

В о л ь ш а я б и б л и о т е к а « Д р о ф м »

2400

*задач
по химии
для школьников
и поступающих
в вузы*



Д
Ф

Большая библиотека «Дрофы»

Химия

Н. Е. Кузьменко, В. В. Еремин

2400

задач

для школьников
и поступающих
в вузы



Москва

УДК 373.167.1:54
ББК 24я721
К89

Серия основана в 1998 году

Кузьменко Н. Е., Еремин В. В.
К89 Химия. 2400 задач для школьников и поступающих в вузы. — М.:
Дрофа, 1999. — 560 с.: ил. — (Большая библиотека «Дрофы»).

ISBN 5—7107—2553—6

Книга представляет собой наиболее полный на сегодняшний день задачник по химии для школьников и абитуриентов. Задачи составлены по всем основным разделам школьной программы, а также по важнейшим аспектам программ по химии для поступающих в ведущие вузы России. Ко всем задачам даны ответы или указания к решению, а к 300 типовым и экзаменационным задачам приведены подробные решения.

Книга предназначена для школьников 8—11 классов и абитуриентов, а также может быть полезна учителям химии, репетиторам и студентам младших курсов.

УДК 373.167.1:54
ББК 24я721

Учебное издание

Кузьменко Николай Егорович
Еремин Вадим Владимирович

ХИМИЯ

2400 задач для школьников и поступающих в вузы

Ответственный редактор *Н. В. Стрелецкая*
Художественное оформление *Д. С. Иванов*
Художник *Д. С. Иванов*
Технический редактор *В. Ф. Козлова*
Компьютерная графика *О. И. Колотова*
Компьютерная верстка *Г. М. Татаринова*
Корректор *Н. С. Соболева*

Изд. лиц. № 061622 от 07.10.97.

Подписано к печати 23.04.99. Формат 70×100^{1/16}. Бумага газетная.
Гарнитура «Школьная». Печать офсетная. Усл. печ. л. 45,15.
Тираж 50 000 экз. Заказ № 2100.

Издательский дом «Дрофа». 127018, Москва, Сушевский вал, 49.

По вопросам приобретения продукции Издательского дома «Дрофа»
обращаться по адресу: 127018, Москва, Сушевский вал, 49.
Тел.: (095) 795-05-50, 795-05-51. Факс: 795-05-52.

АООТ «Тверской полиграфический комбинат»
170024, г. Тверь, пр-т Ленина, 5.

ISBN 5—7107—2553—6

© «Дрофа», 1999

От авторов

Книга представляет собой наиболее полный на сегодняшний день задачник по химии, предназначенный в первую очередь для школьников и абитуриентов. В ней представлены задачи, охватывающие все основные разделы школьной программы, а также важнейшие аспекты программ по химии для поступающих в ведущие вузы России (всего 2400 задач).

Каждая глава начинается с теоретического введения, в котором в максимально сжатой форме изложены основные теоретические положения. Затем следуют образцы решения типовых задач с использованием основных методических приемов, а также на примере задач подробно разобраны некоторые теоретические вопросы. В конце каждой главы даны ссылки на теоретический материал.

Основное содержание каждой главы составляют задачи для самостоятельного решения: от простейших школьных до сложных задач для абитуриентов (сложные задачи, превосходящие уровень школьной программы, отмечены звездочками). Ко всем задачам даны ответы или указания к решению.

Несколько глав в книге занимают особое положение. Главы 20 и 33 посвящены промышленным способам получения важнейших неорганических и органических веществ. Они наглядно демонстрируют важность теоретических разделов химии для практических нужд общества.

В главе 34 представлена самая новая информация для абитуриентов: экзаменационные варианты заданий по химии 1998 г., представленные в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова и Московской медицинской академии им. И. М. Сеченова. Варианты ММА составлены профессором В. А. Попковым и профессором С. А. Пузаковым, которые любезно разрешили нам включить этот материал в нашу книгу.

Большинство задач, опубликованных в книге, составлено авторами книги. Некоторые задачи придуманы нашими коллегами — сотрудниками Московского университета: доц. С. С. Чурановым, доц. С. Б. Осиним, проф. Н. В. Зыком. Эти задачи опубликованы нами с их разрешения.

Авторы будут признательны читателям за любые замечания и пожелания, присланные по адресу: 119899, Москва, В-234, Ленинские горы, МГУ, химический факультет. С нами можно связаться также по электронной почте. Наши электронные адреса:

kuzmenko@educ.chem.msu.ru или kuzmenko@phys.chem.msu.ru
vadim@educ.chem.msu.ru

1

Теоретические основы химии

ГЛАВА 1

Предмет химии. Важнейшие понятия и законы химии

Важнейшей частью современного естествознания является химия — наука о веществах, их свойствах и превращениях друг в друга.

Предмет химии — *вещества*, из которых состоит окружающий нас мир. К настоящему времени известно примерно пятнадцать миллионов *сложных* и *простых* веществ, и это число непрерывно увеличивается. Все вещества изучаются, классифицируются и получают свое название.

Превращения одних веществ в другие принято называть *химическими реакциями* (*химическими явлениями*), которые отличаются от *физических явлений*; например, горение водорода в атмосфере кислорода, в результате которого образуется вода, — это *химическая реакция*, а плавление льда и переход его в жидкую воду или испарение воды в результате кипения — это *физические явления*.

Все химические вещества состоят из *частиц*, классификация которых в химии (и физике!) достаточно сложна; химические превращения связывают прежде всего с такими частицами, как *атом, молекула, ядро, электрон, протон, нейтрон, атомные и молекулярные ионы, радикалы*.

Для изучения данной главы необходимо знать все выделенные курсивом понятия.

Напомним, что определенный вид атомов, характеризующийся одинаковым зарядом ядра, называется *химическим элементом*. Каждый элемент имеет свое *название* и свой *символ* (см. периодическую таблицу Д. И. Менделеева). Наименования и символы элементов — химическая азбука, позволяющая описать состав любого вещества *химической формулой*.

Химические формулы (для всех веществ) позволяют изображать *химические реакции* посредством *химических уравнений*.

При изучении химии чрезвычайно важно знать наиболее характерные *признаки химической реакции*.

В настоящей главе будут рассмотрены также важнейшие понятия и законы, связанные со *стехиометрией* — разделом химии, в котором рассматриваются массовые или объемные отношения между реагирующими веществами. Исключительное значение для эффективного изучения химии имеют три стехиометрических закона: 1) *закон сохранения массы веществ*; 2) *закон постоянства состава веществ*; 3) *закон эквивалентов* (формулировка закона и его практическое использование даны на примере типовой задачи 1-10). Открытие стехиометрических законов позволило приписать атомам (и молекулам) строго определенную массу. Значения масс атомов, выраженные в стандартных единицах массы (*абсолютная атомная масса* m_A), очень малы, поэтому для удобства введены понятия об *относительных атомной и молекулярной массах* (обозначают соответственно A_r и M_r , где r — начальная буква английского слова relative (относительный)).

Кроме отмеченных величин (m_A , A_r , m_M , M_r) чрезвычайно значение имеет особая величина — *количество вещества*, которая выражается в *молях* и обозначается обычно ν .

Определение моля базируется на числе структурных единиц, содержащихся в 12 г углерода (1 моль углерода). Установлено, что данная масса углерода содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов углерода. Более того, оказалось, что любое вещество количеством 1 моль содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц (атомов, молекул, ионов).

Число частиц $6,02 \cdot 10^{23}$ называется *числом Авогадро* или *постоянной Авогадро* и обозначается N_A .

Известно, что реальные газы ведут себя в определенных границах температур и давлений подобно *идеальному газу*. В частности, они подчиняются *закону Авогадро*:

При одинаковых условиях в равных объемах любых газов содержится равное число частиц.

Чрезвычайное значение имеет как сам закон, так и следствия из него.

Первым *следствием* из закона Авогадро является утверждение: *при одинаковых условиях равные количества различных газов занимают равные объемы.*

В частности, при *нормальных условиях* (н. у.) — при температуре $T = 273 \text{ К}$ ($0 \text{ }^\circ\text{C}$) и давлении $P = 101,325 \text{ кПа}$ (1 атм, или 760 мм рт. ст.) — любой газ, количество которого равно 1 моль, занимает *объем 22,4 л*. Этот объем называется *молярным объемом газа* при н. у.

1. Теоретические основы химии

Вторым следствием оказывается, что два различных газа одинаковых объемов при одинаковых условиях, хотя и содержат одинаковое число молекул, имеют неодинаковые массы: масса одного газа во столько раз больше массы другого, во сколько раз относительная молекулярная масса первого больше, чем относительная молекулярная масса второго, т. е. плотности газов относятся как их относительные молекулярные массы:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_{r_1}}{M_{r_2}} = D_i,$$

где ρ — плотность газа (г/л или г/мл), M_r — относительная молекулярная масса, D_i — относительная плотность одного газа по другому, i — индекс, указывающий формулу газа, по отношению к которому проведено определение. Например, D_{H_2} — относительная плотность газа по водороду, D_{He} — относительная плотность газа по гелию, $D_{возд}$ — относительная плотность газа по воздуху (в этом случае подразумевается средняя относительная молекулярная масса смеси газов — воздуха; она равна 29).

Основные химические представления, рассмотренные выше, формировались на протяжении многих столетий, начиная с древнегреческих философских учений Левкиппа, Демокрита, Эпикура (первые понятия об атомах и молекулах) и окончательно были сформулированы и приняты на первом Международном съезде химиков, состоявшемся в Карлсруэ (Германия) в 1860 г.

Система химических представлений, принятых на этом съезде, составляет основу так называемой *атомно-молекулярной теории*, основные положения которой нужно знать очень хорошо.

*Рекомендуемая литература*¹: [Кузьменко, Дрофа, 1997, гл. 1], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 1], [Третьяков, § 1—6], [Фримантл, т. 1, с. 169—203], [Еремина, Дрофа, 1998, гл. 1].

§ 1.1. Типовые задачи с решениями

Задача 1-1. Сколько молей составляют и сколько молекул содержат 22 г углекислого газа?

Решение. Число молей углекислого газа ν легко рассчитать по формуле $\nu = m/M$, где m — масса вещества в граммах, M — мо-

¹ См. список в конце книги.

Глава 1. Предмет химии. Важнейшие понятия и законы химии

лярная масса в г/моль. Отсюда $\nu = 22 \text{ г} / 44 \text{ г/моль} = 0,5$ моль. Число молекул CO_2 получим умножением числа молей CO_2 на постоянную Авогадро:

$$N(\text{CO}_2) = \nu \cdot N_A = 0,5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,01 \cdot 10^{23}.$$

Ответ. 0,5 моль; $3,01 \cdot 10^{23}$ молекул.

Задача 1-2. Рассчитайте, каковы массы в граммах: а) одной молекулы озона и б) двух атомов аргона.

Решение. а) $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул O_3 (1 моль) имеют массу 48 г, 1 молекула O_3 имеет массу x г.

$$x = 48 / 6,02 \cdot 10^{23} = 7,97 \cdot 10^{-23} \text{ г};$$

б) $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов аргона (1 моль) имеют массу 40 г, 2 атома Ar имеют массу y г.

$$y = 2 \cdot 40 / 6,02 \cdot 10^{23} = 1,33 \cdot 10^{-22} \text{ г}.$$

Ответ. а) $7,97 \cdot 10^{-23}$ г; б) $1,33 \cdot 10^{-22}$ г.

Задача 1-3. Какой объем при нормальных условиях (н. у.) занимают 1,5 моль метана?

Решение. Одним из следствий закона Авогадро оказывается простая и очень важная формула, применимая при н. у.:

$$\nu = V/22,4, \text{ где } V \text{ — объем, занимаемый газом при н. у.}$$

$$\text{Отсюда } V(\text{CH}_4) = \nu \cdot 22,4 = 1,5 \cdot 22,4 = 33,6 \text{ л}.$$

Ответ. 33,6 л.

Задача 1-4. Рассчитайте среднюю молярную массу воздуха, имеющего следующий состав (в % по объему): 21% O_2 , 78% N_2 , 0,5% Ar и 0,5% CO_2 .

Решение. Поскольку объемы газов пропорциональны их количествам (закон Авогадро), то среднюю молярную массу смеси можно выражать как через объемы, так и через количества веществ:

$$M_{\text{cp}} = (M_1V_1 + M_2V_2 + M_3V_3 + \dots) / (V_1 + V_2 + V_3 + \dots), \quad (1)$$

$$M_{\text{cp}} = (\nu_1M_1 + \nu_2M_2 + \nu_3M_3 + \dots) / (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots). \quad (2)$$

Возьмем 1 моль воздуха, тогда $\nu(\text{O}_2) = 0,21$ моль, $\nu(\text{N}_2) = 0,78$ моль, $\nu(\text{Ar}) = 0,005$ моль и $\nu(\text{CO}_2) = 0,005$ моль. Подставляя эти значения в формулу (2), получаем $M_{\text{cp}}(\text{возд}) = (0,21 \cdot 32 + 0,78 \cdot 28 + 0,005 \cdot 40 + 0,005 \cdot 44) / (0,21 + 0,78 + 0,005 + 0,005) = 28,98 \text{ г/моль} \approx 29 \text{ г/моль}$.

1. Теоретические основы химии

Именно поэтому в многочисленных расчетных задачах, связанных с относительной плотностью газов по воздуху $D_{\text{возд}}$, всегда подразумевается средняя молярная масса воздуха, равная 29 г/моль.

О т в е т. $M_{\text{ср}}(\text{возд}) = 29$ г/моль.

Задача 1-5. Определите формулу химического соединения, если массовые доли (%) составляющих его элементов равны: Н — 1,59%, N — 22,22%, O — 76,19%.

Р е ш е н и е. 1-й способ. Формула соединения в общем виде может быть записана как $\text{H}_x\text{N}_y\text{O}_z$. Для решения задачи необходимо определить значения x , y и z . Для этого следует разделить массовую долю каждого элемента на его относительную атомную массу и найти соотношение между числами атомов Н, N и O в молекуле:

$$x : y : z = 1,59/1 : 22,22/14 : 76,19/16 = 1,59 : 1,59 : 4,76.$$

Наименьшее из чисел (1,59) принимаем за единицу и находим отношение:

$$x : y : z = 1 : 1 : 3.$$

Оно означает, что в молекуле химического соединения на 1 атом водорода приходится 1 атом азота и 3 атома кислорода, следовательно, формула искомого соединения — HNO_3 .

2-й способ. Допустим, что в 1 моль искомого соединения содержится 1 моль атомов водорода, масса которого 1 г. Тогда, зная массовое отношение элементов в соединении, можно рассчитать, сколько граммов азота и кислорода приходится на 1 моль водорода.

Расчет для азота: 1 г водорода составляет 1,59%. Следовательно, на 1% приходится в 1,59 раза меньше граммов водорода, т. е. 1/1,59 г, тогда на 22,22% азота приходится масса больше в 22,22 раза:

$$m(\text{N}) = \frac{1\text{г} \cdot 22,22\%}{1,59\%} = 13,98\text{ г} \approx 14\text{ г (т. е. 1 моль N)}.$$

Расчет для кислорода:

$$m(\text{O}) = \frac{1\text{г} \cdot 76,19\%}{1,59\%} = 47,92\text{ г} \approx 48\text{ г (т. е. 3 моль O)}.$$

Таким образом, на 1 моль кислорода приходится 1 моль азота и 3 моль кислорода, а поскольку число атомов в моле любого элемента одинаково (и равно $6,02 \cdot 10^{23}$ — числу Авогадро), следовательно, формула искомого соединения — HNO_3 .

О т в е т. Формула соединения — HNO_3 .

Задача 1-6. Массовая доля (ω) фосфора в одном из его оксидов равна 43,7%. Плотность паров этого вещества по воздуху равна 9,8. Установите молекулярную формулу оксида.

Глава 1. Предмет химии. Важнейшие понятия и законы химии

Р е ш е н и е. 1-й способ. Действуя так же, как и в предыдущей задаче, можно найти относительные количества элементов и определить простейшую формулу оксида:

$$v(\text{P}) : v(\text{O}) = 43,7/31 : 56,3/16 = 1,4 : 3,5 = 2 : 5.$$

Простейшая формула оксида — P_2O_5 . Молярная масса оксида равна $M(\text{P}_x\text{O}_y) = D_{\text{возд}} \cdot M(\text{возд}) = 9,8 \cdot 29 = 284$ г/моль. Простейшей формуле соответствует молярная масса $2 \cdot 31 + 5 \cdot 16 = 142$ г/моль. Следовательно, истинная формула оксида равна простейшей формуле, умноженной на 2, т. е. P_4O_{10} .

2-й способ. Возьмем 1 моль оксида, масса которого равна $9,8 \cdot 29 = 284$ г, и найдем число молей фосфора и кислорода:

$$m(\text{P}) = m(\text{P}_x\text{O}_y) \cdot \omega(\text{P}) = 284 \cdot 0,437 = 124\text{ г}, v(\text{P}) = 124 / 31 = 4\text{ моль},$$

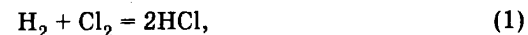
$$m(\text{O}) = m(\text{P}_x\text{O}_y) - m(\text{P}) = 284 - 124 = 160\text{ г}, v(\text{O}) = 160/16 = 10\text{ моль}.$$

В 1 моль оксида фосфора содержится 4 моль фосфора и 10 моль кислорода. Это означает, что формула оксида — P_4O_{10} .

О т в е т. P_4O_{10} .

Задача 1-7. Имеется два сосуда, заполненных смесями газов: а) H_2 и Cl_2 ; б) H_2 и O_2 . Как изменится давление в сосудах при пропускании через эти смеси электрической искры?

Р е ш е н и е. При пропускании искры газы реагируют по уравнениям:



Из уравнения (1) видно, что 1 моль водорода и 1 моль хлора образуют 2 моль хлороводорода. Следовательно, количество вещества (в молях) газа после реакции (1) остается без изменения, объем газовой смеси также не меняется, поэтому и давление в сосуде не изменится.

Количество вещества газа после окончания реакции (2) уменьшается в 1,5 раза, следовательно, уменьшается и давление. В условии задачи намеренно не оговорено, приводится ли смесь к нормальным условиям или нет. Для ответа на поставленный вопрос это несущественно: допустим, что смесь останется при высокой температуре, тогда образовавшаяся вода будет находиться в парообразном состоянии и давление после реакции уменьшится для стехиометрической

смеси в 1,5 раза; если же смесь будет приведена к нормальным условиям, давление еще более уменьшится за счет конденсации воды.

О т в е т. а) Давление не изменится; б) давление уменьшится.

Задача 1-8. Масса 12 л газовой смеси (н. у.), состоящей из аммиака и оксида углерода (IV), равна 18 г. Сколько литров каждого из газов содержит смесь?

Р е ш е н и е. Пусть $V(\text{NH}_3) = x$ л, $V(\text{CO}_2) = y$ л.

Массы газов равны: $m(\text{NH}_3) = x/22,4 \cdot 17$ г, $m(\text{CO}_2) = y/22,4 \cdot 44$ г

(см. задачу 1-3).

Составим систему уравнений:

$$x + y = 12 \text{ (объем смеси),}$$

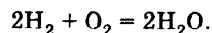
$$x/22,4 \cdot 17 + y/22,4 \cdot 44 = 18 \text{ (масса смеси).}$$

Решая систему, находим: $x = 4,62$ л, $y = 7,38$ л.

О т в е т. 4,62 л NH_3 , 7,38 л CO_2 .

Задача 1-9. Сколько граммов воды образуется при реакции 4 г водорода с 48 г кислорода?

Р е ш е н и е. Запишем уравнение реакции:



В случае, если количества реагирующих веществ не соответствуют отношению стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции, расчет необходимо проводить по тому веществу, которое находится в *недостатке* и первым заканчивается в результате реакции. При определении «избытка-недостатка» необходимо учитывать коэффициенты в уравнении реакции.

Найдем количества исходных веществ по формуле $\nu = m/M_r$:
 $\nu(\text{H}_2) = 4,0/2 = 2,0$ моль, $\nu(\text{O}_2) = 48/32 = 1,5$ моль. Хотя количество водорода больше, чем кислорода, тем не менее водород находится в относительном недостатке, так как для реакции с 1,5 моль кислорода необходимо $1,5 \cdot 2 = 3,0$ моль водорода, а у нас есть всего лишь 2 моль. Таким образом, расчет количества воды в данном случае надо вести по водороду: $\nu(\text{H}_2\text{O}) = \nu(\text{H}_2) = 2,0$ моль, $m(\text{H}_2\text{O}) = 2,0 \cdot 18 = 36$ г.

О т в е т. 36 г H_2O .

Задача 1-10. При взаимодействии 0,91 г некоторого металла с раствором соляной кислоты выделилось 0,314 л водорода. Определите этот металл.

Р е ш е н и е. Для решения удобно воспользоваться законом эквивалентов:

Элементы соединяются друг с другом и замещают один другого в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

Согласно закону эквивалентов можно записать:

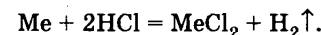
$$\frac{m_{\text{Me}}}{m_{\text{H}}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Me}}}{\mathcal{E}_{\text{H}}},$$

где m_{Me} и m_{H} — масса металла и масса замещенного водорода соответственно; \mathcal{E}_{Me} и \mathcal{E}_{H} — эквиваленты металла и водорода соответственно. Учитывая условия задачи, запишем:

$$\frac{0,91}{0,314 \cdot \frac{2}{22,4}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Me}}}{\mathcal{E}_{\text{H}}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Me}}}{1}, \mathcal{E}_{\text{Me}} = 32,5.$$

Эквивалент элемента \mathcal{E} , валентность элемента V и его атомная масса связаны между собой соотношением: $\mathcal{E} = A/V$. Предположим, что валентность искомого металла равна 1, тогда его атомная масса равна $A = 32,5$. Металла с такой атомной массой не существует. Предполагая последовательно, что валентность металла равна 2, 3 и т. д., находим, что искомым металлом является цинк с атомной массой $A = 65$, который является двухвалентным.

Заметим, что если бы в условии задачи было указано, что металл является двухвалентным в образуемом соединении, то задачу можно решить и другим, более традиционным способом. Для этого нужно записать уравнение реакции между искомым металлом и кислотой:



По условию задачи

$$\nu(\text{Me}) = \frac{0,91}{A(\text{Me})} = \nu(\text{H}_2) = \frac{0,314}{22,4},$$

отсюда $A(\text{Me}) = 65$.

О т в е т. Цинк.

§ 1.2. Задачи и упражнения

1-1. Приведите символы следующих химических элементов: литий, гелий, кремний, хлор, медь, платина, уран, ксенон.

1-2. Назовите следующие химические элементы: He, Br, B, C, N, Zn, S, Fe.

1-3. Какие из перечисленных признаков характеризуют химические реакции: а) изменение агрегатного состояния индивидуально-го вещества; б) выделение газа; в) образование осадка; г) изменение

1. Теоретические основы химии

формы твердого вещества; д) изменение цвета; е) выделение или поглощение теплоты?

1-4. По каким физическим свойствам можно различить: а) воду и бензин; б) сахар и поваренную соль; в) сероводород и углекислый газ?

1-5. Докажите, что тонко измельченный белый порошок (например, тщательно растертый в ступке), состоящий из сахара и мела, представляет собой смесь.

1-6. Из перечисленных индивидуальных веществ и смесей (или материалов) выпишите названия веществ: бензол, бензин, молочная кислота, молоко, железо, чугун, медь, бронза.

1-7. Среди перечисленных явлений укажите те, которые относятся к химическим: а) горение серы; б) плавление льда; в) радиоактивный α -распад атомов урана ${}_{92}^{238}\text{U}$; г) ржавление железа; д) образование инея на деревьях.

