом также возникает двойной электрический слой и скачок потенциала, но поверхность металла заряжается положительно, а раствор его соли – отрицательно. Равновесным электродным потенциалом называется скачок потенциала, возникающий между металлом и раствором его соли при наступлении электрохимического равновесия. Знак электродного потенциала совпадает со знаком заряда поверхности металла в двойном электрическом слое. Рассчитывается электродный потенциал гальванического полуэлемента, содержащий металл, по уравнению Нернста.

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

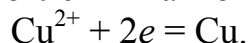
где φ_{Me}^0 – стандартный электродный потенциал металла; n – заряд катиона металла; $[\text{Me}^{n+}]$ – молярная концентрация раствора соли металла.

Электродвижущая сила (э.д.с.) гальванического элемента – наибольшее значение разности потенциалов или напряжения гальванического элемента, отвечающее обратимому протеканию в нем окислительно-восстановительной реакции. Э.д.с. гальванического элемента можно рассчитать как разность электродных потенциалов гальванических полуэлементов, входящих в его состав, причем "+" соответствует потенциалу электрода, являющегося катодом, а «-» – потенциал электрода, являющегося анодом.

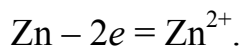
Пример 1. Найти э.д.с. гальванического элемента, состоящего из медной пластины, погруженной в 0,2 М раствор сульфата меди и цинковой пластины, погруженной в 0,3 М раствор сульфата цинка. Написать уравнение реакций, происходящих на электродах.

Решение

На медном электроде, являющемся катодом, протекает реакция восстановления катиона меди.



На цинковом электроде, являющемся анодом, протекает реакция окисления цинка



По табл. ПЗ приложения находим стандартные электродные потенциалы меди и цинка:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В и } \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +\frac{0,059}{2} \lg[\text{CuSO}_4] = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,2 = +0,32 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = +\frac{0,059}{2} \lg[\text{CuSO}_4] = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,3 = +0,78 \text{ В}.$$

$$\text{Отсюда э.д.с.} = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} = 0,32 - (-0,78) = 1,10 \text{ В}.$$

Электролиз

Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита.

Характер выделяемых на электродах продуктов зависит как от вида вещества, подвергаемого электролизу, так и от материала анода. При электролизе водных растворов добавляются еще и превращения воды.

На инертных анодах (уголь, платина) растворение материала анода не происходит и протекают процессы окисления анионов образующихся при электролитической диссоциации веществ, подвергающихся электролизу. При этом фториды, сульфаты и нитраты на аноде обычно не окисляются, так как энергетически выгоднее процесс анодного окисления воды: $2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$.

На катоде протекают процессы восстановления катионов, образующихся при электролитической диссоциации. При этом катионы металлов, имеющие стандартные электродные потенциалы от Li^+ до Al^{3+} , на катоде не восстанавливаются, так как становится энергетически выгодным процесс катодного восстановления воды $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

Катионы металлов, имеющие стандартный электродный потенциал больше, чем у водорода (от Cu^{2+} до Au^{3+}), восстанавливаются на катоде. Катионы металлов, имеющие стандартный электродный потенциал больший, чем у алюминия, но меньший, чем у водорода (от Mn^{2+} до Pb^{2+}), на катоде восстанавливаются вместе с водородом.

Количественные закономерности электролиза описываются объединенным законом Фарадея:

$$m = \frac{m_э \cdot J \cdot t}{F},$$

где m – масса вещества, выделившегося на электроде, г; $m_э$ – эквивалентная масса вещества, г/моль; J – сила тока, ампер; t – время электролиза, с; $F = 96500$ Кл/г-экв – число Фарадея.