1-8. Безводный сульфат меди — белого цвета. При растворении безводного сульфата меди в воде наблюдается разогревание и раствор окрашивается в голубой цвет. Происходит ли при этом физическое или химическое явление? Ответ обоснуйте.

1-9. При добавлении концентрированной серной кислоты к воде происходит сильное разогревание раствора. Обоснуйте, какое явление при этом происходит — химическое или физическое.

1-10. При нагревании кристаллического иода при атмосферном давлении иод не плавится, а сразу переходит в газообразное состояние (сублимируется). Относится ли данное превращение к химическому?

1-11. Имеет ли место химическое превращение при получении кислорода: а) из жидкого воздуха; б) из пероксида водорода; в) из дихромата калия? Ответ обоснуйте.

1-12. Имеет ли место химическое превращение при получении азота: а) из жидкого воздуха; б) из нитрита аммония; в) из дихромата аммония? Ответ обоснуйте.

1-13. В каком случае говорится о физическом явлении и в каком — о химическом: а) при пропускании электрического тока через водный раствор сульфата меди на аноде выделяется кислород; б) при нагревании холодной ключевой воды из нее выделяется кислород? Ответ поясните.

1-14. В каком случае говорится о физическом явлении и в каком — о химическом: а) при приливании серной кислоты в водный раствор соды выделяется углекислый газ; б) при нагревании бокала

Глава 1. Предмет химии. Важнейшие понятия и законы химии

с газированным напитком кока-кола из него выделяется углекислый газ? Ответ поясните.

1-15. Какие признаки, сопутствующие радиоактивному превращению, свидетельствуют о том, что это явление — физико-химическое?

1-16. Рассчитайте молярные массы (в г/моль) для: а) бензола; б) карбоната кальция; в) перманганата калия; г) пентагидрата сульфата меди.

1-17. Рассчитайте массы: а) двух атомов кальция и б) одной молекулы толуола.

1-18. Рассчитайте абсолютные молекулярные массы для: а) H_2SO_4 ; б) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; в) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

1-19. Где содержится больше атомов: в 5 г железа или в 3 л гелия (н. у.)?

1-20. Где содержится больше атомов водорода: в 90 г воды или в 80 г метана?

1-21. Сколько атомов азота содержится: а) в 17 моль аммиака; б) в 17 г аммиака; в) в 17 л аммиака (н. у.)?

1-22. Одинаковое ли число молекул: а) в 0,5 г азота и 0,5 г метана; б) в 0,5 л азота и 0,5 л метана при одинаковых условиях; в) в смесях 1,1 г CO_2 с 2,4 г O_3 и 1,32 г CO_2 с 2,16 г O_3 ?

1-23. Чему равна масса 1 м³ воздуха при н. у.?

1-24. Какой объем занимают 29 кг воздуха при н. у.?

1-25. Сколько молекул кислорода находится в 1 м³ воздуха при н. у.?

1-26. Имеются образцы магния и свинца массой 2 кг каждый. Сколько атомов содержится в каждом образце металла?

1-27. Какой воздух легче: сухой или влажный?

1-28. Установите простейшую формулу химического соединения, зная массовые доли составляющих его элементов: S — 40%, O — 60%.

1-29. Определите простейшую формулу вещества, если известно, что мольная доля в нем Ag = 7,69%, N = 23,08%, H = 46,15%, O = 23,08%.

1-30. Определите простейшую формулу шавелевой кислоты, если известно, что в 20 г этой кислоты содержится 0,444 г водорода, 5,33 г углерода, остальное — кислород.

1-31. При взаимодействии 6,85 г металла с водой выделилось 1,12 л водорода (при н. у.). Определите этот металл, если он в своих соединениях двухвалентен.

1. Теоретические основы химии

1-32. При разложении 21 г карбоната двухвалентного металла выделилось 5,6 л оксида углерода (IV) (при н. у.). Установите формулу соли.

1-33. При сгорании металла массой 3 г образуется его оксид массой 5,67 г. Степень окисления металла в оксиде равна +3. Что это за металл?

1-34. В результате сильного нагревания 11,8 г двухосновной кислоты, образованной шестивалентным элементом, выделилось 10 г ангидрида этой кислоты. Определите формулу кислоты.

*1-35. При сжигании 0,05 моль неизвестного простого вещества образовалось 67,2 л (н. у.) газа, который в 2,75 раза тяжелее метана. Установите формулу сжигаемого вещества.

*1-36. При сжигании 0,02 моль некоторого простого вещества образовалось 3,584 л (н. у.) газа, который в 2 раза тяжелее кислорода. Установите формулу сжигаемого вещества.

*1-37. При сжигании 0,1 моль некоторого простого вещества образовалось 0,1 моль оксида, массовая доля кислорода в котором равна 43,6%. Плотность паров этого вещества по воздуху равна 7,6. Установите молекулярную формулу сжигаемого вещества и образующегося оксида.

*1-38. В некоторой порции кристаллогидрата сульфата меди (II) содержится $1,204 \cdot 10^{23}$ атомов серы и $1,084 \cdot 10^{24}$ атомов кислорода. Установите формулу кристаллогидрата и рассчитайте число атомов водорода в этой порции кристаллогидрата.

1-39. Выведите формулу кристаллогидрата сульфата натрия, если известно, что массовая доля кристаллизационной воды в нем равна 55,9%.

1-40. Выведите формулу кристаллогидрата хлорида кобальта (II) красного цвета, если известно, что при прокаливании 20,2 г кристаллогидрата масса уменьшилась на 7,2 г.

*1-41. Широко известный лекарственный препарат — аспирин (ацетилсалициловая кислота) имеет следующий состав: 4,5% водорода, 35,5% кислорода и 60% углерода. Молярная масса аспирина равна 180 г/моль. Установите формулу аспирина и напишите его возможную структурную формулу, учитывая, что в состав аспирина входит бензольное кольцо.

1-42. Какова масса 1 л (н. у.) смеси оксидов углерода (II) и (IV), если объемная доля первого газа составляет 35%?

1-43. 50 мл смеси оксида углерода (II) и метана были взорваны с 60 мл кислорода. После взрыва и приведения газов к исходным условиям объем их оказался равным 70 мл. Определите содержание оксида углерода (II) в исходной смеси (в % по объему).

Глава 2. Строение атома и периодический закон

1-44. Каких атомов — железа или магния — больше в земной коре и во сколько раз? Массовые доли железа и магния в земной коре равны 5,1% и 2,1% соответственно.

1-45. Каких атомов — азота или меди — больше в земной коре и во сколько раз? Массовые доли азота и меди в земной коре примерно равны между собой и составляют 0,01%.

1-46. Каких атомов — натрия или калия — больше в земной коре и во сколько раз? Массовые доли натрия и калия в земной коре примерно равны между собой и составляют 2,6%.

1-47. Каких атомов — кремния или кислорода — больше в земной коре и во сколько раз? Массовые доли кремния и кислорода в земной коре равны 27,6% и 47,2% соответственно.

*1-48. При действии избытка соляной кислоты на 8,24 г смеси оксида марганца (IV) с неизвестным оксидом ЭО₂, который не реагирует с соляной кислотой, получено 1,344 л газа (н. у.). В ходе другого опыта установлено, что мольное отношение оксида марганца (IV) к неизвестному оксиду равно 3 : 1. Установите формулу неизвестного оксида и вычислите его массовую долю в смеси.

ГЛАВА 2

Строение атома и периодический закон.
Радиоактивные превращения

Многие химические и физические процессы могут быть объяснены с помощью простых *моделей* строения атома, предложенных Резерфордом, Бором и другими учеными. Каждая из таких моделей, чем-то отличаясь, тем не менее предполагает, что каждый атом состоит из трех видов субатомных частиц¹: *протонов*, *нейтронов* и *электронов*. Это далеко не полная картина, но для наших целей этого пока достаточно. Протоны и нейтроны образуют *ядро* атомов. Ядро намного тяжелее электронов. В ядре сосредоточена почти вся масса атома, но ядро занимает лишь ничтожную часть объема. *Электроны* движутся (часто говорят «вращаются») вблизи ядра по определенным законам. Ядро может быть описано всего лишь двумя числами — *порядковым номером* атома в *периодической системе* элементов (его называют *атомным номером* и обозначают символом *Z*) и *массовым числом* (символ *A*).

¹ *Субатомными* называются элементарные частицы, входящие в состав атома.

В соответствии с законом, который получил название *принцип Паули*, для полного описания электрона необходимо использовать четыре *квантовых числа*, позволяющие представить все электроны любого атома в виде *электронной конфигурации*. Таким образом, зная заряд ядра Z , массовое число A и квантовые числа, можно охарактеризовать любой атом периодической системы. Различные виды атомов получили общее название — *нуклиды*. Нуклиды с одинаковыми значениями Z , но различными значениями A и различным числом нейтронов в ядре (обозначают N) называют *изотопами*. Большинство элементов существует в природе как смесь изотопов.

Некоторые изотопы определенных элементов неустойчивы: их ядра распадаются *самопроизвольно*. Такие изотопы называются *радиоактивными*. В процессе распада таких ядер испускаются α - или β -частицы, иногда сопровождающиеся γ -излучением. Такой радиоактивный распад происходит *естественно* и не вызывается какими-либо внешними причинами. Время, за которое распадается половина ядер от первоначального их числа, называется *периодом полураспада*. Впоследствии выяснилось, что радиоактивные превращения бывают не только естественные, но могут быть вызваны искусственно: например, путем «бомбардировки» атомов протонами, нейтронами или α -частицами.

Надо помнить, что в ядерных реакциях (как в случае естественного, так и искусственного превращения элементов) соблюдается закон сохранения массы и заряда, поэтому *сумма масс и сумма зарядов левой части уравнения должна быть равна соответственно сумме масс и зарядов правой части уравнения*.

Знание электронного и ядерного строения атомов позволило провести исключительно полезную систематизацию *химических факторов*, что облегчило понимание и изучение химии. В химических реакциях именно «внешние» части атомов взаимодействуют друг с другом, поэтому электроны для химиков являются наиболее важными частицами.

Так, расположение элементов по рядам и столбцам в периодической системе — прямое следствие электронного строения атомов. Число электронов внешнего слоя определяет номер *группы*. Номер заполняемого внешнего слоя определяет *период*.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 2], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 2], [Третьяков, § 7—9], [Фримантл, т. 1, с. 11—80], [Еремина, 1998, § 2].

§ 2.1. Типовые задачи с решениями

Задача 2-1. Определите число нейтронов в ядре атома натрия



Решение. Из периодической системы элементов находим для натрия $Z = 11$, $A = 23$. Число нейтронов N в ядре атома натрия находим по формуле $N = A - Z = 23 - 11 = 12$.

Ответ. 12 нейтронов.

Задача 2-2. Сколько протонов, нейтронов и электронов содержат следующие атомы: ${}_{35}^{79}\text{Br}$, ${}_{35}^{81}\text{Br}$?

Решение. Число протонов в ядре равно порядковому номеру элемента и одинаково для всех изотопов данного элемента. Число нейтронов равно массовому числу (указываемому слева вверху от номера элемента) за вычетом числа протонов. Разные изотопы одного и того же элемента имеют разные числа нейтронов.

Состав ядер указанных изотопов: ${}_{35}^{79}\text{Br}$: $35 \frac{1}{p} + 44 \frac{1}{n}$; ${}_{35}^{81}\text{Br}$: $35 \frac{1}{p} + 46 \frac{1}{n}$.

Поскольку атом представляет собой электронейтральную частицу, то каждый из изотопов брома содержит по 35 электронов.

Задача 2-3. Рассчитайте среднюю относительную атомную массу элемента хлора, зная, что в природном хлоре содержится 75,77% (по массе) изотопа ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ и 24,23% изотопа ${}_{17}^{37}\text{Cl}$.

Решение. Среднюю относительную атомную массу хлора $A_r(\text{Cl})$ составит масса одного моля смеси природных изотопов. Предположим, что на долю ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ приходится x молей, на долю ${}_{17}^{37}\text{Cl}$ — y молей. Тогда

$$\begin{aligned} x + y &= 1, \\ \frac{35x}{35x + 37y} &= 0,7577. \end{aligned}$$

Отсюда $x = 0,77$ моль, $y = 0,23$ моль и

$$A_r({}_{17}\text{Cl}) = 0,77 \cdot 35 + 0,23 \cdot 37 = 35,46 \approx 35,5.$$

Обратите внимание на тот факт, что хлор — единственный в периодической таблице элемент, атомная масса которого никогда не округляется до целого числа.

Ответ. $A_r({}_{17}\text{Cl}) = 35,5$.

1. Теоретические основы химии

Задача 2-4. Какова должна быть скорость движения электрона ($m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг), чтобы соответствующая ей длина волны де Бройля составила $1,03 \cdot 10^{-9}$ м = 1,03 нм (1 нанометр = 10^{-9} м)?

Решение. Луи де Бройль пришел к выводу, что двойственная природа характерна не только для фотонов и что каждая микро-частица, имеющая массу покоя (электрон, протон, нейтрон, α -частица и т. д.), обладает также и *волновыми свойствами*. Длина волны λ , возникающая при движении материальной частицы, зависит от ее массы покоя m , скорости v и определяется уравнением

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (1)$$

где h — постоянная Планка, равная $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с.

Волны, возникающие при движении частиц, получили название *волн де Бройля*.

Скорость движения электрона рассчитывается по уравнению (1):

$$v = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{1,03 \cdot 10^{-9} \cdot 9,1 \cdot 10^{-31}} = 7,07 \cdot 10^7 \text{ м/с.}$$

Уравнение де Бройля применимо и к частицам с большими массами. Но волны, связанные с макроскопическими телами, *практически невозможно наблюдать*, так как их длины гораздо меньше расстояний между штрихами любой дифракционной решетки. Это объясняет, почему уравнение де Бройля так важно для самых легких микро-частиц.

Ответ. $7,07 \cdot 10^7$ м/с.

Задача 2-5. Опишите электронные конфигурации элементов с порядковыми номерами 25 и 75.

Решение. В подавляющем большинстве атомов и ионов энергия орбиталей увеличивается в ряду: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$. Для запоминания этого довольно сложного ряда существует удобный метод, суть которого ясна из следующей таблицы:

			1s
			2s
		2p	3s
		3p	4s
	3d	4p	5s
	4d	5p	6s
4f	5d	6p	7s
5f	6d	7p	8s

Таблица читается по строчкам сверху вниз, каждая строчка читается слева направо.

Глава 2. Строение атома и периодический закон

Очень важным оказывается значение разницы в энергии орбиталей. Общее правило здесь таково: *чем больше главное квантовое число, тем меньше разница в энергии соседних орбиталей*. Примерная энергетическая схема изображена на рис. 2.1. Из рисунка видно, что разница в энергии между $2s$ - и $1s$ -орбиталями в несколько раз больше разницы между $3s$ - и $2s$ -орбиталями, а последняя, в свою очередь, в несколько раз больше разницы между $4s$ - и $3s$ -орбиталями.

При заполнении орбиталей электронами используются три правила:

Правило 1. Принцип наименьшей энергии — для получения электронной конфигурации основного состояния атома или иона необходимо заполнять электронами свободные орбитали с наименьшей энергией.

Правило 2. Принцип запрета Паули. Согласно этому принципу на любой орбитали могут находиться не более двух электронов. Таким образом, на s -оболочке (1 орбиталь) могут находиться 2 электрона, на p -оболочке (3 орбитали) — 6 электронов, на d -оболочке (5 орбиталей) — 10 электронов, на f -оболочке (7 орбиталей) — 14 электронов.

Правило 3. Правило Хунда — в основном состоянии (т. е. в состоянии с наименьшей энергией) атом (или ион) имеет максимально возможное число неспаренных электронов в пределах одной орбитали.

Применив эти правила к элементу с порядковым номером 25 (25 электронов), получим электронную конфигурацию: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$, в которой все $3d$ -электроны — неспаренные (рис. 2.1).

По этим же правилам конфигурация 75-го элемента: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^5$.

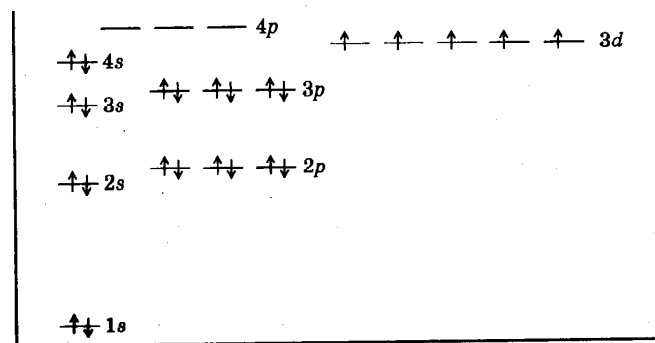


Рис. 2.1. Энергетическая диаграмма распределения электронов по орбиталям для 25-го элемента (${}_{25}\text{Mn}$)

1. Теоретические основы химии

Задача 2-6. Какова электронная конфигурация атома азота в основном состоянии? Сколько электронных пар имеется в атоме азота и какие орбитали они занимают? Сколько в атоме неспаренных электронов и какие орбитали они занимают?

Решение. Электронная конфигурация атома имеет структуру $1s^2 2s^2 2p^3$. Изображая эту конфигурацию при помощи квантовых ячеек

${}^7\text{N}$	↓↑	↓↑	↑	↑	↑
	1s	2s	2p		

видим, что в атоме азота содержатся две электронные пары (занимают 1s- и 2s-орбитали). В соответствии с правилом Гунда неспаренных электрона три, они занимают $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали соответственно.

Задача 2-7. Какой инертный газ и ионы каких элементов имеют одинаковую электронную конфигурацию с частицей, возникающей в результате удаления из атома магния всех валентных электронов?

Решение. Электронная оболочка атома магния имеет структуру $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. При удалении двух валентных электронов образуется ион Mg^{2+} с конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6$. Такую же электронную конфигурацию имеют атом Ne и ионы O^{2-} , F^- , Na^+ , Al^{3+} и др.

Задача 2-8. Напишите электронную конфигурацию атома калия в первом возбужденном состоянии.

Решение. Электронная конфигурация атома калия в основном состоянии — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Первое возбужденное состояние получается при переходе одного электрона с высшей занятой орбитали (4s) на низшую свободную орбиталь (3d). Электронная конфигурация атома калия в первом возбужденном состоянии — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$ (см. таблицу энергий орбиталей в задаче 2-5).

Задача 2-9. Запишите значения магнитного квантового числа m_l и спина для каждого из десяти электронов, расположенных на третьем энергетическом уровне ($n = 3$) и занимающих все десять квантовых ячеек 3d-орбиталей ($l = 2$).

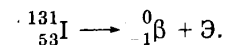
Решение. Руководствуясь принципом Паули (см. выше задачу 2-5), решение удобно представить в табличном виде:

Число электронов	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m_l	-2	-1	0	1	2					
s	-1/2	1/2	-1/2	1/2	-1/2	1/2	-1/2	1/2	-1/2	1/2

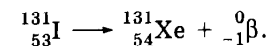
Глава 2. Строение атома и периодический закон

Задача 2-10. а) Изотоп какого элемента образуется при испускании изотопом ${}^{131}_{53}\text{I}$ β -частицы? б) Изотоп какого элемента образуется при испускании изотопом ${}^{222}_{86}\text{Rn}$ α -частицы? Напишите уравнения ядерных превращений для а) и б).

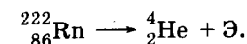
Решение. а) Составим схему ядерной реакции:



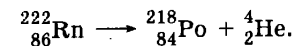
Поскольку сумма верхних и нижних символов у элементов в обеих частях уравнения должна быть постоянной, то находим, что искомым элементом должен обладать порядковым номером 54 (следовательно, это ксенон) с массовым числом 131. Следовательно:



б) Составим схему ядерной реакции, учитывая, что α -частицы представляют собой положительные двухзарядные ионы гелия (обозначаются символом ${}^4_2\text{He}$):



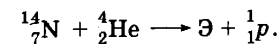
Рассуждая аналогично (или используя правило Содди—Фаянса), записываем окончательно:



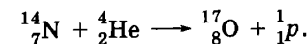
Таким образом, в результате такого радиоактивного превращения образуется изотоп полония.

Задача 2-11. В 1919 г. Э. Резерфорд впервые осуществил искусственную ядерную реакцию, бомбардируя атомы азота ${}^{14}_7\text{N}$ α -частицами высокой энергии. В результате ядерной реакции образовывались изотопы нового элемента и протоны. Напишите схему происходящего ядерного превращения.

Решение. Составим схему искусственной ядерной реакции:



Рассуждая аналогично тому, как это сделано в предыдущей задаче, находим, что образовался изотоп кислорода:



1. Теоретические основы химии

Задача 2-12. Для определения возраста предметов органического происхождения часто используется метод геохронологии. Для этого измеряют активность β -излучения (число распадов в минуту) в расчете на 1 г содержащегося в предмете углерода. Период полураспада изотопа $^{14}_6\text{C}$ равен 5730 лет. Известно, что живая ткань (например, древесина) содержит изотоп углерода $^{14}_6\text{C}$, распадающийся со скоростью 15,3 атома в минуту в расчете на 1 г углерода. Установлено, что древесина деревьев, засыпанных пеплом при извержении вулкана Ключевская Сопка на Камчатке, дает 8,9 распадов атомов углерода-14 в минуту в расчете на 1 г углерода. Когда произошло извержение вулкана?

Решение. Задача может быть решена при использовании так называемой *постоянной распада*, которая характеризует неустойчивость ядер радиоактивного изотопа. Постоянная распада рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{1}{\tau_{1/2}} \ln \frac{c_1}{c_2}, \quad (1)$$

где c_1 — начальная активность изотопа; c_2 — активность изотопа по истечении времени $\tau_{1/2}$; $\tau_{1/2}$ — период полураспада изотопа.

$$k = \frac{1}{5730} \ln 2 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ лет}^{-1}.$$

По условию задачи интенсивность изотопа $^{14}_6\text{C}$ уменьшилась в $15,3/8,9 = 1,72$ раза, т. е. $c_1 = 1,72c_2$. В уравнение (1) подставим значение активности изотопа, полученное значение константы и определим время извержения вулкана:

$$t = \frac{\ln 1,72}{1,2 \cdot 10^{-4}} = 4,52 \cdot 10^3 = 4520 \text{ лет.}$$

Задача 2-13. Дайте определение понятиям *энергия связи ядра* и *дефект массы*. Каким образом можно рассчитать эту энергию через дефект массы? Рассчитайте энергию связи, приходящуюся на один нуклон в ядре атома гелия.

Решение. В настоящее время хорошо известно, что экспериментальные значения изотопных масс оказываются меньше значений, вычисленных как сумма масс всех входящих в ядро элементар-

Глава 2. Строение атома и периодический закон

ных частиц. Разность между вычисленным и экспериментальным значением атомной массы называют *дефектом массы* — разность эта соответствует энергии, необходимой для преодоления сил отталкивания между частицами с одинаковым зарядом в атомном ядре и связывания их в единое целое. По этой причине такая энергия называется *энергией связи*.

Энергию связи ядра можно рассчитать через дефект массы при помощи уравнения Эйнштейна

$$E = mc^2. \quad (1)$$

Так как значение c^2 очень велико, то даже небольшое уменьшение массы эквивалентно выделению очень большого количества энергии. Это и является причиной того, что ядро связано столь прочно, а ядерные реакции оказались «*неисчерпаемым*» источником энергии. Обычно энергию связи выражают в *мегаэлектронвольтах* на одну ядерную частицу (нуклон) ($1\text{МэВ} = 1,602 \cdot 10^{-13}$ Дж).

Рассчитаем энергию связи, приходящуюся на один нуклон в ядре гелия ^4_2He . Изотоп гелия содержит 2 протона, 2 электрона и 2 нейтрона. Атомная масса гелия $A_r(^4_2\text{He}) = 4,0026$, атомная масса водорода $A_r(^1_1\text{H}) = 1,007825$, масса нейтрона $m(^1_0n) = 1,00866$ а. е. м., 1 а. е. м. = $1,66057 \cdot 10^{-27}$ кг.

Значения масс атомов ^4_2He и ^1_1H приведены с учетом массы электронов.

Масса 2 протонов + масса 2 электронов = $2A_r(^1_1\text{H}) = 2 \cdot 1,0078 = 2,01565$ а. е. м.

Масса 2 нейтронов = $2 \cdot 1,00866 = 2,01732$ а. е. м.

Полная масса частиц (*рассчитанная*) = $2,01565 + 2,01732 = 4,03297$ а. е. м.

Экспериментальное значение атомной массы $^4_2\text{He} = 4,0026$ а. е. м.

Дефект массы = $4,03297 - 4,0026 = 0,03037$ а. е. м.

Из уравнения Эйнштейна (1) следует, что

$E = 0,03037 \cdot (2,9979 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1})^2 \cdot 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 4,53 \cdot 10^{-12} \text{ Дж}$, следовательно, энергия связи в пересчете на один нуклон $E_{\text{связи}} = 4,53 \cdot 10^{-12}/4 = 1,1325 \cdot 10^{-12} \text{ Дж} \cdot \text{нуклон}^{-1} = 1,1325 \cdot 10^{-12}/1,602 \cdot 10^{-13} = 7,07 \text{ МэВ}$.

1. Теоретические основы химии

Подобные расчеты можно выполнить и для других ядер. Чем больше энергия связи на один нуклон, тем больше устойчивость ядра. На рисунке 2.2 показана зависимость энергии связи, отнесенной к нуклону, от массового числа ядра A .

Обращает на себя внимание тот факт, что элементы первого длинного периода периодической системы, расположенные между цинком и хромом, находятся *вблизи максимума кривой* — это наиболее устойчивые элементы. Массовые числа этих элементов близки к 60: ${}^{56}_{26}\text{Fe}$, ${}^{59}_{27}\text{Co}$, ${}^{59}_{28}\text{Ni}$, ${}^{64}_{29}\text{Cu}$. Элементы с более тяжелыми ядрами должны быть способны к *делению* с образованием более легких и более устойчивых ядер и с *выделением энергии*. При $Z > 84$ уже не существует стабильных ядер. Элементы, ядра которых легче 60, способны к *слиянию* (если удастся преодолеть силы отталкивания между ядрами) с образованием более тяжелых ядер и с *выделением энергии*. На практике, однако, оказывается возможным увеличивать массовые числа *только наиболее легких элементов*, таких, как водород. Гелий обладает аномально высокой устойчивостью — энергия связи нуклонов в ядре не укладывается на кривую, изображенную на рис. 2.2. Процессы расщепления ядер принято называть *ядерным делением*, процессы образования более тяжелых ядер — *ядерным синтезом*.

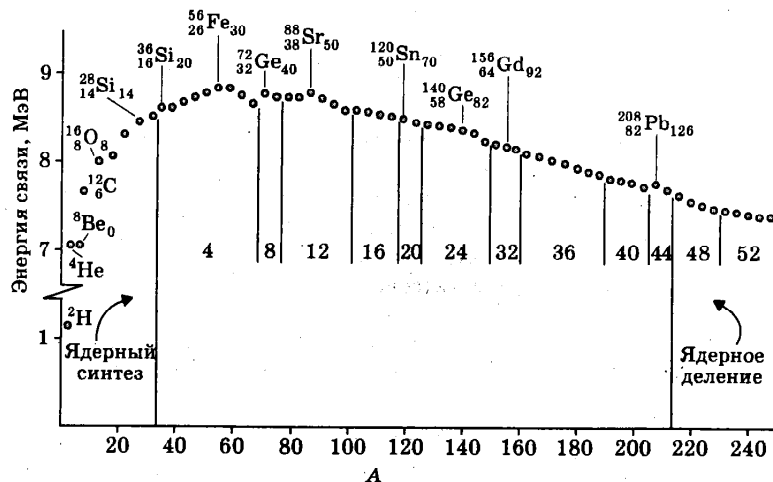


Рис. 2.2. Энергия связи в расчете на один нуклон в устойчивых четно-четных ядрах со значениями массового числа A , кратными 4

Глава 2. Строение атома и периодический закон

§ 2.2. Задачи и упражнения

2-1. Перечислите опытные факты, накопленные к концу XIX — началу XX столетия, которые указывали на сложное строение атома.

2-2. Что представляют собой α - и β -частицы, возникающие при радиоактивном распаде?

2-3. Перечислите в хронологической последовательности предлагавшиеся учеными модели строения атома, начиная с модели Томсона. Очень коротко сформулируйте суть каждой из моделей.

2-4. Назовите хотя бы одно экспериментальное подтверждение волновой природы электрона. Кто из ученых впервые высказал идею о двойственной природе электрона?

*2-5. Рассчитайте длину волны де Бройля, которая соответствует электрону с массой $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг, движущемуся со скоростью $6,5 \cdot 10^6$ м/с.

*2-6. Рассчитайте скорость, с которой должна двигаться α -частица с массой $6,64 \cdot 10^{-27}$ кг, если ей отвечает длина волны де Бройля $\lambda = 1,42 \cdot 10^{-3}$ нм ($1\text{ нм} = 10^{-9}$ м).

2-7. Состояние каждого электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами — назовите и укажите физический смысл каждого из них.

2-8. Известны четыре стабильных изотопа бария с массовыми числами 135, 136, 137 и 138. Сколько протонов и нейтронов в ядрах каждого из изотопов?

2-9. Назовите изотопы элемента, массовые числа которых отличаются в полтора и более раза.

2-10. Каков атомный номер и примерная атомная масса элемента, ядро которого состоит из 81 протона и 122 нейтронов? Напишите полное обозначение этого нуклида с указанием химического символа, атомного номера и массового числа.

2-11. Вычислите среднюю относительную атомную массу элемента кремния, зная, что он обнаруживается в природных соединениях с таким изотопным содержанием: 92,28% (по массе) ${}^{28}_{14}\text{Si}$, 4,67% ${}^{29}_{14}\text{Si}$ и 3,05% ${}^{30}_{14}\text{Si}$.

2-12. Природный таллий представляет собой смесь изотопов ${}^{203}_{81}\text{Tl}$ и ${}^{205}_{81}\text{Tl}$. На основании относительной атомной массы природного таллия, равной 204,38, рассчитайте изотопный состав таллия.

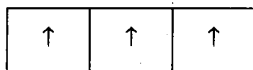
1. Теоретические основы химии

2-13. Вычислите среднюю относительную атомную массу элемента меди, зная, что в природной меди содержится 71,87% (по массе) изотопа $^{63}_{29}\text{Cu}$ и 28,13% $^{65}_{29}\text{Cu}$.

2-14. Обоснуйте, почему аргон с относительной атомной массой 39,9 располагается в периодической системе перед калием, атомная масса которого меньше $A_r(\text{K}) = 39,1$ (элементы расположил в таблице правильно еще Д. И. Менделеев!).

2-15. Запишите значения всех квантовых чисел для двух электронов, которые находятся на 4s-орбитали.

2-16. Напишите наборы всех четырех квантовых чисел для каждого из электронов, которые находятся на 3p-орбиталях:



2-17. На каком энергетическом уровне и на какой орбитали может находиться электрон, для которого $n = 3$ и $l = 1$? Какую форму имеет искомая орбиталь (другими словами — какова форма электронного облака, занимающего искомую орбиталь)?

2-18. Напишите электронные конфигурации в основном состоянии следующих элементов: C, Al, Fe, La.

2-19. Почему в группы лантаноидов и актиноидов входит по 14 элементов?

2-20. Запишите электронные конфигурации в основном состоянии атомов хрома и меди. Почему в учебниках можно встретить рассуждения об «аномалиях» в распределении электронов для этих атомов?

2-21. Какова электронная конфигурация атома кремния в основном состоянии? Сколько электронных пар имеется в атоме кремния, какие орбитали они занимают? Сколько в нем неспаренных электронов, какие орбитали они занимают?

2-22. Напишите электронную конфигурацию атома кремния в первом возбужденном состоянии. Сколько электронных пар имеется в таком атоме кремния, какие орбитали они занимают? Сколько в нем неспаренных электронов, какие орбитали занимают такие электроны?

*2-23. Сколько электронов и протонов содержат следующие частицы: а) нитрат-ион NO_3^- ; б) катион Fe^{2+} ; в) молекула NH_3 ?

Глава 2. Строение атома и периодический закон

*2-24. Сколько электронов и нейтронов содержат следующие частицы: а) перманганат-ион MnO_4^- ; б) катион NH_4^+ ; в) молекула SO_2 ?

2-25. Какой инертный газ и ионы каких элементов имеют одинаковую электронную конфигурацию с частицей, возникающей в результате удаления из атома фосфора всех валентных электронов?

2-26. Электронная конфигурация атома гелия совпадает с электронными конфигурациями нескольких ионов. Приведите три таких иона. Ответ мотивируйте.

2-27. Напишите уравнение реакции образования соединения, в состав которого входят только ионы с конфигурацией внешних электронов $2s^2 2p^6$.

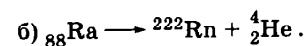
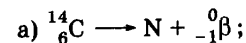
2-28. Могут ли электроны иона Ca^{2+} находиться на следующих орбиталях: а) 3s; б) 2d; в) 4p? Ответ мотивируйте.

2-29. Могут ли электроны иона Mg^{2+} находиться на следующих орбиталях: а) 2s; б) 3f; в) 4d? Ответ мотивируйте.

2-30. Изотоп стронция ^{90}Sr испускает β -частицы. Изотоп какого элемента образуется в результате этого процесса? В свою очередь, образовавшийся изотоп также испускает β -лучи. К образованию какого элемента приводит последний процесс?

2-31. Радиоактивный изотоп висмута $^{210}_{83}\text{Bi}$ испускает β -частицы. Образующийся при этом изотоп нового элемента испускает α -частицы. Напишите уравнения радиоактивных превращений.

2-32. Вставьте пропущенные номера и нуклонные числа:



*2-33. Первым из трансурановых элементов был получен изотоп нептуния $^{239}_{93}\text{Np}$. Этот изотоп удалось получить в 1940 г. Э. М. Макмиллану и П. Х. Абелсону следующим образом. Сначала бомбардировкой урана-238 атомами дейтерия высокой энергии им удалось получить изотоп урана-239, который, самопроизвольно испуская β -частицы, давал изотоп нептуния-239. Напишите уравнения происшедших ядерных реакций.

2-34. Период полураспада свинца с массовым числом 210 равен 19,7 года. Спустя какое время после получения образца этого изотопа в нем останется $1/10$ его исходной массы?

2-35. Период полураспада радия ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ равен 1590 лет. Чему равно значение константы скорости распада (постоянной распада)? Какая часть радия распадается за один год?

2-36. Приведите примеры использования изотопов для выяснения механизма органической реакции или решения медицинских проблем.

2-37. Изотоп ${}^{83}\text{Rb}$ имеет период полураспада 86,2 дня. 4 г этого изотопа прореагировали со взрывом с избытком воды. Каков период полураспада рубидия в образовавшемся соединении? Ответ обоснуйте.

*2-38. В результате археологических раскопок стойбищ самых древних поселений были найдены многочисленные образцы органических материалов, древесного угля и других углеродсодержащих веществ. Для определения «возраста» этих предметов был использован метод геохронологии (см. задачу 2-12 раздела § 2.1). Было установлено, что обнаруженные предметы дают 4,4 распада атомов углерода-14 в минуту в расчете на 1 г углерода. Определите возраст древних поселений (необходимые данные см. в задаче 2-12).

*2-39. Рассчитайте дефект массы изотопа бериллия ${}^9_4\text{Be}$ и энергию связи, приходящуюся на один нуклон в ядре бериллия.

*2-40. Энергия связи, приходящаяся на один нуклон в ядре изотопа хлора ${}^{35}_{17}\text{Cl}$, равна 8,5 МэВ · нуклон⁻¹. Рассчитайте дефект массы изотопа хлора-35.

2-41. Приведите примеры изотопов, способных участвовать в реакциях ядерного деления или ядерного синтеза (см. рис. 2.2).

2-42. Перечислите наиболее важные металлические свойства. В какой части периодической системы располагаются элементы с металлическими свойствами? Какие из перечисленных ниже элементов являются металлами, металлоидами или неметаллами: калий, мышьяк, алюминий, ксенон, бром, кремний, фосфор.

2-43. В статье «Химия», опубликованной в девятом издании Британской энциклопедии (вышедшем в 1878 г.), Армстронг пишет, что Менделеев недавно предложил приписать урану атомный вес 240 вместо старого значения 120, которое было установлено для урана Берцелиусом; автор статьи отдает предпочтение величине 180. Менделеев был прав. Точная формула урановой смолки — уранита, важной руды урана, — имеет вид U_3O_8 . Какую формулу принимали для урановой смолки а) Берцелиус и б) Армстронг?

ГЛАВА 3

Химическая связь,
строение и свойства молекул

Хорошо известно, что атомы лишь немногих элементов в обычных условиях находятся в состоянии одноатомного газа — это *инертные* (более точное название *благородные*¹) газы. Свободные атомы остальных элементов могут взаимодействовать между собой или с атомами других элементов, образуя более сложные частицы, которые подразделяют обычно на три типа: *молекулы*, *молекулярные ионы* и *свободные радикалы*. Существование таких частиц оканчивается следствием образования между атомами *химических связей*.

В. Коссель и Г. Льюис, основываясь на том, что внешняя электронная оболочка благородных газов, за исключением гелия, состоит из восьми электронов, обосновали химическую стабильность благородных газов именно такой электронной конфигурацией их внешнего электронного слоя. Они предположили, что атомы других элементов стремятся приобрести восьмиэлектронную конфигурацию внешнего электронного слоя, теряя или принимая электроны при образовании соединений в процессе химической реакции (*правило октета*). Атомы немногих легких элементов способны образовывать соединения, приобретаая конфигурацию атома гелия с двумя электронами во внешнем слое.

Образование устойчивой электронной конфигурации может происходить многими способами и приводить к молекулам различного строения, поэтому различают несколько *типов химической связи*. Таковы *ионная*, *ковалентная* (*полярная* и *неполярная*), *металлическая*, *водородная* и *ван-дер-ваальсова* связи.

Химические связи характеризуются прежде всего способностью «разрываться» и возникать при протекании химической реакции. Определяющими факторами при этом оказываются две очень важные физические величины — *межатомное* (точнее — *межъядерное*) *расстояние* и *энергия взаимодействия* (или противоположная этой величине по знаку — *энергия диссоциации связи*) атомов. Обе эти величины используются в квантово-механическом методе *молекулярных орбиталей*, суть которого заключается в следующем. При

¹ Современное название не случайно. Оказалось, что гелий, неон и аргон не способны образовывать обычных химических соединений.

образовании молекулы из атомов входящие в их состав электроны становятся общими для молекулы в целом. Образовавшиеся таким путем молекулярные орбитали (МО) представляют собой результат сложения или вычитания атомных орбиталей (АО), поэтому и сам метод МО часто называют методом линейной комбинации атомных орбиталей. При определении последовательности заполнения электронами МО соблюдаются правила, уже рассмотренные при ознакомлении с порядком заполнения электронами энергетических уровней атомов, а именно принцип Паули и правило Гунда (см. гл. 2). Различают *связывающие* и *разрыхляющие* МО. Например, при сложении атомных $1s$ -орбиталей образуется двухцентровая МО, которую называют связывающей и обозначают символом $\sigma^{ca}1s$. Энергия электрона связывающей МО меньше по сравнению с исходной АО, что способствует образованию химической связи. Наоборот, разрыхляющая МО $\sigma^{ra}1s$ оказывается результатом вычитания атомных $1s$ -орбиталей. Энергия электрона на разрыхляющей МО больше по сравнению с исходными АО, поэтому она энергетически менее выгодна.

Для образования связи между атомами необходимо, чтобы число электронов на связывающих орбиталях было больше, чем на разрыхляющих. В случае молекулярного иона H_2^+ химическая связь образуется даже одним электроном, находящимся на связывающей МО. Метод МО позволяет определить так называемый порядок, или *кратность связи* как полуразность числа электронов на связывающих и разрыхляющих МО. При равном числе электронов на связывающих и разрыхляющих МО кратность связи равна нулю, т. е. химическая связь не образуется. С увеличением кратности связи ее прочность увеличивается.

Для атомов, входящих в состав молекул, молекулярных ионов или радикалов характерно образование *вполне определенного* числа химических связей. Это число называется *валентностью*, оно играет исключительную роль в химии. Современные представления о природе химической связи основаны на *электронной (спиновой) теории* валентности, в соответствии с которой валентность атома определяется числом его *неспаренных* электронов, которые называют *валентными*. Так как число неспаренных электронов у атома всегда ограничено (см. предыдущую главу), то *валентность выражается* всегда *небольшими целыми числами*.

Наряду с валентностью широко используется *формальная величина* — *степень окисления* атома в молекуле (формальная потому, что очень часто эта величина не имеет ясного физического смысла).

Огромное число химических соединений (например, практически все органические молекулы) образованы ковалентными связями, которые являются *направленными*. Благодаря этому молекулы с ковалентной связью имеют вполне определенное геометрическое (*пространственное*) строение. «Геометрию» (структуру) молекул в первую очередь определяют электронные конфигурации атомов, образующих молекулу; для объяснения структуры многих молекул оказывается очень важным понятие *гибридизации атомных орбиталей* (sp^3 , sp^2 , sp и др.). Структура молекул, в свою очередь, определяет *полярность молекулы* (не путать с полярностью отдельной химической связи!), количественно выражаемую *дипольным моментом*. Для оценки полярности связи очень полезным оказалось понятие *электроотрицательности* (ЭО) атомов. Л. Полинг определил ЭО как способность атомов в молекуле притягивать электроны.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 3], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 3], [Третьяков, § 10—14], [Фримантл, т. 1, гл. 2], [Бабков, 1998, гл. 5], [Еремина, 1998, § 3].

§ 3.1. Типовые задачи с решениями

Задача 3-1. Чем определяется различие в энергиях разрыва связей в молекуле H_2 и в молекулярном ионе H_2^+ , которые составляют соответственно 436 и 258 кДж/моль?

Решение. Ковалентная связь в молекуле H_2 образуется *двумя* электронами с антипараллельными спинами (т. е. *двухцентровая* связь — см. выше), расположенными на *связывающей* молекулярной орбитали $\sigma^{ca}1s$. Для разрыва связи в ионе H_2^+ , образуемом *одним* $1s$ -электроном на такой же связывающей МО (*одноцентровая* связь), естественно, требуется меньшее количество энергии. Следовательно, кратность связи (K) в молекуле H_2 должна быть выше, чем в ионе

H_2^+ , что и подтверждается простым расчетом: $K(H_2) = \frac{2-0}{2} = 1$,

$K(H_2^+) = \frac{1-0}{2} = 0,5$.

Задача 3-2. Дайте определение валентности и степени окисления. Приведите структурные формулы: 1) 3-аминобензойной кислоты, 2) гидроксохлорида кальция и 3) оксида фтора. Укажите валентности и степени окисления всех элементов.

1. Теоретические основы химии

Решение. Валентность и степень окисления — суть разные понятия, характеризующие способность элементов образовывать химические соединения.

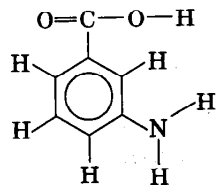
Валентность — это число связей атома данного элемента с атомами других элементов в данном химическом соединении. Валентность всегда имеет положительное целочисленное значение.

Степень окисления — это формальный заряд, которым обладает атом в данном химическом соединении при условии, что все связи имеют ионный характер. Именно последнее требование обуславливает формальность этого понятия. Степень окисления может быть как положительной, так и отрицательной величиной, как дробной, так и целочисленной.

Структурные формулы показывают последовательность соединения атомов в молекуле с соблюдением валентности элементов.

1) 3-Аминобензойная кислота.

Все связи в молекуле 3-аминобензойной кислоты — ковалентные полярные, кроме связей C—C в бензольном кольце, которые являются ковалентными неполярными:



Валентности элементов равны: C — IV, O — II, H — I, N — III.

Для определения степеней окисления используем следующие правила: 1) сумма степеней окисления атомов в молекуле равна 0; 2) степень окисления H равна +1 в соединениях с неметаллами; 3) степень окисления O равна -2, кроме соединений со фтором и перекисных соединений; 4) степень окисления F равна -1; 5) степень окисления металла равна заряду иона металла. Руководствуясь этими правилами, находим степени окисления: H⁺¹, O⁻², N⁻³. Степени окисления атомов углерода различны. Атомы C в бензольном кольце при связях C—H имеют степень окисления -1 (так как углерод — более электроотрицательный элемент, чем водород), атом C при связи C—N имеет степень окисления +1 (азот более электроотрицателен, чем углерод), у атома C при связи C—C — степень окисления 0 (связь между одинаковыми атомами). Наконец, атом C в группе —COOH связан тремя связями с более электроотрицательными атомами O и имеет степень окисления +3.

Глава 3. Химическая связь, строение и свойства молекул

2) Гидроксохлорид кальция Cl—Ca—O—H

Элемент	Степень окисления	Валентность
Cl	-1	I
Ca	+2	II
O	-2	II
H	+1	I

3) Оксид фтора F—O—F

Элемент	Степень окисления	Валентность
F	-1	I
O	+2	II

Задача 3-3. Опишите пространственное строение молекулы четыреххлористого углерода. Как распределены валентные электроны в молекуле CCl₄? Каково значение валентного угла Cl—C—Cl в этой молекуле? Какой тип гибридизации атомных орбиталей реализуется у атома углерода?

Решение. Распределение электронов в молекуле CCl₄ можно представить с помощью электронной формулы (рис. 3.1). Вокруг центрального атома углерода расположены четыре группы электронов — четыре электронные пары, образующие ковалентные связи. Поскольку одноименные заряды отталкиваются, эти группы электронов располагаются так, чтобы быть на максимально возможном удалении друг от друга.

Такое расположение электронных пар достигается в том случае, если угол между связями Cl—C—Cl равен 109°28'; понятно, что при этом молекула CCl₄ не может быть плоской и иметь форму знака «+»; при таком расположении атомов углерода между связями был

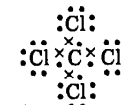


Рис. 3.1. Электронная формула, показывающая связи в молекуле CCl₄

бы равен лишь 90° . Угол, равный $109^\circ 28'$, получается только при условии, что молекула CCl_4 имеет тетраэдрическую форму с атомами Cl, расположенными в вершинах фигуры, и атомом углерода — в ее центре (рис. 3.2).

Химики разработали метод изображения трехмерных структур в плоскости, на листе бумаги — этот метод использован на рисунке 3.2. Связи, лежащие в плоскости листа, изображают обычным образом, сплошными линиями. Связи, направленные от нас, за плоскость листа бумаги, изображаются пунктирными линиями. Связи, направленные от листа бумаги к вам, изображаются клинообразными линиями.



Рис. 3.2. Молекула CCl_4 имеет тетраэдрическую форму

Любой атом углерода, имеющий четыре одинарные связи, имеет тетраэдрическое расположение связей, и, следовательно, валентный угол $\text{X}-\text{C}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ и т. д.) в соответствующих молекулах всегда равен $109^\circ 28'$. Так, например, на рисунке 3.3 изображена молекула этана, в которой оба атома C имеют тетраэдрическое расположение связей. Теоретическое обоснование структуры подобных молекул впервые было предложено Л. Полингом на базе гибридизации атомных орбиталей — в данном случае в атоме углерода реализуется sp^3 -гибридизация (см. также следующую задачу).

Задача 3.4. Обоснуйте пространственную структуру следующих молекул: AlCl_3 , BeF_2 , PH_3 .