Если на электродах выделяется газ, то его объем при нормальных условиях также можно рассчитать по объединенному закону Фарадея:

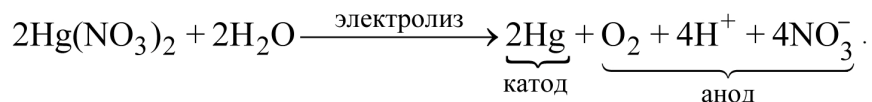
$$V^{(н.у)} = \frac{V^{\text{ЭКВ}} \cdot J \cdot t}{F},$$

где $V^{(н.у)}$ – объем газа, выделяющийся на электроде при нормальных условиях; $V^{\text{ЭКВ}}$ – эквивалентный объем газа. Остальные обозначения, как и в предыдущей формуле.

Пример 2. Составить уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с угольным анодом. Сколько литров газа при нормальных условиях выделилось на аноде, если через раствор пропустили ток силой 5 ампер в течение 3 часов?

Решение

$\varphi_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = +0,85 \text{ В}$, поэтому катион ртути будет восстанавливаться на катоде. Анион NO_3^- на угольном аноде окисляться не будет. Вместо этого будет происходить окисление воды. С учетом электролитической диссоциации нитрата ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons 2\text{Hg}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$ получаем суммарное уравнение его электролиза:



На аноде будет выделяться молекулярный кислород, а при анодном электролите образуется азотная кислота.

По объединенному закону Фарадея

$$V_{\text{O}_2}^{(н.у)} = \frac{V_{\text{O}_2}^{\text{ЭКВ}} \cdot J \cdot t}{F} = \frac{5,6 \cdot 5 \cdot 3 \cdot 3600}{96500} = 3,1 \text{ л.}$$

Задачи к разделу 10

148. Вычислите э.д.с. серебряно-цинкового гальванического элемента, если образующие его электроды погружены соответственно в растворы AgNO_3 и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 0,01 моль/л. Напишите уравнения процессов реакций, происходящих на электродах.

149. Электродами гальванического элемента являются две серебряные пластинки, одна из которых погружена в 2М раствор AgNO_3 , а другая – в 0,001М раствор той же соли. Определите э.д.с. этого элемента. В каком направлении перемещаются электроны при работе элемента?

150. Гальванический элемент состоит из свинцовой и цинковой пластин, опущенных в растворы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Напишите уравнения

химических реакций, происходящих на его электродах. Вычислите э.д.с. этого элемента, если $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 0,01$ моль/л и $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 0,1$ моль/л.

151. Вычислите э.д.с. гальванического элемента, составленного из медного электрода, погруженного в 0,01М раствор CuSO_4 стандартного водородного электрода. Составьте уравнение химических процессов, происходящих на его электродах.

152. Рассчитайте э.д.с. гальванического элемента, составленного из железной и свинцовой пластинок, опущенных в 0,1М растворы их азотно-кислотных солей. Напишите уравнение электрохимических процессов, происходящих на электродах.

153. Вычислите э.д.с. серебряно-кадмиевого гальванического элемента, если образующие его электроды погружены в 0,1М растворы AgNO_3 и в 0,001М раствор $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Составьте уравнения электрохимических процессов, происходящих на его электродах.

154. Составьте схемы электролиза водных растворов KCl и NiSO_4 с угольным анодом. Какие объемы хлора и кислорода, измеренные при нормальных условиях, выделяются на аноде, если через каждый раствор пропускали ток 5 А в течение 30 минут?

155. Через растворы AgNO_3 и NiSO_4 пропускали одинаковое количество электричества. В первом случае на катоде выделилось 5,4 г серебра. Сколько граммов никеля выделилось на катоде? Составьте уравнения электрохимических процессов, происходящих на электродах. При расчете принять, что при электролизе водного раствора NiSO_4 на катоде выделяется только никель.

156. Сколько граммов воды разложилось, если через раствор пропускали ток силой 4А в течение 4 часов? Составьте уравнения электрохимических процессов, происходящих на электродах.

157. При электролизе раствора CuSO_4 на аноде выделилось 420 мл кислорода, измеренного при нормальных условиях. Сколько граммов меди выделилось на катоде? Составьте уравнения электрохимических процессов, происходящих на электродах.

158. Составьте уравнения электрохимических процессов, происходящих на электродах при электролизе водного раствора KOH . Сколько литров кислорода, измеренного при нормальных условиях, выделилось, если через раствор KOH пропускали ток 10 А в течение 45 мин?

159. Гальванический элемент состоит из цинковой пластины, опущенной в 0,1М раствор нитрата цинка и оловянной пластины, опущенной в 0,02 М раствор нитрата олова. Напишите уравнения электродных процессов и рассчитайте его э.д.с.

160. Рассчитайте электродные потенциалы магниевое электрода, опущенного в растворы солей, содержащих катион Mg^{2+} с концентрацией 0,1, 0,01 и 0,001 моль/л.

161. Составьте уравнение электродных процессов, происходящих при электролизе водного раствора AgNO_3 с платиновым анодом. Найти массу серебра, выделившуюся на катоде при пропускании через этот раствор тока силой 6А в течение 30 мин.

11. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные соединения – это соединения высшего порядка, содержащие комплексные ионы, которые существуют как в твердом состоянии, так и в растворах. В состав комплексного иона входит катион металла (обычно *d*-элемента) и лиганды – анионы или нейтральные молекулы. Катион комплексообразователя и лиганды образуют внутреннюю сферу комплексного соединения. При написании комплексных соединений внутренняя сфера заключается в квадратные скобки. Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Координационное число – это число лигандов, расположенных вокруг комплексообразователя во внутренней сфере комплекса.

Внешняя среда комплекса – это ионы, которые не вошли во внутреннюю сферу комплекса. Комплексные соединения в растворах подвергаются первичной и вторичной диссоциации. Первичная диссоциация – является необратимым процессом и не затрагивает внутреннюю сферу комплексного соединения. Вторичная диссоциация – обратимая реакция, в результате ее образуются катион металла и лиганды. Константа равновесия реакции вторичной диссоциации характеризует устойчивость комплексного иона и носит название константы нестойкости K_N . Чем меньше значение константы нестойкости комплексного иона, тем он устойчивее.

Пример 1. Составить уравнения диссоциации комплексного соединения $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, рассчитать заряды комплексного иона и катиона кобальта, выражение для константы нестойкости.

Решение

Первичная диссоциация: $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \rightarrow 3\text{K}^+ + [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$.

Пусть x – степень окисления кобальта в комплексном ионе. С учетом того, что заряд лиганда NO_2^- равен -1 , напомним формулу для расчета заряда комплексного аниона $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, который равен -3 .

$1 \cdot x + 6 \cdot (-1) = -3$. $x = 6 - 3 = 3$. Следовательно, степень окисления кобальта равна $+3$.

Вторичная диссоциация: $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{NO}_2^-$.

Отсюда получаем выражение для константы нестойкости:

$$K = \frac{[\text{Co}^{3+} \cdot \text{NO}_2^-]^6}{[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}}$$

Задачи к разделу 11

162. Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$? Составьте уравнения реакций диссоциации этих солей и константы нестойкости.

163. Укажите степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$, $\text{H}_3[\text{AlF}_6]$. Напишите выражения для константы нестойкости.

164. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{CoJ}_4]^{2-}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ соответственно равны $7,9 \cdot 10^{-7}$ и $6,2 \cdot 10^{-36}$. Какой из этих ионов является более прочным? Составьте выражения для констант нестойкости.

165. Напишите уравнения диссоциации комплексных соединений $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$, $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$. Чему равны степени окисления и координационное число комплексообразователя?

166. Определите степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_2)_3$. Составьте выражения для констант нестойкости.

167. Вычислите заряды комплексных ионов, образованных хромом, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

168. Напишите уравнение диссоциации комплексных соединений $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{NH}_3)(\text{CN})_5]$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{NO}_2]\text{Cl}$, составьте выражения для констант их нестойкости.

169. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ соответственно равны $9,8 \cdot 10^{-9}$ и $3 \cdot 10^{-10}$. Какой из них является более прочным? Составьте выражения для констант нестойкости.

170. К какому типу солей относятся соединения $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Из каких ионов состоят эти соли? Чему равна степень окисления никеля и железа в этих соединениях?