Решение. Хлорид алюминия AlCl_3 . Пространственная структура этой молекулы определяется тем, что при образовании связей $\text{Al}-\text{Cl}$ происходит гибридизация одной s - и двух p -орбиталей атома Al (sp^2 -гибридизация), при этом образуются три одинаковые sp^2 -гибридные орбитали, расположенные под углом 120° друг к другу. Таким образом, AlCl_3 — плоская молекула с углом 120° между связями.

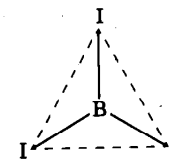
Фторид бериллия BeF_2 . При образовании молекул типа ZnX_2 , BeX_2 (X — галоген или водород) происходит sp -гибридизация орбиталей центрального атома и возникают химические связи, направленные под углом 180° друг к другу. Молекулы данного типа линейны.

Фосфин PH_3 . При образовании связей $\text{P}-\text{H}$ происходит гибридизация одной s - и трех p -орбиталей атома фосфора; три sp^3 -гибридные орбитали участвуют в образовании трех связей $\text{P}-\text{H}$, а четвертая орбиталь занята неподеленной электронной парой. Молекула имеет форму треугольной пирамиды с атомом фосфора в вершине. Значение угла между связями $\text{P}-\text{H}$ существенно отличается от характерного для sp^3 -гибридизации значения $109^\circ 28'$ — она равна 94° (чем это объясняется? — см. с. 96 [Кузьменко, ФКК, гл. 3]).

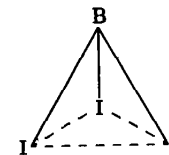
Разобранные примеры показывают, что гибридизация электронных орбиталей характерна не только для соединений углерода, но и для соединений любых элементов, когда химическая связь образуется электронами, принадлежащими к разным, но близким по энергии орбиталям. Заметим, однако, что структуры молекул типа NH_3 , PH_3 , H_2O , H_2S и др. могут быть объяснены и без привлечения модели гибридизации орбиталей.

Задача 3-5. Для определения структуры молекул в газовой фазе широко используют спектроскопический метод, который позволяет найти межъядерные расстояния по спектрам молекул. По спектроскопическим данным были рассчитаны межъядерные расстояния в молекуле BI_3 : $r(\text{B}-\text{I}) = 0,210$ нм, $r(\text{I}-\text{I}) = 0,364$ нм. Определите, какую геометрическую фигуру образуют ядра атомов в этой молекуле. Какой тип гибридизации центрального атома позволяет описать строение данной молекулы?

Решение. Все три связи $\text{B}-\text{I}$ в молекуле BI_3 одинаковы. Молекула может иметь форму правильного треугольника, если атом бора находится в плоскости, образованной тремя атомами иода:



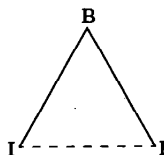
Если атом бора лежит вне этой плоскости, то молекула имеет форму треугольной пирамиды:



1. Теоретические основы химии

В первом случае угол между связями равен $\angle I-B-I = 120^\circ$, во втором случае $\angle I-B-I \neq 120^\circ$.

Для нахождения этого угла рассмотрим равнобедренный треугольник $\Delta I-B-I$.



По теореме косинусов

$$r(I-I)^2 = r(B-I)^2 + r(B-I)^2 - 2r(B-I)^2 \cos \angle I-B-I,$$

откуда

$$\cos \angle I-B-I = 1 - 0,364^2 / (2 \cdot 0,21^2) = -0,502, \angle I-B-I = 120^\circ.$$

Это означает, что молекула представляет собой равносторонний треугольник с атомом бора в центре. Центральный атом бора находится в состоянии sp^2 -гибридизации.

Комментарий: Решение этой задачи показывает, что если вы по-настоящему увлечены химией, то для успешного ее изучения совершенно обязательна хорошая подготовка по математике (а также по физике). В этом можно убедиться при анализе и многих других решенных в этой книге задач.

Задача 3-6. Длина диполя молекулы фосфина равна $1,125 \times 10^{-2}$ нм. Рассчитайте дипольный момент молекулы PH_3 в Кл · м и в дебаях (Д).

Решение. Дипольный момент μ является произведением длины диполя l — расстояния между двумя равными по значению и противоположными по знаку зарядами $+q$ и $-q$ — на абсолютную величину заряда: $\mu = lq$. Дипольные моменты молекул обычно выражают либо в Кл · м, либо в дебаях (Д).

Абсолютное значение заряда электрона $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, поэтому дипольный момент молекулы PH_3 составляет

$$\mu = lq = 1,125 \cdot 10^{-11} \text{ м} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = 1,8 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

Поскольку $1 \text{ Д} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$, то $\mu(\text{PH}_3) = 1,8 \times 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м} = 0,54 \text{ Д}$.

Глава 3. Химическая связь, строение и свойства молекул

Задача 3-7. Вычислите разницу электроотрицательностей (ЭО) следующих пар «связанных» атомов: H-S , H-N , H-Ge , H-K (см. таблицу ЭО в любой из рекомендованных выше книг). Какая из этих связей наиболее полярна («ионна») и в сторону какого из атомов смещено электронное облако связи?

Решение. Разность ЭО составляет: $\Delta(\text{H-S}) = 0,5$; $\Delta(\text{H-N}) = 0,9$; $\Delta(\text{H-Ge}) = -0,1$ и $\Delta(\text{H-K}) = -1,3$. Следовательно, наиболее полярной оказывается связь H-K (в гидриде калия). Электронное облако в первых двух связях смещено в сторону атомов S и N, в последних — в сторону H.

§ 3.2. Задачи и упражнения

3-1. Назовите условия возможного соединения атомов элементов с образованием ионной связи. Приведите примеры двух соединений с ионной связью.

3-2. В каких из перечисленных ниже соединений присутствуют ионные связи: RbCl , MgCl_2 , Ca(OH)_2 , Al(OH)_3 , BaSO_4 , $\text{Fe(NO}_3)_2$, KNO_3 ?

3-3. Приведите по два примера соединений: а) с полярной; б) с неполярной ковалентной связью.

3-4. Приведите примеры четырех неполярных соединений, имеющих полярные ковалентные связи.

3-5. Приведите формулы трех соединений, имеющих одновременно ионную и ковалентную связи.

3-6. Мерой чего является электроотрицательность (ЭО) элемента? Укажите, какой элемент обладает наибольшей ЭО.

3-7. Исходя из значений ЭО элементов, определите степень ионности связей (в %) в иодидах щелочноземельных металлов от бериллия к барию. Каков характер связей в каждом из иодидов?

3-8. Исходя из значений ЭО элементов, определите степень ионности (в %) связей в следующих оксидах: MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 . Каков характер связей в каждом из оксидов?

3-9. В чем заключается суть донорно-акцепторного механизма образования ковалентной связи? В каких из перечисленных ниже соединений присутствуют связи, образованные по этому механизму: CCl_4 , NH_4NO_3 , Al(OH)_3 , $\text{K[Al(OH)}_4]$, AgCl , $[\text{Ag(NH}_3)_2]\text{OH}$, Fe_3O_4 ?

3-10. Назовите элемент-донор и элемент-акцептор в каждом из перечисленных ниже соединений: а) $\text{K[Cr(OH)}_4]$; б) NH_4Cl ; в) $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$; г) $[\text{Cu(NH}_3)_2]\text{Cl}$.

1. Теоретические основы химии

3-11. Назовите центральный атом и координационное число в каждом из перечисленных ниже комплексных соединений: а) $K[Al(OH)_4]$; б) $K_3[Fe(CN)_6]$; в) $Na[Ag(CN)_2]$; г) $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$.

3-12. Перечислите элементы, наиболее склонные к образованию водородных связей.

3-13. Приведите не менее пяти примеров образования водородных связей.

3-14. Назовите главные характеристики атомов элементов, склонных к образованию *металлической* связи.

3-15. Можно ли кусок металла рассматривать как одну большую молекулу?

3-16. Объясните различие в значениях энергии диссоциации (D) молекулы N_2 и молекулярного иона N_2^+ , которые составляют соответственно 945 и 840 кДж/моль. Какова кратность связей в каждом из этих соединений?

3-17. Объясните различие в значениях D молекулы F_2 и молекулярного иона F_2^+ , которые составляют соответственно 151 и 355 кДж/моль. Какова кратность связей в каждом из этих соединений?

3-18. Рассчитайте кратность связей для частиц O_2 , O_2^+ и O_2^- . У какой из этих частиц наибольшая и наименьшая энергия диссоциации?

*3-19. Как известно, молекула O_2 парамагнитна (содержит два неспаренных электрона), при этом кратность связи в ней равна 2. Дайте объяснение этим фактам в рамках теории МО.

*3-20. Рассчитайте кратность связей (K) в молекуле CO и в молекулярном ионе CO^+ . У какой из этих частиц энергия разрыва связей больше?

*3-21. Энергия разрыва связей в ряду молекул Cl_2 , Br_2 , I_2 уменьшается (239, 192 и 149 кДж/моль соответственно). Из общей закономерности выпадает значение энергии диссоциации молекулы F_2 (151 кДж/моль). Дайте объяснение этим фактам.

*3-22. Чем объясняется: а) почему существует молекулярный ион He_2^+ и не существует молекулы He_2 ; б) почему существует ион NH_4^+ и не существует ион CH_5^+ ?

Глава 3. Химическая связь, строение и свойства молекул

3-23. Чему равна энергия кванта: а) желтого света с длиной волны 589 нм; б) фиолетового света с длиной волны 400 нм? Можно ли с помощью того или другого света разорвать химическую связь в молекуле Cl_2 (см. задачу 3-21)?

3-24. Можно ли с помощью зеленого света с длиной волны 500 нм добиться диссоциации молекулярного иода в газовой фазе на атомы?

3-25. Напишите структурные формулы иона аммония, молекулы пероксида водорода.

3-26. Напишите структурные формулы оксидов углерода (IV) и (II).

3-27. Напишите структурные формулы фосфата, гидрофосфата и дигидрофосфата кальция.

3-28. Напишите структурные формулы следующих солей калия: перхлората, хлората, гипохлорита и хлорида.

3-29. Приведите не менее пяти примеров молекул, в которых численные значения степени окисления атома и его валентность не совпадают.

3-30. Почему для элементов P, S и Cl максимальная валентность в их соединениях совпадает с номером группы периодической системы, а для элементов N, O и F она меньше номера группы?

3-31. Определите степени окисления элементов в следующих соединениях: а) $K_2Cr_2O_7$; б) $Ca(OCl)_2$; в) $CaOCl_2$; г) $NaNH_2PO_4$; д) NH_4NO_3 .

3-32. Обоснуйте, какие значения валентности могут проявлять в своих соединениях элементы: фтор, иод, теллур, кислород, криптон.

3-33. Приведите структурные формулы 3-хлорбензойной кислоты и гидросокарбоната меди (II). Укажите валентности и степени окисления всех элементов.

3-34. Приведите структурные формулы 4-нитрофенола и гидросульфата аммония. Укажите характер химических связей в каждом из соединений, валентности и степени окисления элементов.

3-35. Опишите пространственную структуру молекул: BF_3 , NH_3 , H_2S , $ZnBr_2$.

3-36. В какой из молекул — H_2O , H_2S или H_2Se — и почему угол между валентными связями больше всего отклоняется от 90° ?

1. Теоретические основы химии

3-37. Как и почему изменяется значение угла в вершинах пирамидальных молекул при переходе от NH_3 к AsH_3 ?

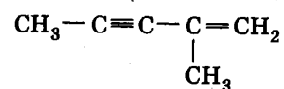
3-38. На основании каких фактов можно сделать выбор между плоскостной и пирамидальной моделью при определении пространственной структуры молекул BF_3 и NF_3 ?

*3-39. По данным спектроскопического эксперимента межъядерные расстояния в молекуле NF_3 равны: $r(\text{N}-\text{F}) = 0,137$ нм, $r(\text{F}-\text{F}) = 0,213$ нм. Определите, какую геометрическую фигуру образуют ядра атомов в этой молекуле. Установите тип гибридизации центрального атома.

*3-40. Известны межъядерные расстояния в молекуле NCl_3 : $r(\text{N}-\text{Cl}) = 0,176$ нм, $r(\text{Cl}-\text{Cl}) = 0,283$ нм. Определите, какую геометрическую фигуру образуют ядра атомов в этой молекуле. Установите тип гибридизации центрального атома.

3-41. Какой тип гибридизации орбиталей атома кремния способствует образованию молекул силана и тетрагалогенидов кремния? Какова их пространственная структура и каковы значения их валентных углов?

3-42. Углерод имеет структурную формулу:



Укажите тип гибридизации атомных орбиталей каждого атома углерода.

3-43. Дипольный момент молекулы HBr равен $2,6 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Рассчитайте длину диполя молекулы бромоводорода.

3-44. Длина диполя молекулы HCl равна $0,219$ нм. Рассчитайте дипольный момент молекулы хлороводорода.

3-45. Какова пространственная структура молекул CO_2 и CS_2 , дипольные моменты которых равны нулю?

3-46. Можно ли предположить, что молекула SO_2 обладает линейной структурой, учитывая ее полярный характер (дипольный момент молекулы равен $5,4 \cdot 10^{-30}$ Кл · м)?

3-47. Длины диполей молекул H_2S и NH_3 равны соответственно $0,019$ и $0,0308$ нм. Какая из молекул более полярна?

3-48. Вычислите разности относительных электроотрицательностей обеих связей в молекуле HOCl и определите, какая из них характеризуется большим процентом ионности.

Глава 4. Газы, жидкости и твердые вещества

ГЛАВА 4

Газы, жидкости и твердые вещества

В повседневной практике химика редко приходится иметь дело с отдельными, не взаимодействующими друг с другом частицами (атомами, молекулами или ионами) и гораздо чаще — с реальными веществами, представляющими собой совокупность большого числа взаимодействующих между собой частиц. В зависимости от характера взаимодействия частиц, образующих вещество, различают четыре агрегатных состояния: *твердое, жидкое, газообразное и плазменное*. Жидкости имеют промежуточную природу между твердыми веществами и газами.

Таблица

Различные агрегатные состояния вещества в зависимости от природы частиц и характера взаимодействия между ними

Агрегатное состояние	Твердое вещество	Жидкость	Газ
Притяжение между частицами	Сильное	Умеренное	Слабое
Движение частиц	Отсутствует	Умеренное	Сильное
Расстояния между частицами	Пренебрежимо малое	Малое	Большое
Упорядоченность структуры	Высокая (кристаллическая упаковка)	Невысокая (кластеры частиц)	Отсутствует
			

Например, силы притяжения между частицами (атомами, ионами или молекулами) в жидкости имеют промежуточные значения между этими силами в твердых веществах и в газах. Частицы

жидкости могут удерживаться вместе в определенном объеме, поэтому *жидкости*, в отличие от газов, имеют вполне определенный *собственный объем*. Однако в отличие от твердых веществ силы притяжения не так велики, чтобы соединить частицы в упорядоченную структуру. Поэтому *жидкости не имеют определенной формы*. Тем не менее получены надежные экспериментальные данные, которые свидетельствуют о том, что небольшие группы частиц в жидкостях все же упорядочиваются в небольшие и малоустойчивые *кластеры*. Это гораздо более характерно для полярных жидкостей, чем для неполярных. В жидком состоянии могут находиться соединения с металлическими, ионными и ковалентными связями; в качестве соответствующих примеров назовем ртуть, хлорную кислоту и бензол. Сжимаемость жидкостей очень мала, и, для того чтобы заметно сжать жидкость, требуется очень высокое давление.

В *твердом состоянии* при обычных условиях находятся почти все вещества с *металлическими или ионными связями*; вещества с *ковалентными связями* могут быть в любом *агрегатном состоянии*.

Большинство твердых веществ, в свою очередь, подразделяют на *кристаллические* (их подавляющее большинство) и *аморфные*. Кристаллическое состояние характеризуется строго упорядоченной структурой, поэтому каждый кристалл образует пространственную *кристаллическую решетку*. В зависимости от характера частиц, образующих кристалл, и от типа химической связи между ними различают четыре класса кристаллических решеток: *металлические, ионные, молекулярные и макромолекулярные*.

Большинство газов — ковалентные соединения (за исключением благородных газов) или простые вещества. Наиболее характерным свойством газов является их *сжимаемость* и способность *расширяться*; они не имеют собственной формы и расширяются до тех пор, пока не заполнят равномерно весь сосуд, куда их поместили. По этой же причине газы не имеют собственного объема, объем газа определяется объемом сосуда, в котором он находится. Газ оказывает на стенки равномерное давление. Именно поэтому на практике так важны *газовые законы* — математические соотношения между температурой, давлением и объемом газов. Их *правильное применение зависит от правильного выбора единиц измерения соответствующих величин*.

При измерении температуры чаще всего используются две шкалы. *Абсолютная шкала температур* использует в качестве единицы измерения кельвин (К). В абсолютной шкале нулевая точка (0 К) называется *абсолютным нулем*.

Температурная шкала Цельсия не является абсолютной шкалой, поскольку в ней существуют отрицательные значения температуры. Обе температурные шкалы сопоставляются на рис. 4.1. В международной системе единиц СИ единицей температуры является *кельвин*; эта единица используется во всех химических расчетах с участием температуры. Перевод температуры из шкалы Цельсия в абсолютную шкалу производится добавлением к первой числа 273,15 (часто округляется до целочисленного значения 273).

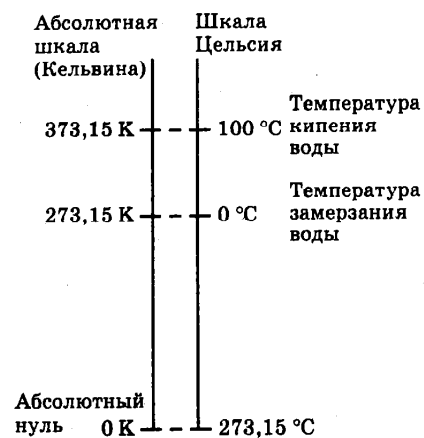


Рис. 4.1. Температурные шкалы

В системе СИ единицей давления является *паскаль* (Па), который определяется как давление, создаваемое силой в один ньютон, действующей перпендикулярно к поверхности площадью в 1 м^2 ($1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$). Наряду с паскалем до настоящего времени часто используется внесистемная единица измерения давления — *атмосфера* (атм). Давление, равное 1 атм, создает земная атмосфера на уровне моря при температуре 0 °C , поддерживая столбик ртути высотой 760 мм; поэтому давление выражают также в *миллиметрах ртутного столба* (мм рт. ст.). Взаимосвязь всех трех единиц измерения давления следующая:

$$760 \text{ мм рт. ст.} = 1 \text{ атм} = 101\,325 \text{ Па} \approx 101,3 \text{ кПа.}$$

Единицей объема в системе СИ является *кубический метр* (м^3), а производными единицами — см^3 и дм^3 . Один литр равен 1 дм^3 ($1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3$); соответственно $1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ дм}^3 = 10^3 \text{ л}$, $1 \text{ л} = 10^3 \text{ см}^3$.

1. Теоретические основы химии

Из всех газовых законов наибольшее значение имеет объединенный газовый закон, описываемый уравнением Клапейрона—Менделеева (К—М):

$$pV = \nu RT, \quad (4.1)$$

где ν — число молей газа, R — универсальная газовая постоянная, численное значение которой в системе СИ равно $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Уравнение К—М часто называют *уравнением состояния идеального газа*. Уравнение состояния — это уравнение, связывающее между собой *параметры состояния* вещества — давление, объем и температуру. Газ, который полностью подчиняется уравнению состояния (4.1), называется *идеальным*. Такой газ не существует в действительности. Реальные газы хорошо подчиняются уравнению К—М при низких давлениях и высоких температурах.

Агрегатное состояние любого индивидуального вещества определяется, прежде всего, температурой и давлением: если давление мало и температура достаточно высока, то вещество может находиться в виде газа, при низкой температуре вещество может стать твердым, при промежуточных температурах — жидким. Влияние температуры и давления на агрегатное (фазовое) состояние вещества очень наглядно демонстрируется с помощью диаграмм состояния (фазовых диаграмм). С важнейшими особенностями таких диаграмм можно ознакомиться на примере фазовой диаграммы воды, которая приводится в любом учебнике.

Состояние некоторых веществ трудно отнести к одной из трех рассмотренных выше категорий. Так, свойства *плазмы* настолько существенно отличаются от свойств газов, что иногда ее рассматривают как четвертое состояние вещества. Кроме того, особыми свойствами обладают *стекла* и *жидкие кристаллы*.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 4], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 4], [Третьяков, § 13], [Фримантл, т. 1, гл. 3, гл. 6.1], [Еремина, 1998, § 3.2].

§ 4.1. Типовые задачи с решениями

Задача 4-1. Сероводород при обычной температуре — газ, а вода — жидкость. Чем можно объяснить различие в агрегатных состояниях этих веществ?

Решение. Кислород — более электроотрицательный элемент, чем сера. Поэтому между молекулами воды возникают более прочные водородные связи, чем между молекулами сероводорода.

Глава 4. Газы, жидкости и твердые вещества

Разрыв этих связей, необходимый для перехода воды в газообразное состояние, требует значительной затраты энергии, что и приводит к аномальному повышению температуры кипения воды.

Задача 4-2. Ниже приведены температуры плавления (в К) благородных газов:

He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
1,2	24,1	84,1	116,1	161,1	202,4

Чем объясняется повышение температуры плавления с возрастанием порядкового номера благородного газа?

Решение. С ростом порядкового номера благородных газов увеличиваются размеры их атомов при сохранении аналогичной структуры внешнего электронного слоя атома. Поэтому поляризуемость атомов возрастает, вследствие чего возрастают и силы ван-дер-ваальсова взаимодействия между ними; удаление атомов друг от друга, происходящее при переходе вещества из твердого в жидкое состояние, требует все большей затраты энергии. Это и приводит к повышению температуры плавления.

Задача 4-3. Газ массой 1,236 г при температуре 20°C и давлении 1 атм занимает объем 512 см^3 . Вычислите относительную молекулярную массу газа.

Решение. Подстановкой в уравнение К—М (4.1) выражения для числа молей $\nu = m/M$ (где m — масса вещества в граммах, M — его молярная масса) получаем уравнение

$$pV = \frac{m}{M} RT. \quad (4.2)$$

Уравнение (4.2) позволяет, при известных массе и объеме газа, при определенных температуре и давлении, вычислить его молярную массу M . Поскольку $M = M_r \cdot \text{моль}^{-1}$, полученный результат соответствует относительной молекулярной массе M_r .

Подставляя в (4.2) все данные в условии задачи значения величин в системе СИ, находим

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{(1,236 \text{ г})(8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})(293,15 \text{ К})}{(101325 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3})(0,000512 \text{ м}^3)} = 58 \text{ г/моль}.$$

Ответ. $M_r = 58$.

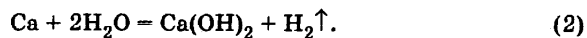
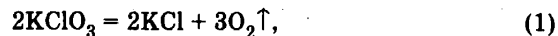
1. Теоретические основы химии

Задача 4-4. Определите плотность пентана при выбранных вами условиях.

Решение. Необходимо выбрать условия, при которых пентан является газом и не подвергается термическому разложению. Возьмем $T = 200^\circ\text{C}$ и $p = 100$ кПа. 1 моль газообразного пентана при этих условиях занимает объем $V = RT/p = 8,31 \cdot 473/100 = 39,31$ л, а плотность $\rho = m/V = 72/39,31 = 1,83$ г/л.

Задача 4-5. Газ, полученный при прокаливании 4,9 г бертолетовой соли, смешали в сосуде вместимостью 4 л с газом, полученным при взаимодействии 6 г кальция с водой. Определите давление газовой смеси в сосуде при температуре 27°C .