171. Зная, что степень окисления комплексообразователя +3, а координационное число кобальта +3 равно 6, напишите формулы следующих комплексных соединений $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$.

172. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ соответственно равны $6,2 \cdot 10^{-36}$ и $1,2 \cdot 10^{-44}$. Какой из этих ионов является более прочным? Укажите степени окисления комплексообразователей в этих соединениях. Напишите выражения для констант нестойкости.

173. К какому типу солей относятся соединения: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$? Из каких ионов они состоят? Чему равна степень окисления железа в этих соединениях?

174. Укажите величину и знак заряда комплексного иона, координационное число комплексообразователя в соединениях: $\text{K}[\text{AlCl}_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; $\text{H}_3[\text{AlF}_6]$.

175. Напишите формулы комплексных соединений, имеющих состав $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$. Укажите степень окисления и координационное число комплексообразователя, величину и знак заряда комплексного иона.

12. ЭЛЕМЕНТЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

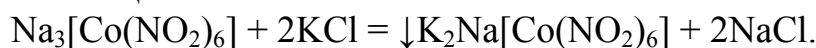
Некоторые качественные реакции катионов и анионов

В основу классификации катионов положено различие в растворимостях сульфидов, карбонатов, хлоридов и гидроксидов соответствующих металлов.

Первая группа катионов

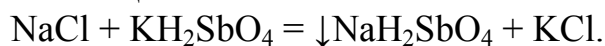
К ней относятся K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} .

1. Реакция катиона K^+ :



желтый кристаллический осадок

2. Реакция катиона Na^+ :



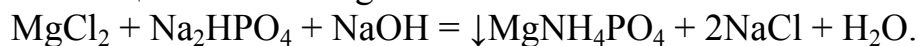
белый кристаллический осадок

3. Реакция катиона NH_4^+ :



выделение аммиака

4. Реакция катиона Mg^{2+} :

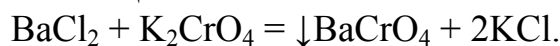


белый кристаллический осадок

Вторая группа катионов

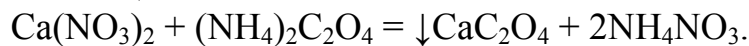
К ней относятся Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

1. Реакция катиона Ba^{2+} :



желтый кристаллический осадок

2. Реакция катиона Ca^{2+} :

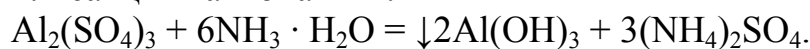


белый кристаллический осадок

Третья группа катионов

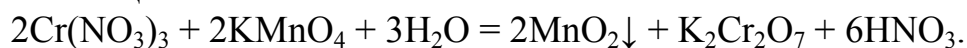
К ней относятся Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} .

1. Реакция катиона Al^{3+} :



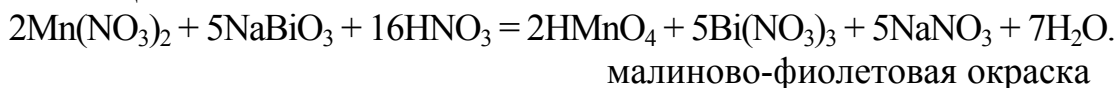
белый осадок

2. Реакция катиона Cr^{3+} :

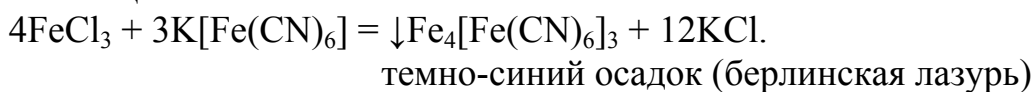


бурый осадок

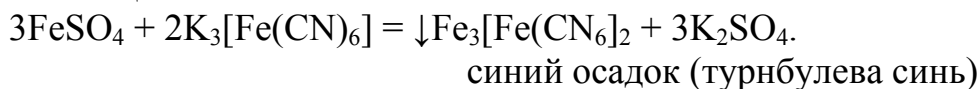
3. Реакция катиона Mn^{2+} :



4. Реакция катиона Fe^{3+} :



5. Реакция катиона Fe^{2+} :



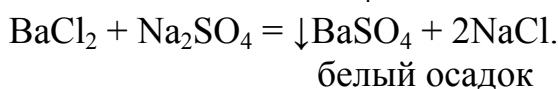
Классификация анионов

I группа. Соли бария в воде нерастворимы. К ней относятся SO_4^{2+} , SO_3^{2+} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и др.

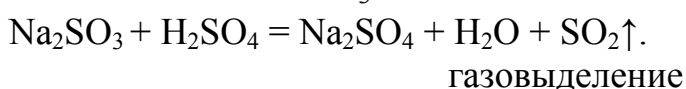
II группа. Соли серебра нерастворимы в воде и разбавленной азотной кислоте. К ней относятся Cl^- , J^- , Br^- .

III группа. Соли бария и серебра нерастворимы в воде. К ней относятся анионы NO_3^- , NO_2^- .

1. Реакция аниона SO_4^{2-} :



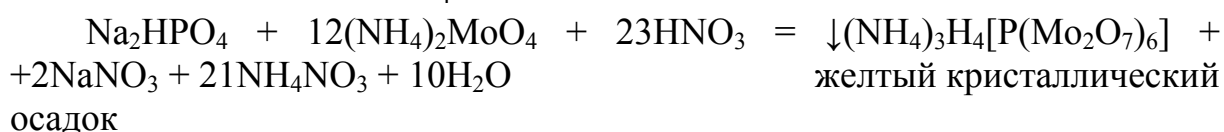
2. Реакция аниона SO_3^{2-} :



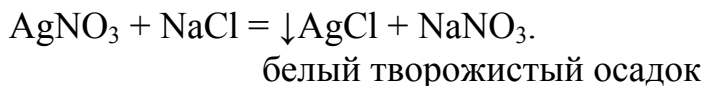
3. Реакция аниона CO_3^{2-} :



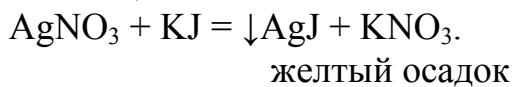
4. Реакция аниона PO_4^{3-} :



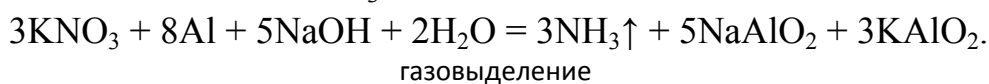
5. Реакция аниона Cl^- :



6. Реакция аниона J^- :



7. Реакция аниона NO_3^- :



Задачи к разделу 12

176. Напишите уравнение реакции, характерной для катиона калия, укажите ее аналитические признаки.

177. Напишите уравнение реакции, характерной для катиона Na^+ , укажите ее аналитические признаки.

178. Составьте уравнение реакции, характерной для катиона магния, укажите ее аналитические признаки.

179. Составьте уравнение реакции, характерной для катиона кальция, укажите ее аналитические признаки.

180. Напишите уравнение реакции, характерной для катиона бария, укажите ее аналитические признаки.

181. Составьте уравнение реакции, характерной для катиона алюминия, укажите ее аналитические признаки.

182. Напишите уравнение реакции, характерной для аниона CO_3^{2-} , укажите ее аналитические признаки.

183. Составьте уравнение реакции, характерной для катиона аммония, укажите ее аналитические признаки.

184. Составьте уравнение реакции, характерной для аниона NO_3^- , укажите ее аналитические признаки.

185. Напишите уравнение реакции, характерной для аниона PO_4^{3-} , укажите ее аналитические признаки.

186. Составьте уравнение реакции, характерной для аниона SO_4^{2-} , укажите ее аналитические признаки.

187. Напишите уравнение реакции, характерной для катиона Fe^{3+} , укажите ее аналитические признаки.