Решение. Запишем уравнения реакций разложения бертолетовой соли и взаимодействия кальция с водой:



При разложении $4,9/122,5 = 0,04$ моль KClO_3 в результате реакции (1) образуется 0,06 моль O_2 ; по реакции (2) $6/40 = 0,15$ моль Ca позволяют получить 0,15 моль H_2 . Следовательно, в сосуд вместимостью 4 л было помещено 0,21 моль смеси газов. Подставляя все значения в уравнение Клапейрона—Менделеева, находим

$$p = \frac{\nu RT}{V} = \frac{0,21 \cdot 8,314 \cdot 300,15}{4} = 131 \text{ кПа.}$$

Ответ. $p = 131$ кПа.

Задача 4-6. Рассчитайте объем и радиус атома хрома, исходя из предположения, что атомы имеют форму шара, а объем шаров составляет 68% от общего объема. Плотность хрома равна $7,19$ г/см³.

Решение. Исходя из определения плотности вещества ($\rho = m/V$, где m — масса вещества, V — объем, занимаемый веществом), можно рассчитать объем одного моля хрома (молярный объем) V_m :

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{52 \text{ г}}{7,19 \text{ г/см}^3} = 7,232 \text{ см}^3.$$

По условию $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов хрома занимают объем, равный $7,232 \cdot 0,68 = 4,918$ см³, следовательно, объем одного атома хрома составит

$$v = 4,918 \text{ см}^3 / 6,02 \cdot 10^{23} = 8,17 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 = 8,17 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3.$$

Глава 4. Газы, жидкости и твердые вещества

Радиус атома хрома (R) рассчитывается исходя из формулы

$$v = \frac{4}{3} \pi R^3.$$

$$\text{Отсюда } R(\text{Cr}) = \sqrt[3]{\frac{v}{\frac{4}{3}\pi}} = \sqrt[3]{\frac{8,17 \cdot 10^{-24}}{4,187}} = \sqrt[3]{1,95} = 0,125 \text{ нм.}$$

Ответ. $v(\text{Cr}) = 8,17 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$; $R(\text{Cr}) = 0,125 \text{ нм}$.

Задача 4-7. На рис. 4.2 представлена диаграмма состояния воды. Каков физический смысл каждой кривой на диаграмме? Как называется точка T и каким условиям она соответствует? Охарактеризуйте каждую область, ограниченную двумя кривыми. Характерен ли наклон кривой BT для большинства индивидуальных веществ?

Решение. Области фазовой диаграммы, ограниченные кривыми, соответствуют тем температурам и давлениям, при которых устойчива только одна фаза вещества. Так, при любых значениях температуры и давления, которые соответствуют точкам диаграммы, ограниченными кривыми BT и TC , вода существует в жидком

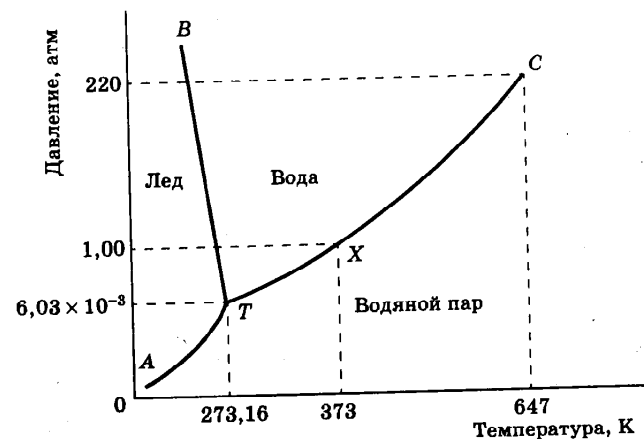


Рис. 4.2. Фазовая диаграмма воды

состоянии. При любых температуре и давлении, соответствующих точкам диаграммы, которые расположены ниже кривых AT и $ТС$, вода существует в парообразном состоянии.

Кривые фазовой диаграммы соответствуют условиям, при которых какие-либо две фазы находятся в равновесии друг с другом. Так, при температурах и давлениях, соответствующих точкам кривой $ТС$, вода и ее пар находятся в равновесии. Это и есть кривая давления пара воды. В точке X на этой кривой жидкая вода и пар находятся в равновесии при температуре 373 К (100 °С) и давлении 1 атм (101,325 кПа); точка X представляет собой точку кипения воды при давлении 1 атм.

Кривая AT является кривой давления пара льда; такую кривую обычно называют *кривой сублимации*.

Кривая BT представляет собой *кривую плавления*. Она показывает, как давление влияет на температуру плавления льда: если давление возрастает, температура плавления уменьшается. Такая зависимость температуры плавления от давления встречается редко. Обычно возрастание давления благоприятствует образованию твердого вещества. В случае воды повышение давления приводит к разрушению водородных связей, которые в кристалле льда связывают между собой молекулы воды, заставляя их образовывать громоздкую структуру. В результате разрушения водородных связей происходит образование более плотной жидкой фазы.

В точке Y на кривой BT лед находится в равновесии с водой при температуре 273 К (0 °С) и давлении 1 атм. Она представляет собой точку замерзания воды при давлении 1 атм.

На фазовой диаграмме имеются две точки, представляющие особый интерес. Так, кривая давления пара воды заканчивается точкой C . Она называется *критической точкой* воды. При температурах и давлениях выше этой точки пары воды не могут быть превращены в жидкую воду никаким повышением давления. Другими словами, выше этой точки паровая и жидкая формы воды перестают быть различимыми. Критическая температура воды равна 647 К, а критическое давление составляет 220 атм.

Точка T фазовой диаграммы называется *тройной точкой*. В этой точке лед, жидкая вода и пары воды находятся в равновесии друг с другом. Этой точке соответствуют температура 273,16 К и давление $6,03 \cdot 10^{-3}$ атм. Лишь при указанных значениях температуры и давления все три фазы воды могут существовать вместе, находясь в равновесии друг с другом.

§ 4.2. Задачи и упражнения

4-1. Может ли абсолютная температура иметь отрицательное значение?

4-2. У какого из соединений температура плавления ниже: а) Br_2 или I_2 ; б) NaF или KF ?

4-3. У какого из соединений температура кипения выше: а) LiCl или CCl_4 ; б) $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ или C_4H_{10} ?

4-4. Температуры кипения BF_3 , BCl_3 , BBr_3 и BI_3 соответственно равны 172, 286, 364 и 483 К. Объясните наблюдаемую закономерность.

4-5. У какого из изомерных соединений — бутана или метилпропана — температура кипения выше?

4-6. Температуры кипения в ряду галогеноводородов HF , HCl , HBr , HI соответственно имеют значения 293, 188, 206, 222 К. Дайте объяснение приведенным фактам.

4-7. Приведите не менее трех примеров образования кислот из двух жидких веществ.

4-8. Приведите не менее трех примеров образования кислот из твердого и жидкого вещества.

4-9. Приведите не менее трех примеров образования кислот из газообразного и жидкого вещества.

4-10. Приведите не менее трех примеров образования соли из двух газообразных веществ.

4-11. Как меняется температура плавления в ряду соединений $\text{CdI}_2 \rightarrow \text{CdBr}_2 \rightarrow \text{CdCl}_2 \rightarrow \text{CdF}_2$, если это изменение обусловлено поляризационным эффектом?

4-12. График на рис. 4.3 показывает, каким образом изменяются температуры кипения гидридов элементов при прохождении сверху вниз в группе.

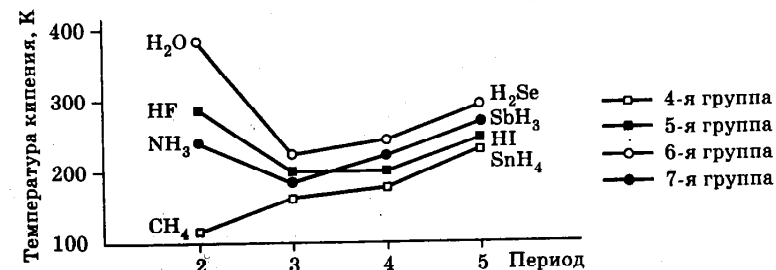


Рис. 4.3. Изменение температур кипения гидридов некоторых элементов 4, 5, 6 и 7-й групп

1. Теоретические основы химии

Объясните закономерности изменения температур кипения этих соединений.

4-13. Дайте определение *идеального* газа. Назовите те из реальных газов, которые в наибольшей степени отвечают требованиям идеального газа.

4-14. Что представляет собой универсальная газовая постоянная? Каков ее физический смысл?

4-15. Сформулируйте главные признаки *плазменного* состояния вещества. Приведите примеры существования плазмы в природных или лабораторных условиях.

4-16. Перечислите свойства *стекол*, которые не позволяют отнести их строго ни к твердым, ни к жидким веществам.

4-17. Перечислите свойства *жидких кристаллов*, позволяющие отнести их как к жидкостям, так и к кристаллам (об этом говорит само их название). Приведите примеры использования жидких кристаллов.

4-18. При электроискровом распылении золота образуются частицы со средним диаметром 0,05 мкм. Сколько атомов золота содержится в каждой такой частице, если плотность золота составляет $19,3 \text{ г/см}^3$?

4-19. На сколько понизилось давление кислорода в баллоне вместимостью 100 л, если из него откачали 3 кг газа? Температура газа 17°C оставалась постоянной.

4-20. Температура на улице минус 13°C , в помещении — плюс 22°C . На сколько изменится давление в газовом баллоне, если баллон внести в помещение? В помещении манометр на баллоне показал $1,5 \text{ МПа}$.

4-21. В баллоне вместимостью 100 л при н. у. содержится $178,3 \text{ г}$ одноатомного газа. Определите относительную молекулярную массу этого газа. Назовите этот газ.

4-22. Плотность оксида углерода равна $1,165 \text{ г/л}$ при давлении 1 атм и температуре 20°C . Установите формулу оксида.

4-23. Плотность некоторого углеводорода равна $2,34 \text{ г/л}$ при давлении 1,3 атм и температуре 25°C . Установите формулу углеводорода.

4-24. Определите плотность этанала при выбранных вами условиях.

4-25. Определите плотность этанола при выбранных вами условиях.

4-26. Определите плотность метанола при выбранных вами условиях.

Глава 4. Газы, жидкости и твердые вещества

4-27. Какой из галогеноводородов находится в смеси с азотом, если известно, что при нормальном атмосферном давлении и 70°C плотность смеси составляет $0,886 \text{ г/л}$?

4-28. Рассчитайте объем и радиус атома кальция, исходя из предположения, что атомы имеют форму шара. Плотность кальция равна $1,55 \text{ г/см}^3$. Объем шаров составляет 74% от общего объема.

4-29. Рассчитайте объем и радиус атома магния, исходя из предположения, что атомы имеют форму шара, а объем шаров составляет 74% от общего объема. Плотность магния равна $1,74 \text{ г/см}^3$.

4-30. Рассчитайте объем и радиус атома натрия, исходя из предположения, что атомы имеют форму шара, а объем шаров составляет 68% от общего объема. Плотность натрия равна $0,97 \text{ г/см}^3$.

4-31. Назовите не менее трех металлов, способных плавать на поверхности воды.

4-32. Назовите не менее трех металлов, находящихся в *жидком* состоянии при 30°C .

4-33. Объясните, почему ионные соединения более устойчивы в виде *кристаллических* решеток, а не в газообразном состоянии.

*4-34. На рис. 4.4 показана фазовая диаграмма оксида углерода (IV). Она подобна фазовой диаграмме воды (см. рис. 4.2), но отличается от нее *двумя важными особенностями*. Охарактеризуйте эти особенности и сформулируйте следствия, вытекающие из указанных особенностей.

*4-35. *Иней* может образовываться двумя способами: либо из *росы*, либо непосредственно из влажного воздуха. Руководствуясь фа-

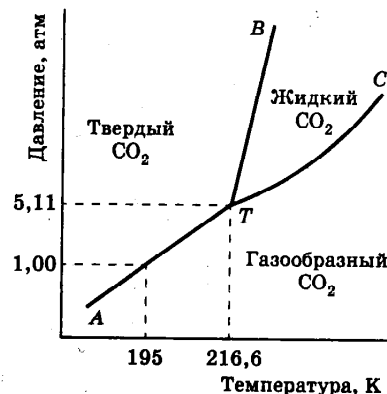


Рис. 4.4. Фазовая диаграмма диоксида углерода

1. Теоретические основы химии

зовой диаграммой воды (рис. 4.3), обоснуйте условия образования льда в первом и во втором случаях.

*4-36. Ученик уронил и разбил ртутный термометр. Давление насыщенного пара ртути при 20 °С составляет 0,16 Па. Если разлитое не убрано сразу, какая масса ртути будет содержаться в 1 см³ воздуха при этой температуре?

4-37. Дайте определение понятию *изоморфизм* и приведите примеры изоморфных соединений.

4-38. Дайте определение понятию *полиморфизм* и приведите примеры полиморфного соединения.

4-39. Объясните смысл термина *аллотропия*. Приведите примеры аллотропов не менее чем для трех элементов.

4-40. Сколько всего типов кристаллических решеток известно для кристаллических веществ? На какие классы подразделяются, в свою очередь, все типы решеток?

*4-41. В металлических структурах атомы металлов существуют либо в *гексагональной плотной упаковке* (ГПУ), либо в *гранцентрированной кубической упаковке* (ГКУ), либо в *объемно-центрированной кубической упаковке* (ОЦКУ). Отнесите каждый из перечисленных ниже металлов к соответствующему виду упаковки: магний, кальций, барий, натрий, цинк, алюминий, железо, титан.

4-42. Кристаллы металлической меди имеют гранцентрированную кубическую элементарную ячейку, в которой находятся четыре атома меди. С помощью рентгеновской дифракции установлено, что длина ребра этой элементарной ячейки составляет 0,361 нм. Плотность меди равна 8,920 г/см³, ее относительная атомная масса равна 63,54. На основании этих данных рассчитайте число Авогадро.

4-43. Приведите не менее четырех примеров *ионных кристаллических структур*.

4-44. Кристаллы солей легко дают трещины под действием деформирующей силы, а металлы при этом изменяют форму, не давая трещин. Объясните это различие.

*4-45. Для оценки среднего расстояния d между молекулами или атомами в веществе можно использовать простую модель, согласно которой каждая молекула (атом) движется внутри куба с ребром d . Найдите значения d при нормальных условиях для: а) идеального газа; б) воды; в) титана. Необходимые для расчетов значения плотности веществ возьмите из справочной литературы.

4-46. Приведите не менее четырех примеров кристаллических веществ, имеющих *молекулярные структуры*.

Глава 5. Изменения энергии в химических реакциях

4-47. Приведите не менее четырех примеров кристаллов, имеющих *макромолекулярные (атомные) структуры*.

4-48. Сравните температуры плавления кристаллов с молекулярной и атомной структурой.

4-49. Какое вещество — алмаз или графит — обладает большей плотностью и почему?

4-50. Можно ли кусочек металла или алмаза рассматривать как одну большую молекулу?

*4-51. Плотность газообразного гелия равна 0,17847 г/л при нормальных условиях (температура 273,15 К, давление 101,33 кПа). Вычислите молярные объемы гелия и идеального газа при нормальных условиях. (Универсальная газовая постоянная $R = 8,3144$ Дж/(моль · К)). Различие между реальным и идеальным молярными объемами гелия вызвано тем, что в модели идеального газа частицы считаются точками, а атомы гелия имеют конечный размер (межатомным взаимодействием в гелии можно пренебречь). Исходя из этого различия, оцените объем и радиус атомов гелия, считая, что они имеют шарообразную форму (постоянная Авогадро $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹).

ГЛАВА 5

Изменения энергии в химических реакциях

Изменение энергии — это характерная особенность химических реакций. Большинство реакций протекает с выделением энергии, и лишь некоторые поглощают ее в ходе реакции. Реакции, которые протекают с выделением энергии и нагревают окружающую среду, называются *экзотермическими*. Реакции, при протекании которых энергия поглощается, а окружающая среда охлаждается, называются *эндотермическими*.

В процессе протекания химической реакции исходные реагенты теряют энергию. Эта энергия расходуется на нагрев *окружающей среды* — воздуха, пробирки, автомобильного двигателя и т. д. Получающиеся продукты имеют меньшую энергию, чем реагенты, а энергия *окружающей среды* при этом повышается — она нагревается. Возникает вопрос — откуда берется энергия в ходе реакции?

Все химические реакции связаны с разрывом и образованием химических связей. В исходных реагентах связи разрываются, а в продуктах реакции образуются новые связи. Изменения энергии в хими-

ческих реакциях происходят из-за изменения энергии при разрушении и образовании связей.

Химические реакции обычно протекают при постоянном давлении (например, в открытой колбе) или при постоянном объеме (например, в автоклаве), т. е. являются соответственно *изобарными* или *изохорными* процессами. Выделяющаяся или поглощающаяся при этом энергия может быть зафиксирована в виде *теплоты, излучения* (чаще упрощенно говорят — *света*), *работы расширения* образующихся газов и т. д. Для того чтобы измерить энергию, используют изменение в *системе* или *внутренней энергии*, или *энтальпии* H . Когда химики говорят об изменении внутренней энергии или энтальпии, очень часто употребляется термин «*система*». Им обозначаются исходные реагенты и продукты реакции. К окружающей среде относятся все остальное — пробирка, воздух и т. д.

После обсуждения основных понятий нам будет легче понять один из важнейших законов естествознания.

Пусть некоторая система за счет поглощения теплоты Q из окружающей среды переходит из состояния 1 в состояние 2. В общем случае эта теплота расходуется на *изменение* внутренней энергии системы ΔU и на совершение работы против внешних сил A :

$$Q = \Delta U + A. \quad (5.1)$$

Уравнение (5.1) выражает закон сохранения энергии, т. е. означает, что сумма изменения внутренней энергии и совершенной системой (или над нею) работы равна сообщенной (или выделенной ею) теплоте. Так, если теплота сообщается газу в цилиндре, закрытом поршнем, то газ, во-первых, нагревается, т. е. его внутренняя энергия U возрастает, а во-вторых, расширяется, т. е. производит работу подъема поршня A .

Закон сохранения энергии в форме (5.1) называют *первым законом термодинамики*.

Внутренняя энергия U — это общий запас энергии системы, который складывается из энергии движения и взаимодействия атомов и молекул, энергии движения и взаимодействия ядер и электронов в атомах, молекулах и т. п.

Для химических реакций под работой против внешних сил обычно подразумевается работа против внешнего давления. Для изобарных процессов она равна произведению давления p на изменение объема системы ΔV при переходе ее из состояния 1 в состояние 2:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V. \quad (5.2)$$

Подставив значение A из (5.2) в (5.1), получим выражение теплового эффекта Q_p для *изобарного* процесса в виде

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \quad (5.3)$$

или

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (5.4)$$

Общепринято обозначение $U + pV = H$, где величину H называют *энтальпией*, приращение которой равно теплоте, полученной системой в *изобарном* процессе.

При *изохорном* процессе изменение объема не происходит, и в соответствии с (5.2) работа расширения $A = 0$. Тогда из первого закона термодинамики (5.1) следует:

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (5.5)$$

Подавляющее большинство химических реакций происходит при постоянном давлении. Поэтому энергетический эффект реакции оценивают именно изменением энтальпии или тепловым эффектом реакции.

Уравнение реакции, для которой указываются соответствующие этой реакции изменение энтальпии ΔH или тепловой эффект Q_p , называется *термохимическим*.

В экзотермической реакции энтальпия реакционной системы уменьшается.

Величина ΔH отрицательна.

В эндотермической реакции энтальпия реакционной системы повышается.

Величина ΔH положительна.

Как и большинство физических и химических величин, ΔH имеет разное значение величины в зависимости от условий. В частности, ΔH зависит от температуры, давления, агрегатного состояния вещества. Поэтому для сопоставления значений ΔH выбраны определенные *стандартные условия*. За *стандартные* принимают давление 101 325 Па и температуру 25 °С (298 К). Стандартные тепловые эффекты принято обозначать ΔH_{298}° (произносится — «дельта аш стандартное, 298»).

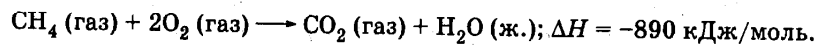
1. Теоретические основы химии

Приведенное выше определение *стандартных условий* должно быть дополнено. *Стандартное состояние*: для газа — состояние чистого газа при 10^5 Па; для жидкости — состояние чистой жидкости при 10^5 Па; для твердого вещества — наиболее устойчивое при давлении 10^5 Па кристаллическое состояние, например графит у углерода, ромбическая сера, белый фосфор, O_2 (а не озон!) у кислорода и т. п.

Энтальпией образования (ΔH_{298}°) соединения называется количество теплоты (Q_p), которое выделяется ($-\Delta H_{298}^\circ = Q_p$) или поглощается ($\Delta H_{298}^\circ = -Q_p$) при образовании 1 моль соединения из простых веществ при стандартных условиях.

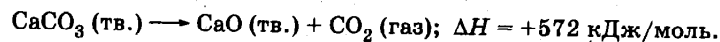
Согласно определению *теплота (энтальпия) образования простых веществ при стандартных условиях равна нулю*.

Со временем ваши познания в области химии станут более глубокими и вы убедитесь, что энергетические характеристики реакций необходимо оценивать числами, т. е. количественно. Изменения энтальпии, теплоты и других энергетических характеристик измеряются в джоулях (килоджоулях) на моль. Например, реакция сгорания метана записывается следующим образом:



Это означает, что на каждый моль метана, вступающего в эту реакцию, выделяется 890 кДж энергии, которая нагревает окружающую среду. Если в реакцию вступило 2 моль метана, то в окружающую среду выделится $2 \cdot 890 = 1780$ кДж энергии.

Карбонат кальция при нагревании разлагается. Энергия поглощается — это реакция эндотермическая:



При разложении каждого моля $CaCO_3$ поглощается 572 кДж энергии. Если подвергнуть разложению 0,1 моль $CaCO_3$, поглотится 57,2 кДж.

Следует особо подчеркнуть, что стехиометрические коэффициенты в термохимическом уравнении показывают не просто соотношение между реагентами и продуктами реакции, но отражают реальные количества веществ (в молях или кмольях). Именно поэтому стехиометрические коэффициенты в термохимических уравнениях могут быть и дробными.

Глава 5. Изменения энергии в химических реакциях

В основе термохимических расчетов лежит ключевая идея, сформулированная Г. И. Гессом: *тепловой эффект зависит только от вида (природы) и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса, т. е. от числа и характера промежуточных стадий*. Вышеприведенная формулировка впоследствии стала называться законом Гесса. По сути, это — одна из формулировок первого закона термодинамики (см. выше), поскольку в соответствии с ним энергия не возникает из ничего и не исчезает.

Особенно удобно проводить термохимические расчеты, пользуясь положением, непосредственно вытекающим из закона Гесса: *тепловой эффект химической реакции равен разности суммы теплот образования продуктов реакции и суммы теплот образования исходных веществ* (суммирование проводится с учетом числа молей веществ, участвующих в реакции, т. е. стехиометрических коэффициентов в уравнении протекающей реакции):

$$Q = \sum_i \nu_i \Delta Q_i - \sum_j \nu_j \Delta Q_j, \quad (5.6)$$

где Q_i и Q_j — теплоты образования продуктов реакции и исходных веществ соответственно; ν_i и ν_j — стехиометрические коэффициенты в правой и левой частях термохимического уравнения соответственно.

Аналогичным образом можно записать:

$$\Delta H = \sum_i \nu_i \Delta H_i - \sum_j \nu_j \Delta H_j, \quad (5.7)$$

где ΔH — изменение энтальпии соответствующей реакции, ΔH_i и ΔH_j — энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ соответственно.

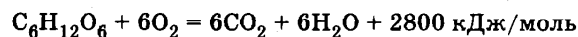
Наконец, очень важно отметить, что изменение энтальпии характерно не только для химических реакций, но и при других превращениях. Так, например, *фазовые превращения* (плавление, испарение, сублимация — см. гл. 4) всегда приводят к изменению энтальпии.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 5], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 5], [Третьяков, § 15—16], [Фримантл, т. 1, с. 200—233], [Бабков, 1998, гл. 6.1].