188. Напишите уравнение реакции, характерной для аниона Cl^- , укажите ее аналитические признаки.

189. Напишите уравнение реакции, характерной для катиона Mn^{2+} , укажите ее аналитические признаки.

190. Составьте уравнение реакции, характерной для катиона Cr^{3+} , укажите ее аналитические признаки.

191. Напишите уравнение реакции, характерной для аниона SO_3^{2-} , укажите ее аналитические признаки.

192. Составьте уравнение реакции, характерной для катиона Fe^{2+} , напишите ее аналитические признаки.

193. Напишите уравнение реакции, характерной для аниона J^- , напишите ее аналитические признаки.

Библиографический список

Глинка, И. Л. Задачи и упражнения по общей химии / И. Л. Глинка. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 288 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

Варианты контрольных работ

Номер варианта	Номера задач, относящихся к данному варианту												
00	14	28	42	56	71	85	105	119	133	147	161	175	178
01	13	27	41	55	70	84	104	118	132	146	160	174	177
02	12	26	40	54	69	83	103	117	131	145	159	173	176
03	11	25	39	53	68	82	102	116	130	144	158	172	179
04	10	24	38	52	67	81	101	115	129	143	157	171	180
05	9	23	37	51	66	80	100	114	128	142	156	170	181
06	8	22	36	50	65	79	99	113	127	141	155	169	182
07	7	21	35	49	64	78	98	112	126	140	154	168	183
08	6	20	34	48	63	77	97	111	125	139	153	167	184
09	5	19	33	47	62	76	96	110	124	138	152	166	185
10	4	16	32	46	61	75	95	109	123	137	151	165	186
11	3	17	31	45	60	74	94	108	122	136	150	164	187
12	2	18	30	44	69	73	93	107	121	135	149	163	188
13	1	15	29	43	58	72	92	106	120	134	148	162	189
14	14	27	40	55	57	83	91	113	131	140	155	168	190
15	13	26	39	54	71	82	90	112	130	139	154	167	191
16	12	25	38	53	70	81	89	111	129	138	153	166	192
17	11	24	37	52	69	80	88	110	128	137	152	165	193
18	10	23	36	51	68	79	87	109	127	136	151	164	176
19	9	22	35	50	67	78	86	108	126	135	150	163	177
20	8	21	34	49	66	77	105	107	125	134	149	162	178
21	7	20	33	48	65	76	104	106	124	147	148	175	179
22	6	19	32	47	64	75	103	114	123	146	161	174	180
23	5	18	31	46	63	74	102	115	122	145	160	173	181
24	4	17	30	45	62	73	101	116	121	144	159	172	182
25	3	16	29	44	61	72	100	117	120	143	158	171	183
26	2	15	42	43	60	84	99	118	133	142	157	170	184
27	1	27	39	56	59	85	98	119	132	141	156	169	185
28	14	26	38	54	58	81	97	111	129	138	154	167	186
29	13	25	37	53	57	80	96	110	131	137	153	166	187
30	12	24	36	52	71	79	95	109	128	136	152	165	188
31	11	23	35	51	70	78	94	108	127	135	151	164	189

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

Номер варианта	Номера задач, относящихся к данному варианту												
	72	4	18	33	49	59	60	75	93	118	122	139	148
73	5	19	34	50	58	74	92	119	123	141	161	164	179
74	6	20	35	51	57	73	91	106	124	140	160	165	180
75	7	21	36	52	72	71	90	107	125	143	159	166	181
76	8	22	37	53	70	85	89	108	126	142	158	167	182
77	9	23	38	54	69	84	88	109	127	145	157	168	183
78	10	24	39	55	68	83	87	110	128	144	156	169	184
79	11	25	40	56	67	82	86	111	129	146	155	170	185
80	12	26	41	44	66	81	87	112	130	145	154	171	186
81	13	27	42	45	65	80	88	113	131	147	153	172	187
82	14	28	29	46	64	79	89	114	132	146	152	173	188
83	1	29	30	47	63	78	90	115	121	135	151	175	189
84	2	15	31	48	62	77	91	116	122	136	149	174	190
85	4	16	32	49	61	76	92	117	123	137	148	167	191
86	3	17	33	50	60	75	93	118	124	138	161	168	192
87	5	18	34	51	59	74	94	119	125	139	160	169	193
88	6	19	35	52	58	73	95	107	126	140	159	170	192
89	7	20	36	53	57	72	96	106	127	142	158	171	191
90	8	21	37	54	58	85	97	109	128	143	157	173	190
91	9	22	38	55	59	84	98	110	129	144	156	172	189
92	10	23	39	57	60	83	99	111	130	143	155	169	188
93	11	24	40	56	61	82	100	112	131	145	154	165	187
94	12	25	41	54	62	81	101	113	132	147	153	164	186
95	13	26	42	53	63	80	102	114	133	146	152	163	185
96	4	27	29	52	64	79	103	115	120	135	151	163	184
97	1	28	30	51	65	78	104	116	123	134	150	167	183
98	2	29	31	53	66	77	105	117	121	137	149	166	182
99	3	15	35	50	67	76	86	118	122	136	148	165	181

Стандартные энтальпии образования ΔH_{298}^0 ,
 энтропии S_{298}^0 и энергии Гиббса образования ΔG_{298}^0
 некоторых веществ при 298 °К (25 °С)

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · °К)	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
Al ₂ O ₃ (к.)	-1676,0	50,9	-1582,0
С (графит)	0	5,7	0
CCl ₄ (ж.)	-135,4	214,4	-64,6
CH ₄ (г.)	-74,9	186,2	-50,8
C ₂ H ₂ (г.)	226,8	200,8	209,2
C ₂ H ₄ (г.)	52,3	219,4	68,1
C ₂ H ₆ (г.)	-89,7	229,5	-32,9
C ₆ H ₆ (ж.)	82,9	269,2	129,7
C ₂ H ₅ OH (ж.)	-277,6	160,7	-174,8
C ₀ H ₁₂ O ₀ (глюкоза)	-1273,0	—	-919,5
CO (г.)	-110,5	197,5	-137,1
CO ₂ (г.)	-393,5	213,7	-394,4
CaCO ₃ (к.)	-1207,0	88,7	-1127,7
CaF ₂ (к.)	-1214,6	68,9	-1161,9
Ca ₃ N ₂ (к.)	-431,8	105	-368,6
CaO (к.)	-635,5	39,7	-604,2
Ca (OH) ₂ (к.)	-986,6	76,1	-896,8
CaSO ₄ (к.)	-1424,0	106,7	—
Cl ₂ (г.)	0	222,9	0
Cl ₂ O (г.)	76,6	266,2	94,2
ClO ₂ (г.)	105,0	257,0	122,3
Cl ₂ O ₇ (ж.)	251,0	—	—
Cr ₂ O ₃ (к.)	-1440,6	81,2	-1050,0
CuO (к.)	-162,0	42,6	-129,9
FeO (к.)	-264,8	60,8	-244,3
Fe ₂ O ₃ (к.)	-822,2	87,4	-740,3
Fe ₃ O ₄ (к.)	-1117,1	146,2	-1014,2
H ₂ (г.)	0	130,5	0
HBr (г.)	-36,3	198,6	-53,3
HCN (г.)	135,0	113,1	125,5
HCl (г.)	-92,3	186,8	-95,2
HF (г.)	-270,7	178,7	-272,8
HI (г.)	26,6	206,5	1,8
HN ₃ (ж.)	294,0	328,0	238,8
H ₂ O (г.)	-241,8	188,7	-228,6
H ₂ O (ж.)	-285,8	70,1	-237,3
H ₂ S (г.)	-21,0	205,7	-33,8
KCl (к.)	-435,9	82,6	-408,0
KClO ₃ (к.)	-391,2	143,0	-289,9
MgCl ₂ (к.)	-641,1	89,9	-591,6