§ 5.1. Типовые задачи с решениями

Задача 5-1. Установлено, что максимальная механическая работа, которая может быть совершена человеком в результате окисления 1 г глюкозы кислородом, равна 6,5 кДж (с учетом КПД живого организма). При этом выделяется теплота, равная 9,5 кДж. Какая масса глюкозы должна окислиться в организме, чтобы человек мог поднять груз массой $m = 15$ кг на высоту $h = 2$ м 10 раз и сколько при этом он потеряет энергии (рис. 5.1)?

Решение. Механическая работа по поднятию груза определяется формулой $A = nmgh$, где n — число поднятий, g — ускорение свободного падения, равное $9,8$ м/с². Таким образом, $A = 2,94$ кДж. Следовательно, для совершения этой работы в организме окисляется в результате реакции



приблизительно $2,94$ кДж/ $6,5$ кДж/г $\approx 0,5$ г глюкозы и выделяется теплота $Q = 9,5$ кДж/г $\cdot 0,5$ г = $4,75$ кДж.

В биологических системах теплота обычно отдается системой во внешнюю среду, а работа совершается системой за счет убыли внутренней энергии (рис. 5.1). Поэтому первый закон термодинамики (5.1) можно переписать в виде

$$-\Delta U = -Q - A$$

и, следовательно, убыль внутренней энергии организма в результате окисления глюкозы составляет

$$\Delta U = -4,75 \text{ кДж} - 2,94 \text{ кДж} = -7,7 \text{ кДж.}$$

Разобранная задача показывает, что *первый закон термодинамики* применим не только к чисто химическим, но также и к *биологическим системам*. С помощью достаточно несложных расчетов можно получить важные сведения о процессах обмена веществ и энергии в организме. Интересно отметить, что из наблюдений таких процессов немецкий врач (не химик и не физик!) Ю. Майер впервые сформулировал 1-й закон термодинамики (1840).

Ответ. 0,5 г; 7,7 кДж.

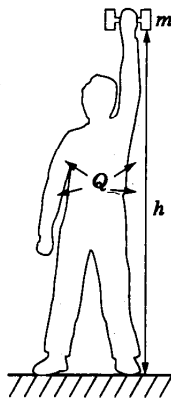
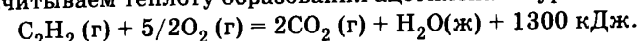


Рис. 5.1. Энергетика процессов при совершении человеком механической работы

Задача 5-2. При сгорании одного моля ацетилена в кислороде выделилось 1300 кДж теплоты. Определите теплоту образования ацетилена, если стандартные теплоты образования CO_2 (г) и H_2O (ж) равны 393,5 кДж/моль и 286 кДж/моль.

Решение. Из условий задачи следует, что изменение энтальпии ΔH в реакции сгорания ацетилена равно 1300 кДж/моль. Рассчитываем теплоту образования ацетилена по уравнению:



Отсюда можно записать:

$$\Delta H = -1300 \text{ кДж} = 2\Delta H_{\text{обр}}(CO_2) + \Delta H_{\text{обр}}(H_2O) - \Delta H_{\text{обр}}(C_2H_2) - 5/2\Delta H_{\text{обр}}(O_2).$$

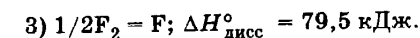
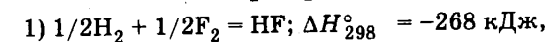
Отсюда находим:

$$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(C_2H_2) = 227 \text{ кДж/моль.}$$

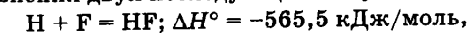
Ответ. Теплота образования C_2H_2 равна -227 кДж/моль.

Задача 5.3. Теплота образования HF составляет $\Delta H_{298}^{\circ} = -268$ кДж/моль. Вычислить энергию связи HF, если известно, что энергии связи молекул H_2 и F_2 составляют соответственно 436 и 159 кДж/моль.

Решение. Запишем термохимические уравнения образования HF и диссоциации H_2 и F_2 :



В соответствии с законом Гесса после вычитания из первого уравнения двух последующих получаем:

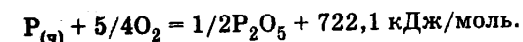


откуда энергия связи $\Delta H_{\text{связи}}^{\circ} = 565,5$ кДж/моль.

Ответ. 565,5 кДж/моль.

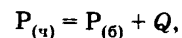
Задача 5-4. При стандартных условиях теплота полного сгорания белого фосфора равна 760,1 кДж/моль, а теплота полного сгорания черного фосфора равна 722,1 кДж/моль. Чему равна теплота превращения черного фосфора в белый при стандартных условиях?

Решение. Реакция сгорания моля черного фосфора имеет вид:

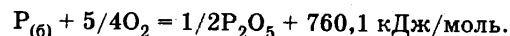


1. Теоретические основы химии

Этот же процесс можно провести в две стадии: сначала превратить моль черного фосфора в моль белого:



а затем — сжечь белый фосфор:



По закону Гесса

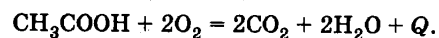
$$722,1 = Q + 760,1,$$

откуда $Q = -38 \text{ кДж/моль.}$

О т в е т. -38 кДж/моль.

Задача 5-5. При сжигании этановой кислоты в кислороде выделилось 235,9 кДж теплоты и осталось 10,0 л непрореагировавшего кислорода (измерено при давлении 104,1 кПа и температуре 40 °С). Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси, если известно, что теплоты образования оксида углерода (IV), паров воды и этановой кислоты составляют 393,5 кДж/моль, 241,8 кДж/моль и 484,2 кДж/моль соответственно.

Р е ш е н и е. Этановая (уксусная) кислота сгорает по уравнению



По закону Гесса

$$Q = 2Q_{обр}(CO_2) + 2Q_{обр}(H_2O) - Q_{обр}(CH_3COOH) = \\ = 2 \cdot 393,5 + 2 \cdot 241,8 - 484,2 = 786,4 \text{ кДж/моль.}$$

При сгорании одного моля уксусной кислоты выделяется 786,4 кДж, а по условию выделилось 235,9 кДж, следовательно, в реакцию вступило $235,9/786,4 = 0,3$ моль уксусной кислоты. Таким образом, 0,3 моль CH_3COOH реагируют с 0,6 моль O_2 и в избытке остается $v = PV / RT = 104,1 \cdot 10,0 / (8,31 \cdot 313) = 0,4$ моль O_2 . В исходной смеси содержалось 0,3 моль CH_3COOH (массой $0,3 \cdot 60 = 18$ г) и 1 моль O_2 (массой 32 г). Массовые доли веществ в исходной смеси равны:

$$\omega(CH_3COOH) = 18/(18 + 32) = 0,36, \text{ или } 36\%,$$

$$\omega(O_2) = 32/(18 + 32) = 0,64, \text{ или } 64\%.$$

О т в е т. 36% CH_3COOH , 64% O_2 .

Глава 5. Изменения энергии в химических реакциях

§ 5.2. Задачи и упражнения

5-1. Почему при протекании химических реакций обязательно выделяется или поглощается энергия?

5-2. Объясните смысл термина «система».

5-3. В зависимости от способности системы к обмену энергией и веществом с окружающей средой различают три типа систем: *изолированная*, *закрытая* и *открытая*. Объясните смысл каждой из систем.

5-4. Перечислите известные вам формы энергии.

5-5. Сформулируйте первый закон термодинамики.

5-6. Запишите математическое соотношение, определяющее первый закон (начало) термодинамики.

5-7. В каких единицах выражаются величины, входящие в соотношение первого начала термодинамики?

5-8. Дайте определение теплового эффекта химической реакции. В каких единицах обычно выражают тепловой эффект реакции?

5-9. Укажите, чем термохимические уравнения отличаются от химических.

5-10. Дайте определение теплоты образования и энтальпии образования химического соединения при стандартных условиях.

5-11. Чему равны стандартные энтальпии образования всех *простых веществ*, находящихся в стандартных состояниях?

5-12. Почему необходимо сравнивать энтальпии образования веществ (теплоты образования) при стандартных условиях?

5-13. В результате протекания химической реакции работа выполняется *над* системой. Приобретает или теряет в этом случае система энергию?

5-14. В результате протекания химической реакции система в целом теряет энергию. Каково будет при этом изменение внутренней энергии системы ΔU (положительное или отрицательное)?

5-15. Что представляет собой внутренняя энергия системы?

*5-16. Известно, что для химических реакций, в которых участвуют *только* твердые и (или) жидкие вещества, численные значения изменения энтальпии и изменения внутренней энергии примерно одинаковы ($\Delta H \approx \Delta U$). Дайте объяснение этому факту.

5-17. Применим ли первый закон термодинамики и закон Гесса к биологическим системам?

5-18. Единицей измерения энергии в системе СИ является джоуль. Однако до сих пор наряду с джоулем широко используется внесистемная единица — *калория (килокалория)*. Обратите внима-

1. Теоретические основы химии

ние, как часто используется, например, выражение «калорийность продуктов». Как связаны между собой джоуль и калория?

5-19. Все мы поглощаем энергию в виде пищи и напитков. По сравнению с этим энергия, поступающая в наши тела в виде теплоты (когда мы сидим у огня или, например, пьем горячий чай), пренебрежимо мала. Рассчитайте, какое количество энергии мы поглощаем, съедая 100 г белого хлеба (в нем содержится ≈ 50 г углеводов, ≈ 8 г белков, ≈ 2 г жиров и около 40 г воды). Калорийность углеводов, белков и жиров составляет соответственно 3,8; 4,1 и 9,1 ккал/г.

5-20. Девушка, соблюдающая фигуру, съела шоколада в 2 раза больше ее обычной ежедневной нормы (9200 кДж). Сколько времени ей придется: а) стирать белье (540); б) ездить на велосипеде (920); в) бегать трусцой (2100), чтобы компенсировать энергетические излишества? В скобках — энергетические затраты организма $\Delta H_{\text{сгорания}}^{\circ}$ в кДж/ч.

5-21. Пользуясь справочниками, приведите по два примера термохимических уравнений экзотермических и эндотермических реакций.

5-22. Каков физический смысл стехиометрических коэффициентов в термохимических уравнениях?

5-23. Могут ли стехиометрические коэффициенты в термохимическом уравнении иметь дробные значения?

5-24. При стандартных условиях теплота сгорания водорода в кислороде равна 286,2 кДж/моль, а теплота сгорания водорода в озоне равна 333,9 кДж/моль. Чему равна теплота образования озона из кислорода при стандартных условиях?

5-25. При стандартных условиях теплота полного хлорирования графита равна 103,3 кДж/моль, а теплота полного хлорирования алмаза равна 105,6 кДж/моль. Чему равна теплота превращения графита в алмаз при стандартных условиях?

5-26. При стандартных условиях теплота полного бромирования белого фосфора равна 229,1 кДж/моль, а теплота бромирования красного фосфора равна 212,3 кДж/моль. Чему равна теплота превращения красного фосфора в белый при стандартных условиях?

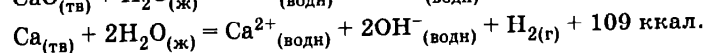
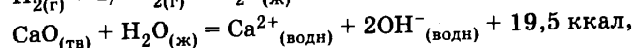
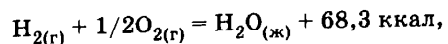
5-27. Теплота сгорания ромбической серы $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{сгорания}) = -296,8$ кДж/моль. Рассчитайте: а) какое количество теплоты выделится при сгорании 64 г серы ромбической при стандартных условиях; б) сколько литров кислорода (н. у.) вступит в реакцию сгорания, если при этом выделяется 59,36 кДж теплоты?

5-28. При сгорании 2 моль этилена в кислороде выделилось 2822 кДж теплоты. Определите теплоту образования этилена, если

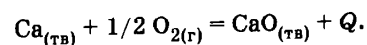
Глава 5. Изменения энергии в химических реакциях

стандартные теплоты образования CO_2 и H_2O равны 393 кДж/моль и 286 кДж/моль соответственно.

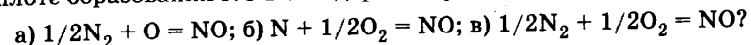
5-29. Даны три уравнения химических реакций:



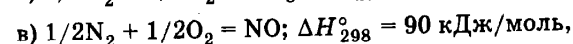
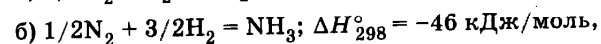
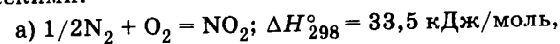
Определите тепловой эффект реакции



5-30. Какая из написанных ниже реакций и почему отвечает теплоте образования NO в стандартных условиях (ΔH_{298}°):



5-31. Какие из нижеприведенных реакций являются эндотермическими:

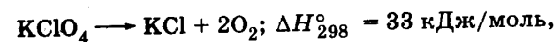
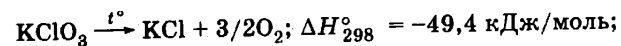


5-32. Сколько энергии надо затратить для разложения 9 г воды на водород и кислород в стандартных условиях?

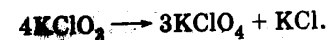
5-33. Рассчитайте теплоту перехода графита в алмаз, если известно, что теплота образования CO_2 из графита $\Delta H_{298}^{\circ} = -393,5$ кДж/моль, а из алмаза $\Delta H_{298}^{\circ} = -395,4$ кДж/моль.

5-34. Энергия диссоциации H_2 , Cl_2 и энтальпия образования HCl соответственно составляют 436, 243 и -92 кДж/моль. Рассчитайте энергию связи H—Cl.

5-35. Исходя из термохимических уравнений реакций



рассчитайте ΔH_{298}° реакции



5-36. Как известно, высокотемпературное пламя ацетилено-кислородных горелок широко используется для сварки и резки металлов. Можно ли для аналогичных целей использовать пламя метано-кислородной горелки? Рассчитайте, в какой из двух указанных типов горелок и во сколько раз выделится больше теплоты при сгорании одинаковых объемов ацетилена и метана. Теплоты образования CH_4 , C_2H_2 , CO_2 и H_2O равны +75, -230, +393, +286 кДж/моль соответственно.

5-37. Тонкоизмельченную смесь алюминия и железной окалины (Fe_3O_4), часто называемую термитом, применяют для сварки металлических изделий, поскольку при поджигании термита выделяется большое количество теплоты и развивается высокая температура. Рассчитайте минимальную массу термитной смеси, которую необходимо взять для того, чтобы выделилось 665,3 кДж теплоты в процессе алюмотермии, если теплоты образования Fe_3O_4 и Al_2O_3 равны 1117 кДж/моль и 1670 кДж/моль соответственно.

*5-38. Максимальная механическая работа, которая может быть совершена человеком в результате окисления 2 г фруктозы кислородом, равна 13 кДж (с учетом КПД живого организма). При этом выделяется теплота, равная 19,2 кДж. Какая масса фруктозы должна окислиться в организме, чтобы человек мог поднять груз массой 20 кг на высоту два метра 25 раз и сколько при этом он потеряет энергии?

5-39. Определите теплоту образования XeF_4 из простых веществ, если известно, что энергия связи $\text{Xe}-\text{F}$ в этом соединении равна 130 кДж/моль, а энергия связи $\text{F}-\text{F}$ равна 158 кДж/моль.

*5-40. 48 г минерала, содержащего 46,7% железа и 53,3% серы по массе, сожгли в избытке кислорода, а твердый продукт сгорания прокалили с 18,1 г алюминия. Какое количество теплоты выделилось в результате каждого из этих процессов, если известно, что реакции проводились при постоянной температуре, а теплоты образования при данной температуре равны: сульфида железа 174 кДж/моль, оксида железа (III) 824 кДж/моль, оксида серы (IV) 297 кДж/моль, оксида алюминия 1675 кДж/моль?

5-41. 57,6 г минерала, содержащего 66,7% меди и 33,3% серы по массе, сожгли в избытке кислорода, а твердый продукт сгорания прокалили с 15,4 г алюминия. Какое количество теплоты выделилось в результате каждого из этих процессов, если известно, что реакции проводились при постоянной температуре, а теплоты образования при данной температуре равны: сульфида меди 53 кДж/моль,

оксида меди (II) 165 кДж/моль, оксида серы (IV) 297 кДж/моль, оксида алюминия 1675 кДж/моль.

5-42. При сжигании паров этанола в кислороде выделилось 494,2 кДж теплоты и осталось 19,7 л непрореагировавшего кислорода (измерено при давлении 101,3 кПа и температуре 27 °С). Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси, если известно, что теплоты образования оксида углерода (IV), паров воды и паров этанола составляют 393,5 кДж/моль, 241,8 кДж/моль и 277,0 кДж/моль соответственно.

5-43. При сжигании паров этилацетата в кислороде выделилось 410,9 кДж теплоты и осталось 12,2 л непрореагировавшего кислорода (измерено при давлении 105 кПа и температуре 35,3 °С). Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси, если известно, что теплоты образования оксида углерода (IV), паров воды и паров этилацетата составляют 393,5 кДж/моль, 241,8 кДж/моль и 486,6 кДж/моль соответственно.

5-44. При сжигании паров этанола в кислороде выделилось 441,7 кДж теплоты и осталось 14,96 л непрореагировавшего кислорода (измерено при давлении 102 кПа и температуре 33 °С). Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси, если известно, что теплоты образования оксида углерода (IV), паров воды и паров этанола составляют 393,5 кДж/моль, 241,8 кДж/моль и 166,4 кДж/моль соответственно.

5-45. Приведите определение молярных энтальпий плавления и испарения.

5-46. Сформулируйте эмпирическое правило Трутона и выразите его в математическом виде. Пользуясь этим правилом, рассчитайте температуру кипения четыреххлористого углерода, если известно, что молярная теплота испарения CCl_4 составляет 30 кДж/моль.

ГЛАВА 6

Химическая кинетика и катализ

Термин *скорость реакции* означает скорость, с которой образуются продукты, либо скорость, с которой расходуются реагенты при протекании химической реакции. Химические реакции происходят с разными скоростями. Одни протекают медленно, месяцами, как, например, коррозия железа или ферментация (брожение) виноградного сока, в результате которой получается вино. Другие завершаются за несколько недель, как спиртовое брожение глюкозы. Третьи

заканчиваются очень быстро, например осаждение нерастворимых солей, а некоторые реакции происходят мгновенно (например, взрывы).

Скорость химической реакции зависит от многих причин — раздел химии, изучающий эти причины (факторы), называют *химической кинетикой*. Такое изучение дает возможность понять *механизмы* реакций. Любые химические превращения происходят в одну, но гораздо чаще — в несколько элементарных стадий. Последовательность этих стадий и называют механизмом реакции. Число взаимодействующих частиц, принимающих участие в реакции на конкретной стадии, называют *молекулярностью* этой стадии (молекулярность отличается от *порядка* реакции!).

Основным понятием в химической кинетике является понятие *о скорости реакции*, которая определяется изменением количества вещества реагентов (или продуктов реакции) в единицу времени в единице объема. Если при неизменном объеме и температуре концентрация одного из реагирующих веществ уменьшилась (или увеличилась) от значения c_1 до значения c_2 за промежуток времени от t_1 до t_2 , то средняя скорость реакции составит:

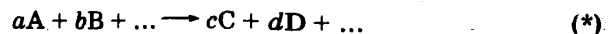
$$v = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}. \quad (6.1)$$

Обычно концентрацию реагента выражают в моль/л, а скорость реакции — в моль/(л · с).

Скорость реакции можно *измерить*, определяя количество реагента или продукта во времени. Количество вещества определяют обычно по какому-нибудь его свойству. За развитием реакции можно следить как с помощью химического анализа (например, путем *титрования* раствора), так и с помощью *физических* методов (например, используя *изменение давления* для наблюдения за газовыми реакциями; часто измеряют *электрическую проводимость* растворов, так как она зависит от концентрации ионов и т. д.).

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ и от условий, в которых реакция протекает. Важнейшими из них являются: *концентрация, температура и присутствие катализатора*.

Рассмотрим реакцию между веществами А и В, протекающую по схеме:



Скорость реакции зависит от концентраций А и В, однако заранее нельзя утверждать, что она прямо пропорциональна концентрации того или другого. Количественно зависимость между скоростью реакции и молярными концентрациями реагирующих веществ описывается основным законом химической кинетики — *законом действующих масс*:

$$v = k[A]^{n_A} [B]^{n_B}. \quad (6.2)$$

Выражение такого типа называют *кинетическим уравнением*. Показатели степени n_A и n_B почти никогда не равны *стехиометрическим коэффициентам* a и b (совпадение бывает только в одном случае — если реакция (*) представляет *элементарную стадию*!); их называют показателями *порядка реакции* по реагентам А и В. Сумма $n_A + n_B = n$ называется *общим порядком реакции*. Порядки реакций определяются только экспериментально; они могут иметь как целочисленные, так и дробные положительные значения, но могут иметь и нулевое значение. Коэффициент пропорциональности k называют *константой скорости*.

Выражение (6.2) записано для фиксированной температуры. Для приближенной оценки изменения скорости широко используется эмпирическое *правило Вант-Гоффа*, в соответствии с которым скорость химической реакции становится \approx в 2—4 раза больше при повышении температуры на каждые 10 К. Это позволяет предположить, что между скоростью реакции и температурой должна существовать экспоненциальная зависимость. Точное соотношение между скоростью реакций и температурой установил шведский химик Аррениус. Это соотношение, получившее название *уравнения Аррениуса*, имеет вид:

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad (6.3)$$

где k — *константа скорости* реакции; A — постоянная, характеризующая каждую конкретную реакцию (константа Аррениуса или «предэкспонента»); E_A — еще одна постоянная, характерная для каждой реакции и называемая *энергией активации*; R — газовая постоянная и T — температура в кельвинах. Подчеркнем, что это уравнение связывает температуру не со скоростью реакции, а с *константой скорости*.

Одно из наиболее сильных средств влияния на скорость реакции — присутствие в реагирующей системе катализатора — вещества, которое повышает (а иногда и уменьшает — тогда его называют ингибитором) скорость химической реакции, но само не расходуется в этом процессе. Катализаторы подразделяют на три типа: *гомогенные, гетерогенные и биологические (биокатализаторы или ферменты, реже можно встретить название энзимы).*

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 5], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 5], [Третьяков, § 17—18], [Фримантл, т. 1, с. 411—458], [Бабков, 1998, гл. 6.2], [Еремина, 1998, § 4].

§ 6.1. Типовые задачи с решениями

Задача 6-1. Запишите выражения для скорости реакции



через изменения молярных концентраций каждого из веществ.

Решение. В результате протекания реакции количество вещества водорода и иода уменьшается на одно и то же значение, тогда как количество вещества HI одновременно возрастает в 2 раза, поэтому:

$$v_1 = -\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}; \quad v_2 = -\frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}; \quad v_3 = \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t};$$

$$v_1 = v_2 = 1/2v_3.$$

Задача 6-2. В колбу вместимостью 2 л поместили смесь газообразных водорода и иода. В результате реакции образования иодоводорода количество вещества иода уменьшилось на $2 \cdot 10^{-3}$ моль за 25 с. Рассчитайте скорость реакции по изменениям концентраций каждого из веществ.

Решение. Из предыдущей задачи следует, что для реакции (**):

$$v_1 = v_2 = -\frac{\Delta v(\text{I}_2)}{V \cdot \Delta t} = -\frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{2 \text{ л} \cdot 25 \text{ с}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$

$$v_3 = \frac{\Delta v(\text{HI})}{V \cdot \Delta t} = \frac{4 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{2 \text{ л} \cdot 25 \text{ с}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Задача 6-3. Как изменится скорость реакции $\text{A}_2 + 2\text{B} \rightarrow 2\text{AB}$, протекающей непосредственно между молекулами в закрытом сосуде, если увеличить давление в 6 раз?

Решение. По закону действующих масс скорость гомогенной химической реакции пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов. Увеличивать концентрации реагирующих веществ можно за счет повышения давления в сосуде.

Обозначим начальные концентрации молекул A_2 и B через a и b соответственно:

$$[\text{A}_2] = a, \quad [\text{B}] = b.$$

Скорость реакции равна:

$$v_1 = k \cdot [\text{A}_2] \cdot [\text{B}]^2 = k \cdot a \cdot b^2.$$

При увеличении давления в 6 раз концентрация каждого из веществ также увеличивается в 6 раз. В этом случае:

$$v_2 = k \cdot (6a) \cdot (6b)^2 = 216k \cdot a \cdot b^2 = 216v_1.$$

Отв. Скорость реакции возрастет в 216 раз.

Задача 6-4. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 40 до 80 °С, если принять, что температурный коэффициент скорости равен 2?

Решение. Зависимость скорости реакции от температуры часто выражается следующим эмпирическим правилом: *при повышении температуры на каждые 10 °С скорость химической реакции увеличивается в 2—4 раза* (правило Вант-Гоффа):

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{(t_2 - t_1)}{10}}, \quad (6.4)$$

где v_{t_2} — скорость реакции при повышенной температуре t_2 , v_{t_1} — скорость реакции при начальной температуре t_1 , γ — температурный коэффициент скорости, показывающий, во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры на 10 °С. Подставляя в эту формулу условия задачи, получим:

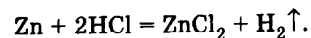
$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot 16.$$

Отв. Скорость реакции увеличится в 16 раз.

1. Теоретические основы химии

Задача 6-5. Растворение образца цинка в соляной кислоте при 20 °С заканчивается через 27 мин, а при 40 °С такой же образец металла растворяется за 3 мин. За какое время данный образец цинка растворится при 55 °С?

Решение. Растворение цинка в соляной кислоте описывается уравнением:



Поскольку во всех трех случаях растворяется одинаковая масса образца, то можно считать, что средняя скорость реакции обратно пропорциональна времени реакции. Следовательно, при нагревании от 20 до 40 °С скорость реакции увеличивается в $27/3 = 9$ раз. Это означает, что коэффициент γ в уравнении Вант-Гоффа (6.4)

$\left(\frac{v_2}{v_1} = 9 = \gamma^{\frac{40-20}{10}} = \gamma^2\right)$, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции v при увеличении температуры T на 10°, равен 3. Значит, при нагревании до 55 °С скорость реакции увеличится в $3^{\frac{55-40}{10}} = 5,2$ раза, а время реакции составит $3/5,2 = 0,577$ мин, или 34,6 с.

Ответ. 34,6 с.

Задача 6-6. Вещество В в растворе с концентрацией 0,4 моль/л участвует в реакции первого порядка с начальной скоростью $4 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$. Рассчитайте константу скорости этой реакции.

Решение. Начальная скорость для реакции первого порядка $v_0 = k[\text{B}]_0$, откуда

$$k = \frac{v_0}{[\text{B}]_0} = \frac{4 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}}{0,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}} = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$$

Ответ. $k = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Задача 6-7. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 76 кДж/моль и при температуре 27 °С протекает с некоторой скоростью k_1 . В присутствии катализатора при этой же температуре скорость реакции увеличивается в $3,38 \cdot 10^4$ раз. Определите энергию активации реакции в присутствии катализатора.

Глава 6. Химическая кинетика и катализ

Решение. Константа скорости реакции в отсутствие катализатора равна:

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} = A e^{-\frac{76 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 300}} = A e^{-30,485}$$

Константа скорости реакции в присутствии катализатора равна:

$$k_2 = A e^{-\frac{E'_A}{RT}} = A e^{-\frac{E'_A}{8,31 \cdot 300}} = A e^{-\frac{E'_A}{2493}}$$

По условию задачи:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A e^{-\frac{E'_A}{2493}}}{A e^{-30,485}} = e^{(30,485 - \frac{E'_A}{2493})} = 3,38 \cdot 10^4$$

Логарифмируем последнее уравнение и получаем:

$$30,485 - \frac{E'_A}{2493} = \ln(3,38 \cdot 10^4) = 10,43$$

Отсюда $E'_A = 2493 \cdot 20,057 = 50$ кДж/моль.

Ответ. Энергия активации реакции в присутствии катализатора равна 50 кДж/моль.

§ 6.2. Задачи и упражнения

- 6-1. Как называется раздел химии, изучающий скорости и механизмы химических реакций?
- 6-2. В каких единицах выражается: а) скорость и б) константа скорости химической реакции?
- 6-3. Какие уравнения называют кинетическими?
- 6-4. Какова размерность константы скорости: а) для реакций первого и б) второго порядка?
- 6-5. Может ли скорость реакции иметь отрицательное значение? Что означает знак «минус» в выражении (6.1)?
- 6-6. Как формулируется основной постулат химической кинетики? Каков физический смысл константы скорости реакции?
- 6-7. Может ли порядок реакции быть нулевым, дробным, отрицательным? Можно ли его предсказать заранее?
- 6-8. Какие экспериментальные данные необходимы для определения порядка реакции?

1. Теоретические основы химии

*6-9. Для реакции между веществами А и В было проведено четыре измерения начальной скорости реакции при различных исходных концентрациях реагентов:

Опыт	Концентрация, моль · л ⁻¹		Начальная скорость, моль · л ⁻¹ · с ⁻¹
	А	В	
1	0,5	1,0	2,0
2	0,5	2,0	8,0
3	1,0	3,0	36
4	2,0	3,0	72

Каков порядок реакции по реагентам А и В в отдельности? Напишите кинетическое уравнение реакции. Рассчитайте константу скорости.

*6-10. Вещества D и С участвуют в реакции второго порядка. Начальная концентрация обоих веществ 0,4 моль · л⁻¹. Чему равна константа скорости этой реакции, если ее начальная скорость $6,4 \cdot 10^{-4}$ моль · л⁻¹ · с⁻¹?

6-11. Поясните термин «молекулярность» реакции. Может ли молекулярность реакции: а) принимать дробные значения; б) превышать численное значение 3?

6-12. За месяц до начала занятий в школе лаборант приготовил водный раствор пероксида водорода с концентрацией 0,3 моль/л и оставил колбу с раствором на открытой полке. Первого сентября учитель химии готовил демонстрационный опыт и обнаружил, что концентрация H₂O₂ в колбе уменьшилась вдвое. Рассчитайте среднюю скорость реакции разложения пероксида водорода.

6-13. Как изменится скорость образования оксида азота (IV) в соответствии с реакцией: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, если давление в системе увеличить в 3 раза, а температуру оставить неизменной?

6-14. Кинетические измерения показали, что скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ описывается уравнением:

$$v = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$$

Глава 6. Химическая кинетика и катализ

Определите, в каком молярном отношении надо ввести NO и O₂ в реакцию, чтобы скорость реакции была максимальной.

6-15. Во сколько раз нужно увеличить давление, чтобы скорость образования NO₂ по реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ возросла в 1000 раз?

6-16. Рассчитайте среднюю скорость химической реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, если через 80 с после начала реакции молярная концентрация воды была равна 0,24 моль/л, а через 2 мин 7 с стала равна 0,28 моль/л.

6-17. В результате некоторой реакции в единице объема в единицу времени образовалось 3,4 г аммиака, в результате другой реакции при тех же условиях образовалось 3,4 г фосфина. Какая из реакций идет с большей скоростью?

6-18. В результате некоторой реакции в единице объема в единицу времени образовалось 12,15 г бромоводорода, в результате другой реакции при тех же условиях образовалось 12,8 г иодоводорода. Какая из реакций идет с большей скоростью?

6-19. В результате некоторой реакции в единице объема в единицу времени образовалось 6,6 г оксида углерода (IV), в результате другой реакции при тех же условиях образовалось 8,0 г оксида серы (IV). Какая из реакций идет с большей скоростью?

6-20. В результате некоторой реакции в единице объема в единицу времени образовалось 5,1 г сероводорода, в результате другой реакции при тех же условиях образовалось 4,5 г воды. Какая из реакций идет с большей скоростью?

*6-21. За реакцией дегидрирования бутана, протекающей по уравнению $\text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$ при температуре 800 К, следили по объему реагирующих газов, занимаемому ими при давлении 101 кПа и 293 К. Вместимость реактора 0,2 л, скорость протекания реакции равна $1,33 \cdot 10^{-2}$ кПа/с. Рассчитайте, через какое время после начала реакции изменение объема достигнет 0,01 л.

6-22. Как влияет температура на скорость химических реакций?

6-23. Как формулируется правило Вант-Гоффа о температурной зависимости скорости реакции?

6-24. Запишите уравнение Аррениуса и сформулируйте физический смысл энергии активации.

6-25. Скорость некоторой реакции увеличивается в 2,5 раза при повышении температуры реакционной смеси на 10 К. Во сколько раз увеличится скорость при повышении температуры от 10 до 55 °С?

1. Теоретические основы химии

6-26. Скорость некоторой реакции увеличивается в 3,9 раза при повышении температуры реакционной смеси на 10 К. Во сколько раз увеличится скорость при повышении температуры от 40 до 75 °С?

6-27. Скорость некоторой реакции увеличивается в 3 раза при повышении температуры реакционной смеси на 10 К. Во сколько раз увеличится скорость при повышении температуры от 50 до 85 °С?

6-28. Скорость некоторой реакции увеличивается в 3,5 раза при повышении температуры реакционной смеси на 10 К. Во сколько раз увеличится скорость при повышении температуры от 30 до 85 °С?

6-29. Скорость некоторой реакции увеличивается в 3,5 раза при повышении температуры на 20 К. Во сколько раз увеличится скорость при повышении температуры от 20 до 85 °С?

6-30. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ при повышении температуры от 20 до 170 °С, если было установлено, что при повышении температуры на каждые 25 °С скорость реакции увеличивается в 3 раза?

6-31. Растворение образца карбоната кальция в соляной кислоте при 18 °С заканчивается через 1,5 мин, а при 38 °С такой же образец соли растворяется за 10 секунд. За какое время данный образец карбоната кальция растворится при 53 °С?

6-32. Растворение образца алюминия в растворе гидроксида калия при 20 °С заканчивается через 36 мин, а при 40 °С такой же образец металла растворяется за 4 мин. За какое время данный образец алюминия растворится при 65 °С?

6-33. Растворение образца сульфида цинка в соляной кислоте при 18 °С заканчивается через 2,25 мин, а при 38 °С такой же образец соли растворяется за 15 сек. За какое время данный образец сульфида цинка растворится при 63 °С?

6-34. При повышении температуры от 60 до 70 °С константа скорости реакции возросла в 2 раза. Рассчитайте энергию активации реакции.

6-35. При увеличении температуры от 0 до 13 °С скорость некоторой реакции возросла в 2,97 раза. Чему равна энергия активации этой реакции?

6-36. В каком из двух случаев скорость реакции увеличится в большее число раз: при нагревании от 0 до 11 °С или при нагревании от 11 до 22 °С? Ответ обоснуйте с помощью уравнения Аррениуса.

Глава 6. Химическая кинетика и катализ

6-37. На рис. 6.1 представлен график, иллюстрирующий соотношение между энергией активации и тепловым эффектом реакции $\text{A} + \text{B} = \text{AB} + \text{Q}$. Исходя из графика, определите, чему равна энергия активации (кДж/моль) вышеуказанной реакции.

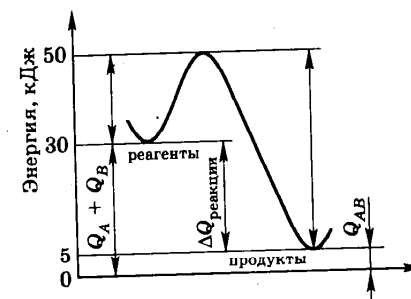


Рис. 6.1. Соотношение между энергией активации и изменением теплового эффекта реакции

*6-38. Энергия активации некоторой реакции в 3 раза больше, чем энергия активации другой реакции. При нагревании от T_1 до T_2 константа скорости первой реакции увеличилась в a раз. Во сколько раз увеличилась константа скорости второй реакции при нагревании от T_1 до T_2 ?

*6-39. Энергия активации некоторой реакции в 1,5 раза больше, чем энергия активации другой реакции. При нагревании от T_1 до T_2 константа скорости второй реакции увеличилась в a раз. Во сколько раз увеличилась константа скорости первой реакции при нагревании от T_1 до T_2 ?

*6-40. Энергия активации некоторой реакции в 3 раза больше, чем энергия активации другой реакции. При нагревании от T_1 до T_2 константа скорости второй реакции увеличилась в a раз. Во сколько раз увеличилась константа скорости первой реакции при нагревании от T_1 до T_2 ?

6-41. Какой катализ называют: а) *гомогенным*; б) *гетерогенным*?

6-42. Механизм действия катализатора заключается в том, что он изменяет «путь процесса» реагенты \rightarrow продукты, причем новый путь характеризуется меньшей высотой энергетического барьера, т. е. меньшей энергией активации по сравнению с энергией актива-

ции некатализируемой реакции $A + B = AB + Q$ (рис. 6.2 сравните с рис. 6.1). Исходя из графика на рис. 6.2, определите, чему равна энергия активации (кДж/моль) вышеуказанной реакции в присутствии катализатора (пунктирная кривая).

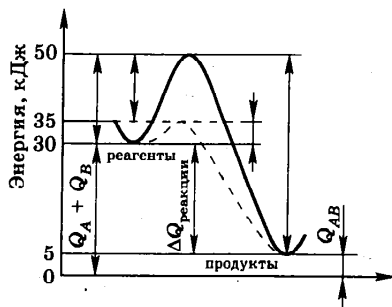


Рис. 6.2. Снижение энергии активации при каталитической реакции

***6-43.** Ингибиторы иногда рассматривают как отрицательные катализаторы. Можно ли утверждать, что механизм их действия противоположен механизму действия катализаторов?

6-44. Ферменты обладают целым рядом специфических свойств и характеристик. Перечислите наиболее важные из них.

6-45. Как влияет температура на ферментативные реакции?

6-46. Почему для окисления сахара на воздухе требуются высокие температуры, тогда как в организме человека эта реакция осуществляется при $36,5\text{ }^\circ\text{C}$?

6-47. В последние годы появились эффективные стиральные порошки, содержащие ферменты (энзимы). Объясните, почему при использовании таких порошков белье замачивают на несколько часов (на ночь) в теплом мыльном растворе, но ни в коем случае не кипятят в нем.

***6-48.** Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 80 кДж/моль , а в присутствии катализатора энергия активации понижается до значения 53 кДж/моль . Во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при $20\text{ }^\circ\text{C}$?

***6-49.** Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна $81,5\text{ кДж/моль}$, а в присутствии катализатора энергия активации уменьшается до значения 50 кДж/моль . Во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при $60\text{ }^\circ\text{C}$?

***6-50.** Скорость некоторой реакции, протекающей при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора, в 90 тыс. раз выше, чем скорость той же

самой реакции при той же температуре в отсутствие катализатора. Определите энергию активации реакции, протекающей без катализатора, если в его присутствии энергия активации равна 50 кДж/моль .

ГЛАВА 7

Химическое равновесие

Слово «равновесие» означает состояние, в котором сбалансированы все противоположно направленные на систему воздействия. Тело, находящееся в состоянии устойчивого равновесия, обнаруживает способность возвращаться в это состояние после какого-либо возмущающего воздействия. Примером тела, находящегося в состоянии устойчивого равновесия, может служить шарик, лежащий на дне ямки (рис. 7.1). Если его толкнуть в одну или другую сторону, он вскоре снова возвращается в состояние устойчивого равновесия. В отличие от этого шарик, лежащий на краю ямки, находится в состоянии неустойчивого равновесия — достаточно ничтожного толчка, чтобы он необратимо скатился в ямку.

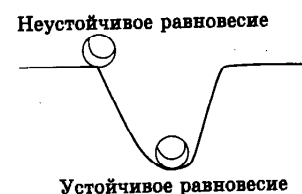


Рис. 7.1. Статическое равновесие

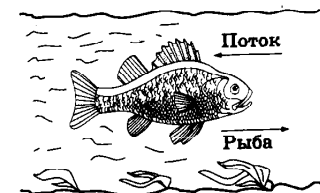


Рис. 7.2. Динамическое равновесие: рыба кажется подвижной; на самом же деле она плывет вверх по течению с такой же скоростью, какую имеет течение

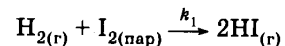
Оба этих примера являются примерами *статического равновесия*. В химии, однако, приходится сталкиваться не столько со статическими равновесиями, сколько с динамическими («подвижными»). *Динамическое равновесие* устанавливается, когда оказываются сбалансированными два обратимых или противоположных процесса. Примером динамического равновесия может служить рыба, плывущая вверх по течению реки со скоростью, равной скорости водного потока (рис. 7.2). В этом случае рыба кажется неподвижной; она находится в динамическом равновесии с потоком.

1. Теоретические основы химии

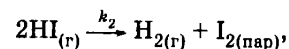
Динамические равновесия подразделяют на физические и химические. Наиболее важными типами физических равновесий являются *фазовые равновесия* (см. фазовые диаграммы в гл. 4).

Система находится в состоянии *химического равновесия*, если скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

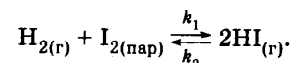
Например, если скорость протекания реакции (константа скорости k_1)



равна скорости обратной реакции (константа скорости k_2)



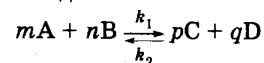
то система находится в динамическом равновесии. Подобные реакции называются *обратимыми*, а их уравнения записываются с помощью *двойной стрелки*:



Реакцию, протекающую слева направо, называют *прямой*, справа налево — *обратной*.

Нужно подчеркнуть, что реакционная система остается в состоянии динамического равновесия лишь до тех пор, пока система остается изолированной. *Изолированной* называется такая система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией (см. гл. 5).

Состояние химического равновесия обратимых процессов количественно характеризуется *константой равновесия*. Так, для обратимой реакции общего вида



константа равновесия, представляющая собой отношение констант скорости прямой и обратной реакций, запишется так:

$$K_c = k_1/k_2 = \frac{[\text{C}]^p[\text{D}]^q}{[\text{A}]^m[\text{B}]^n}. \quad (7.1)$$

В правой части уравнения (7.1) стоят *молярные* концентрации взаимодействующих частиц, которые устанавливаются при равновесии, — *равновесные* концентрации. Уравнение (7.1) представляет собой математическое выражение закона действующих масс при химическом равновесии. Для реакций с участием газов константа равновесия выражается через парциальные давления, а не через их концентрации. В этом случае константу равновесия обозначают символом K_p .

Глава 7. Химическое равновесие

Численное значение константы равновесия данной реакции определяет ее *выход*. *Выходом реакции* называют отношение количества получаемого в действительности продукта к тому количеству, которое получилось бы при протекании реакции до конца.

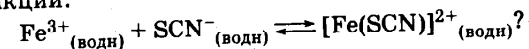
Состояние химического равновесия при неизменных внешних условиях теоретически может сохраняться бесконечно долго. В реальной действительности, при изменении температуры, давления или концентрации реагентов, равновесие может сместиться в ту или иную сторону протекания процесса.

Изменения, происходящие в системе в результате внешних воздействий, определяются принципом подвижного равновесия — *принципом Ле Шателье*.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 5], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 5], [Третьяков, § 19—21], [Фримантл, т. 1, с. 342—350], [Бабков, 1998, гл. 6.3], [Еремина, 1998, § 4].

§ 7.1. Типовые задачи с решениями

Задача 7.1. Какова размерность константы равновесия для следующей реакции:



Решение. Константа равновесия указанной реакции определяется выражением

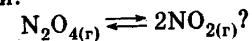
$$K_c = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}_{\text{равн}}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^{-}]_{\text{равн}}},$$

следовательно, она имеет размерность:

$$\frac{\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}}{\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}} = \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ответ. $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Задача 7.2. Какую размерность имеет константа равновесия для следующей реакции:

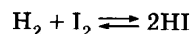


Решение. Константа равновесия указанной реакции определяется выражением $K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}_{\text{равн}}$, следовательно, она имеет размерность $\text{атм}^2/\text{атм}$ или $\text{Па}^2/\text{Па}$.

Ответ. атм или Па .

Задача 7-3. Рассчитайте равновесные концентрации водорода и иода при условии, что их начальные концентрации составляли 0,02 моль/л, а равновесная концентрация HI — 0,03 моль/л. Рассчитайте константу равновесия.

Решение. Из уравнения реакции



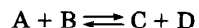
следует, что на образование 0,03 моль HI потребовалось по 0,015 моль водорода и иода; следовательно, их равновесные концентрации равны и составляют $0,02 - 0,015 = 0,005$ моль/л. Константа равновесия:

$$K_c = \frac{(0,03 \text{ моль/л})^2}{0,005 \text{ моль/л} \cdot 0,005 \text{ моль/л}} = 36.$$

Ответ. $[\text{H}_2]_{\text{равн}} = [\text{I}_2]_{\text{равн}} = 0,005$ моль/л; $K_c = 36$.

Задача 7-4. Обратимая реакция описывается уравнением: $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$. Смешали по одному молю всех веществ. После установления равновесия в смеси обнаружено 1,5 моль вещества C. Найдите константу равновесия.

Решение. В ходе реакции



образовалось $1,5 - 1 = 0,5$ моль вещества C, следовательно, в реакцию вступило по 0,5 моль A и B и образовалось 0,5 моль D. Количества веществ в смеси после установления равновесия равны: $v(\text{A}) = 1 - 0,5 = 0,5$, $v(\text{B}) = 1 - 0,5 = 0,5$, $v(\text{C}) = 1,5$, $v(\text{D}) = 1 + 0,5 = 1,5$ моль.

Константа равновесия равна:

$$K = \frac{[\text{C}] \cdot [\text{D}]}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]} = \frac{v(\text{C}) \cdot v(\text{D})}{v(\text{A}) \cdot v(\text{B})} = \frac{1,5 \cdot 1,5}{0,5 \cdot 0,5} = 9.$$

Ответ. $K = 9$.

Задача 7-5. Один моль смеси пропена с водородом, имеющей плотность по водороду 15, нагрели в замкнутом сосуде с платиновым катализатором при 320 °С, при этом давление в сосуде уменьшилось на 25%. 1) Рассчитайте выход реакции в % от теоретического. 2) На сколько процентов уменьшится давление в сосуде, если для проведения эксперимента в тех же условиях использовать 1 моль смеси тех же газов, имеющей плотность по водороду 16?

Решение. $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8$.

1) Пусть $v(\text{C}_3\text{H}_6) = x$, $v(\text{H}_2) = 1 - x$, тогда масса смеси равна

$$42 \cdot x + 2 \cdot (1 - x) = 2 \cdot 15 = 30,$$

откуда $x = 0,7$, т. е. $v(\text{C}_3\text{H}_6) = 0,7$, $v(\text{H}_2) = 0,3$.

Давление уменьшилось на 25% при неизменных температуре и объеме за счет уменьшения на 25% числа молей в результате реакции. Пусть y моль H_2 вступило в реакцию, тогда после реакции осталось: $v(\text{C}_3\text{H}_6) = 0,7 - y$, $v(\text{H}_2) = 0,3 - y$, $v(\text{C}_3\text{H}_8) = y$, $v_{\text{общ}} = 0,75 = (0,7 - y) + (0,3 - y) + y$, откуда $y = 0,25$. Теоретически могло образоваться 0,3 моль C_3H_8 (H_2 — в недостатке), поэтому выход равен $0,25/0,3 = 0,833 = 83,3\%$.