Окончание табл. П2

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · °К)	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
Mg ₃ N ₂ (к.)	-461,1	87,9	-400,9
MgO (к.)	-601,8	26,9	-569,6
N ₂ (г.)	0	191,5	0
NH ₃ (г.)	-46,2	192,6	-16,7
NH ₄ NO ₂ (к.)	-256	—	—
NH ₄ NO ₃ (к.)	365,4	151	-183,8
N ₂ O (г.)	82,0	219,9	104,1
NO (г.)	90,3	210,6	86,6
N ₂ O ₃ (г.)	83,3	307,0	140,5
NO ₂ (г.)	33,5	240,2	51,5
N ₂ O ₄ (г.)	9,6	303,8	98,4
N ₂ O ₅ (к.)	-42,7	178,0	114,1
NiO (к.)	-239,7	38,0	-211,6
O ₂ (г.)	0	205,0	0
OF ₂ (г.)	25,1	247,0	42,5
P ₂ O ₃ (к.)	-820	173,5	—
P ₂ O ₅ (к.)	-1492	114,5	-1348,8
PbO (к.)	-219,3	66,1	-189,1
PbO ₂ (к.)	-276,6	74,9	-218,3
SO ₂ (г.)	-296,9	248,1	-300,2
SO ₃ (г.)	-395,8	256,7	-371,2
SiCl ₄ (ж.)	-687,8	239,7	—
SiH ₄ (г.)	34,7	204,6	57,2
SiO ₂ (кварц)	-910,9	41,8	-856,7
SnO (к.)	-286,0	56,6	-256,9
SnO ₂ (к.)	-580,8	52,3	-519,3
Ti (к.)	0	30,6	0
TiCl ₄ (ж.)	-804,2	252,4	-737,4
TiO ₂ (к.)	-943,9	50,3	-888,6
WO ₃ (к.)	-842,7	75,9	-763,9
ZnO (к.)	-350,6	43,6	-320,7

**Стандартные электродные потенциалы φ°
некоторых металлических электродов**

Электрод	φ° , В	Электрод	φ° , В
Li^+ / Li	-3,05	$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	-0,40
K^+ / K	-2,92	$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	-0,25
$\text{Ba}^{2+} / \text{Ba}$	-2,90	$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	-0,14
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	-2,87	$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	-0,13
Na^+ / Na	-2,71	$2\text{H}^+ / \text{H}_2$	0
$\text{Mg}^{3+} / \text{Mg}$	-2,37	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	+0,34
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	-1,66	—	—
$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	-1,18	Ag^+ / Ag	+0,80
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	-0,76	$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	+0,85
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	-0,74	$\text{Pt}^{2+} / \text{Pt}$	+1,19
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	-0,44	$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	+1,50

Оглавление

Введение	3
1. Закон эквивалентов. Эквиваленты и эквивалентные массы веществ	4
2. Энергетика химических процессов	7
3. Строение атома и периодический закон Д. И. Менделеева	12
4. Химическая связь и строение молекул	16
5. Химическая кинетика и химическое равновесие	18
6. Способы выражения концентрации растворов	21
7. Физико-химические свойства разбавленных растворов неэлектролитов	24
8. Гидролиз солей	27
9. Окислительно-восстановительные реакции	31
10. Электронные потенциалы и химические источники тока. Электролиз	33
11. Комплексные соединения	38
12. Элементы аналитической химии	40
Библиографический список	42
Приложение	43

Составитель
Виграненко Юрий Трофимович

ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ

Контрольные задания
и методические указания к их выполнению
для студентов направлений подготовки
35.03.01, 09.03.02 и 35.03.10, 08.03.01
заочной формы обучения

Редактор *Т. С. Хирувимова*
Компьютерная верстка – *Н. А. Ушакова*

Подписано в печать с оригинал-макета 03.03.16.
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Печать трафаретная.
Уч.-изд. л. 3,0. Печ. л. 3,0. Тираж 100 экз. Заказ № 32. С 219.

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет
Издательско-полиграфический отдел СПбГЛТУ
194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., 3.