Константа равновесия при данных условиях равна:

$$K_v = \frac{v(\text{C}_3\text{H}_8)}{v(\text{C}_3\text{H}_6) \cdot v(\text{H}_2)} = \frac{0,25}{0,45 \cdot 0,05} = 11,1.$$

2) Пусть во втором случае $v(\text{C}_3\text{H}_6) = a$, $v(\text{H}_2) = 1 - a$, тогда масса смеси равна $42 \cdot a + 2 \cdot (1 - a) = 2 \cdot 16 = 32$, откуда $a = 0,75$, т. е. $v(\text{C}_3\text{H}_6) = 0,75$, $v(\text{H}_2) = 0,25$. Пусть в реакцию вступило b моль H_2 . Это число можно найти из условия неизменности константы равновесия:

$$K_v = \frac{v(\text{C}_3\text{H}_8)}{v(\text{C}_3\text{H}_6) \cdot v(\text{H}_2)} = \frac{b}{(0,75 - b) \cdot (0,25 - b)} = 11,1. \quad (*)$$

Преобразуя соотношение (*), получаем приведенное квадратное уравнение

$$b^2 - 1,09b + 0,1875 = 0.$$

Из двух корней данного квадратного уравнения

$$b_{1,2} = \frac{1,09}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{1,09}{2}\right)^2 - 0,1875},$$

$$b_1 = 0,214, b_2 = 0,876$$

выбираем корень, удовлетворяющий условию $0 < b < 0,25$, т. е. $b = 0,214$ моль. Второй корень не имеет физического смысла, поскольку, как показано выше, в исходной смеси содержалось всего 0,25 моль водорода.

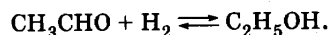
Общее число молей после реакции равно $v_{\text{общ}} = (0,75 - 0,214) + (0,25 - 0,214) + 0,214 = 0,786$, т. е. оно уменьшилось на 21,4% по сравнению с исходным количеством (1 моль). Давление пропорционально числу молей, поэтому оно также уменьшилось на 21,4%.

Ответ. Выход C_3H_8 — 83,3%. Давление уменьшится на 21,4%.

1. Теоретические основы химии

Задача 7-6. Пары этанала смешали с водородом в молярном отношении 1 : 2 при давлении 300 кПа и температуре 400 °С в замкнутом реакторе, предназначенном для синтеза этанола. После окончания процесса давление газов в реакторе при неизменной температуре уменьшилось на 20%. Определите объемную долю паров этанола в реакционной смеси и процент превращения уксусного альдегида в этанол.

Решение. При гидрировании этанала образуется этанол:



Пусть в исходной смеси содержалось x моль этанала, $\nu(\text{CH}_3\text{CHO}) = x$, тогда по условию $\nu(\text{H}_2) = 2x$. Общее число молей газов равно $\nu_1 = 3x$.

Реакция этанала с водородом обратима. Пусть в эту реакцию вступает y моль CH_3CHO , тогда водорода расходуется также y моль и образуется y моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. В конечной смеси содержатся: $\nu(\text{CH}_3\text{CHO}) = x - y$, $\nu(\text{H}_2) = 2x - y$, $\nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = y$. Общее число молей газов равно $\nu_2 = (x - y) + (2x - y) + y = 3x - y$.

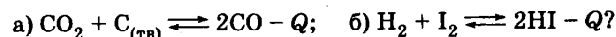
По условию давление в конечной смеси уменьшилось на 20% по сравнению с исходным. Поскольку температура в процессе реакции не изменяется и объем реактора постоянен, то уменьшение давления вызвано только уменьшением числа молей газов. Таким образом, $\nu_2 = 0,8 \cdot \nu_1$, или $3x - y = 0,8 \cdot 3x$, т. е. $y = 0,6x$.

По закону Авогадро объемная доля газа равна его мольной доле, поэтому объемная доля паров этанола равна: $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = y/(3x - y) = 0,25$, или 25%.

Процент превращения уксусного альдегида в этанол (т. е. практический выход этанола) равен $y/x = 0,6$, или 60%.

Ответ. 25% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, процент превращения CH_3CHO — 60%.

Задача 7-7. Как будет влиять увеличение температуры и давления на состояние равновесия в следующих реакциях:



Решение. а) Прямая реакция идет с поглощением теплоты, поэтому нагревание способствует прямой реакции и равновесие сместится в сторону продуктов. В ходе прямой реакции увеличивается число молекул в газовой фазе, поэтому давление способствует обратной реакции и равновесие смещается в сторону исходных веществ.

Глава 7. Химическое равновесие

б) При нагревании равновесие сместится в сторону продуктов. Давление не влияет на положение равновесия, так как в ходе реакции число молекул в газовой фазе не изменяется.

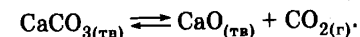
§ 7.2. Задачи и упражнения

7-1. Почему химическое равновесие называют динамическим?

7-2. Назовите три главных признака, характеризующих химическое равновесие.

7-3. Какую размерность имеет константа равновесия?

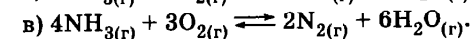
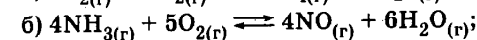
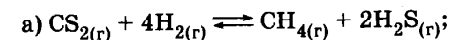
7-4. Напишите выражение для константы равновесия термической диссоциации карбоната кальция



Какова размерность константы равновесия для данной реакции?

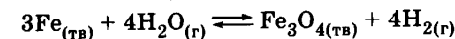
7-5. Выразите константу равновесия между водородом и иодом через парциальные давления этих газов. Какова размерность константы в этом случае?

7-6. Запишите выражения для константы равновесия K_p следующих реакций:



Укажите размерность константы в каждом случае.

7-7. В реакции между раскаленным железом и паром



при достижении равновесия парциальные давления водорода и пара равны 3,2 и 2,4 кПа соответственно. Рассчитайте константу равновесия.

7-8. Оказывает ли какое-нибудь влияние катализатор на химическое равновесие?

7-9. Рассчитайте равновесное количество этилацетата, образующегося при взаимодействии 1 моль уксусной кислоты с 1 моль этанола при комнатной температуре, если константа равновесия при этом равна 4,0.

7-10. Бромбензол можно получать по реакции бензола с избыточным количеством брома в присутствии хлорида железа (III). В од-

ном из экспериментов 23,0 г бромбензола было получено из 20,0 г бензола. Рассчитайте выход реакции.

7-11. Рассчитайте константу равновесия при некоторой заданной температуре для обратимой реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, учитывая, что в состоянии равновесия концентрации участвующих в реакции веществ были равны: $[\text{CO}] = 0,16$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,32$ моль/л, $[\text{CO}_2] = 0,32$ моль/л, $[\text{H}_2] = 0,32$ моль/л.

7-12. Равновесие реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ устанавливается при следующих концентрациях участвующих в них веществ: $[\text{N}_2] = 0,01$ моль/л, $[\text{H}_2] = 2,0$ моль/л, $[\text{NH}_3] = 0,4$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации азота и водорода.

7-13. В 0,2 М растворе фосфористой кислоты H_3PO_3 концентрация ионов H^+ равна 0,05 М. Вычислите константу диссоциации H_3PO_3 , предполагая, что второй протон не отщепляется.

7-14. Обратимая реакция описывается уравнением: $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{C}$. Смешали по 1 моль всех веществ. После установления равновесия смеси обнаружено 1,5 моль вещества С. Найти константу равновесия.

7-15. Рассчитайте равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, если исходные концентрации веществ равны: $[\text{CO}] = 0,1$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,4$ моль/л, а константа равновесия при данной температуре равна 1.

7-16. Концентрация аммиака в замкнутом сосуде при 0 °С равна 1 моль/л. При нагревании сосуда до 546 °С давление внутри увеличилось в 3,3 раза. Определите константу равновесия для реакции разложения аммиака при 546 °С.

*7-17. Смешали по 3 моль веществ А, В и С. После установления равновесия $\text{A} + \text{B} = 2\text{C}$ в системе обнаружили 5 моль вещества С. Рассчитайте константу равновесия. Определите равновесный состав смеси (мольные доли веществ, %), полученной смешением веществ А, В, С в мольном соотношении 3 : 2 : 1 при той же температуре.

*7-18. Смешали по 3 моль веществ А, В и С. После установления равновесия $\text{A} + \text{B} = 2\text{C}$ в системе обнаружили 4,5 моль вещества С. Рассчитайте константу равновесия. Определите равновесный состав смеси (мольные доли веществ, %), полученной смешением веществ А, В, С в мольном соотношении 2 : 3 : 1 при той же температуре.

*7-19. Смешали по 3 моль веществ А, В и С. После установления равновесия $2\text{A} = \text{B} + \text{C}$ в системе обнаружили 4 моль вещества С. Рассчитайте константу равновесия. Определите равновесный состав смеси

си (мольные доли веществ, %), полученной смешением веществ А, В, С в мольном соотношении 4 : 3 : 1 при той же температуре.

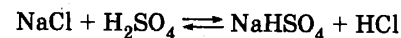
*7-20. Смешали по 3 моль веществ А, В и С. После установления равновесия $2\text{A} = \text{B} + \text{C}$ в системе обнаружили 3,5 моль вещества С. Рассчитайте константу равновесия. Определите равновесный состав смеси (мольные доли веществ, %), полученной смешением веществ А, В, С в мольном соотношении 4 : 2 : 1 при той же температуре.

*7-21. Для реакции $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{Br}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{HBr}_{(\text{r})}$ константа равновесия при некоторой температуре равна единице. Определите состав равновесной реакционной смеси (в % по объему), если исходная смесь содержала 2 моль Br_2 и 3 моль H_2 .

*7-22. При нагревании до некоторой температуры 36 г уксусной кислоты и 7,36 г 100%-ного этанола в присутствии серной кислоты получена равновесная смесь. Эта смесь при действии избытка раствора хлорида бария образует 4,66 г осадка, а при действии избытка раствора гидрокарбоната калия выделяет 12,1 л оксида углерода (IV) (при н. у.). Найдите количество вещества сложного эфира (в молях) в равновесной смеси, которая образуется при нагревании до той же температуры 150 г уксусной кислоты и 200 мл 90%-ного этанола (плотность 0,82 г/мл) в присутствии серной кислоты в качестве катализатора.

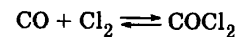
7-23. 1 моль смеси этилена с водородом, имеющей плотность по водороду 9, нагрели в замкнутом сосуде с платиновым катализатором при 350 °С, при этом давление в сосуде уменьшилось на 20%. Рассчитайте выход реакции в % от теоретического. На сколько процентов уменьшится давление в сосуде, если для проведения эксперимента в тех же условиях использовать один моль смеси тех же газов, имеющей плотность по водороду 10?

7-24. Исходные концентрации хлорида натрия и серной кислоты в реакции



равны соответственно 1 и 2,5 моль/л. После установления равновесия концентрация хлористого водорода стала 0,75 моль/л. Чему равна константа равновесия?

7-25. Равновесие реакции



устанавливается при концентрациях (в моль/л): $[\text{CO}] = 0,55$; $[\text{Cl}_2] = 0,05$; $[\text{COCl}_2] = 0,95$. Определите исходные концентрации оксида углерода (II) и хлора.

1. Теоретические основы химии

7-26. Как изменится массовая доля хлорида калия в насыщенном водном растворе, находящемся в равновесии с кристаллами соли, при: а) повышении температуры, б) повышении давления, в) введении в раствор твердого нитрата калия, если при 10 °С массовая доля соли в насыщенном растворе равна 23,8%, плотности насыщенного раствора, кристаллов соли и воды равны соответственно 1,16, 1,99 и 0,999 г/см³, а образование 100 мл насыщенного раствора из кристаллов и воды сопровождается поглощением 1,6 кДж теплоты?

7-27. Оксид углерода (II) смешали с водородом в молярном отношении 1 : 4 при давлении 10 МПа и температуре 327 °С в замкнутом реакторе, предназначенном для синтеза метанола. После окончания процесса давление газов в реакторе при неизменной температуре уменьшилось на 10%. Определите объемную долю паров метанола в реакционной смеси и процент превращения оксида углерода (II) в метанол.

*7-28. Оксид углерода (II) можно превратить в оксид углерода (IV) под действием водяных паров при температуре 550 °С и давлении 10⁵ Н/м². В этих условиях константа равновесия равна 5. Вычислите, какое количество воды нужно прибавить к 100 м³ газовой смеси состава 35% СО, 5% СО₂, 35% Н₂, 20% N₂ и 5% Н₂O (в % по объему), чтобы после конверсии содержание СО в осушенном газе составляло 3%.

7-29. Плотность по пропану газовой смеси, состоящей из этилена и паров воды, до пропускания через контактный аппарат для синтеза этанола была равна 0,5, а после пропускания стала равна 0,6. Определите объемную долю паров этанола в реакционной смеси и процент превращения этилена в этанол.

7-30. Смесь формальдегида и водорода имеет плотность по гелию 2,6. После пропускания этой смеси над нагретым катализатором и охлаждения газовой смеси ее плотность по гелию составила 1,2. Рассчитайте выход продукта реакции.

7-31. Смесь аммиака и метиламина, в которой на 1 атом азота приходится 4 атома водорода, поместили в реактор с 9-кратным объемом кислорода. Герметически закрытый реактор нагрели, после полного завершения реакции горения реактор охладили до первоначальной температуры. Как изменилось давление в реакторе?

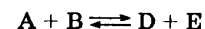
7-32. Смесь уксусного альдегида и водорода с относительной плотностью по воздуху 0,475 пропустили над нагретым никелевым катализатором. Реакция прошла с выходом 47,5%. Вычислите плотность по водороду газовой смеси на выходе из реактора.

Глава 7. Химическое равновесие

*7-33. В стальном резервуаре находятся карбонат кальция и воздух под давлением 1 атм при температуре 27 °С. Резервуар нагрели до 800 °С и дождался установления равновесия. Вычислите константу равновесия K_p реакции $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ при 800 °С, если известно, что равновесное давление газа в резервуаре при этой температуре равно 3,82 атм, а при 27 °С CaCO_3 не разлагается.

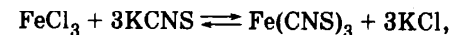
7-34. Ионное произведение воды при 25 °С равно 10⁻¹⁴, а при температуре кипения увеличивается до 10⁻¹². Вычислите рН воды при температуре кипения.

7-35. В реакции



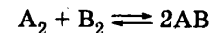
после установления равновесия концентрация [A] увеличена в 2 раза, а [D] — в 4 раза. В каком направлении сместится равновесие реакции?

7-36. В каком направлении сместится равновесие реакции



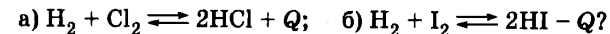
если концентрацию хлорида железа увеличить с 0,1 до 0,3 моль/л, а концентрацию хлорида калия — с 0,4 до 1,2 моль/л?

7-37. В равновесной газообразной системе

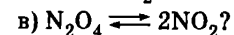
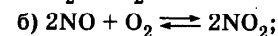
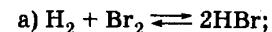


давление газовой смеси увеличено: а) в 2 раза; б) в 4 раза. Как это повлияет на равновесие системы?

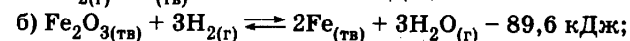
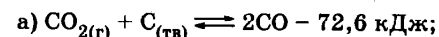
7-38. Как будет влиять увеличение температуры на состояние равновесия в следующих реакциях:

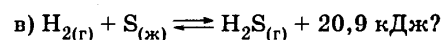


7-39. Как будет влиять увеличение давления на состояние равновесия в следующих реакциях:

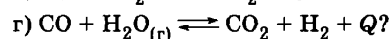
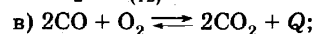
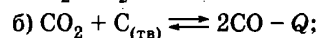
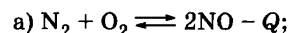


7-40. Какие факторы способствуют смещению равновесия в сторону образования продуктов в реакциях:





7-41. Для каких из указанных реакций уменьшение объема сосуда приведет к смещению равновесия в том же направлении, что и понижение температуры:



7-42. Как можно обосновать оптимальные условия промышленного синтеза аммиака с высоким выходом на основе термохимического уравнения реакции: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + 91,8 \text{ кДж}$ и с учетом того, что при низких температурах скорость прямой реакции очень мала?

7-43. Известно, что теплота превращения графита в алмаз невелика: $\text{C}_{\text{графит}} \rightleftharpoons \text{C}_{\text{алмаз}} - 1,9 \text{ кДж}$. Казалось бы, в таком случае при нагревании легко осуществить синтез искусственных алмазов. Однако на практике для смещения равновесия приходится проводить процесс при очень высоких давлениях. Дайте обоснование этим фактам, учитывая, что плотность алмаза ($3,51 \text{ г/см}^3$) существенно больше плотности графита ($2,25 \text{ г/см}^3$).

ГЛАВА 8

Растворы

Растворами называют гомогенные системы, содержащие не менее двух веществ. Могут существовать растворы твердых, жидких и газообразных веществ в жидких растворителях, а также однородные смеси (растворы) твердых, жидких и газообразных веществ. Как правило, вещество, взятое в избытке и в том же агрегатном состоянии, что и сам раствор, принято считать растворителем, а компонент, взятый в недостатке, — растворенным веществом. В зависимости от агрегатного состояния растворителя различают газообразные, жидкие и твердые растворы.

Газообразными растворами являются воздух и другие смеси газов. К жидким растворам относят гомогенные смеси газов, жидкостей и твердых тел с жидкостями. Твердыми растворами являются многие сплавы. Наибольшее значение имеют жидкие смеси, в кото-

рых растворителем является жидкость. Наиболее распространенный неорганический растворитель — вода. Из органических веществ в качестве растворителей используют метанол, этанол, диэтиловый эфир, ацетон, бензол, четыреххлористый углерод и др.

Раствор, находящийся в равновесии с растворяемым веществом, называют *насыщенным*. В насыщенном растворе вещество более раствориться не может. Раствор, в котором можно растворить добавочное количество вещества, называют *ненасыщенным*. Существуют также пересыщенные растворы, которые представляют собой очень неустойчивые системы, способные самопроизвольно превращаться в насыщенный раствор.

Способность веществ растворяться в различных растворителях может изменяться в очень широких пределах. Так, растворимость неорганических солей в воде меняется от 10^{-15} (сульфиды тяжелых металлов) до сотен граммов (AgNO_3) на 100 г воды. Растворимость газов в воде при обычных условиях может изменяться от 0,02 объемов (H_2) до 700 объемов (NH_3) на один объем воды.

Растворимость веществ зависит от природы растворителя, температуры и давления. Вещества с ионным или ковалентным полярным типом связи, как правило, хорошо растворимы в полярных растворителях, например в воде. Аналогично неполярные вещества обычно хорошо растворимы в неполярных органических растворителях.

С повышением температуры растворимость почти всех твердых и жидких веществ в жидких растворителях увеличивается, хотя и в разной степени. Напротив, растворимость газов в жидкостях с повышением температуры уменьшается. Давление оказывает незначительное влияние на растворимость твердых и жидких веществ, но сильно влияет на растворимость газов, которая прямо пропорциональна давлению.

Количественный состав раствора выражается с помощью понятия «концентрация», под которым понимается содержание растворенного вещества в единице массы или объема раствора. Чаще всего для выражения состава раствора используют массовую долю, молярную концентрацию (молярность) и мольную долю.

Массовая доля ω — это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$\omega(X) = m(X) / m(\text{р-ра}).$$

Массовую долю выражают в долях единицы или в процентах (например, $\omega = 0,01$, или $\omega = 1\%$).

1. Теоретические основы химии

Молярная концентрация (молярность) C показывает число молей растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора:

$$C(X) = \nu(X)/V(p\text{-ра}),$$

где V — объем раствора (в л). Молярная концентрация выражается в моль/л. Эта размерность иногда обозначается M , например: 2 M NaOH.

Молярная концентрация растворенного вещества C и его массовая доля ω связаны соотношениями:

$$C(X) = 1000 \cdot \omega(X) \cdot \rho(p\text{-ра})/M(X),$$

$$\omega(X) = C(X) \cdot M(X)/(1000\rho),$$

где ω выражена в долях единицы; $M(X)$ — молярная масса растворенного вещества, г/моль; ρ — плотность раствора, г/мл.

Молярная доля растворенного вещества x — безразмерная величина, равная отношению количества растворенного вещества к общему количеству веществ в растворе:

$$x(X) = \nu(X)/\nu_{\text{общ}}.$$

Для характеристики насыщенных растворов используют *растворимость* (или, что то же, коэффициент растворимости) s , которая показывает максимальную массу вещества, способную раствориться в 100 г растворителя при данной температуре:

$$s = m(\text{в-ва})/m(\text{р-ля}) \cdot 100.$$

Массовая доля вещества в насыщенном растворе связана с растворимостью соотношением:

$$\omega = s/(s + 100).$$

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 6], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 6], [Третьяков, § 22—25], [Фримантл, т. 1, гл. 8], [Бабков, 1998, гл. 4], [Еремина, 1998, § 5.1].

§ 8.1. Типовые задачи с решениями

Задача 8-1. Найдите молярную концентрацию 30%-ной серной кислоты (плотность раствора 1,22 г/мл).

Решение. 1-й способ. Можно воспользоваться формулой, связывающей молярную концентрацию с массовой долей:

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1000 \cdot 0,3 \cdot 1,22/98 = 3,73 \text{ моль/л.}$$

Глава 8. Растворы

2-й способ. Можно воспользоваться общим свойством концентраций, а именно: любая концентрация (в том числе молярная концентрация и массовая доля) не зависит от общей массы раствора. Это означает, что для расчетов мы можем выбрать любой удобный объем раствора, например, 1 л. Масса раствора равна $1000 \cdot 1,22 = 1220$ г. Найдём количество вещества серной кислоты в этом растворе: $\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1220 \cdot 0,3/98 = 3,73$ моль. Молярная концентрация серной кислоты равна: $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu(\text{H}_2\text{SO}_4)/V(p\text{-ра}) = 3,73/1 = 3,73$ моль/л.

О т в е т. 3,73 моль/л H_2SO_4 .

Задача 8-2. Массовая доля сульфата калия в насыщенном при 10 °С водном растворе равна 8,44%. Вычислите массу сульфата калия, которая растворится в 100 г воды при этой же температуре.

Решение. Обозначим $m(\text{K}_2\text{SO}_4) = x$ г, тогда $m(p\text{-ра}) = 100 + x$, а массовая доля K_2SO_4 равна:

$$\omega(\text{K}_2\text{SO}_4) = x/(100 + x) = 0,0844 \text{ (по условию),}$$

откуда $x = 9,22$ г.

О т в е т. 9,22 г K_2SO_4 .

Задача 8-3. В 100 мл воды растворили 20 г пентагидрата сульфата меди (II). Рассчитайте массовую долю соли в полученном растворе.

Решение. Для определения массовой доли вещества надо найти два значения: массы вещества и массы раствора. В данном случае масса раствора равна:

$$m(p\text{-ра}) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 100 + 20 = 120 \text{ г.}$$

Для определения массы вещества надо найти, сколько безводной соли CuSO_4 ($M = 160$ г/моль) содержится в 20 г кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M = 250$ г/моль). Легче всего это сделать через количество вещества: $\nu(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 20/250 = 0,08$ моль = $\nu(\text{CuSO}_4)$. Масса безводной соли равна: $m(\text{CuSO}_4) = 0,08 \cdot 160 = 12,8$ г. Массовая доля сульфата меди (II) равна:

$$\omega(\text{CuSO}_4) = 12,8/120 = 0,107, \text{ или } 10,7\%.$$

О т в е т. 10,7% CuSO_4 .

Задача 8-4. Сколько граммов нитрата серебра выпадает в осадок из 10 г раствора, насыщенного при 80 °С, при охлаждении его до

20 °С? Растворимость AgNO_3 составляет 635 г при 80 °С и 228 г при 20 °С.

Решение. Найдем состав исходного раствора. Массовая доля вещества в насыщенном растворе (ω) связана с растворимостью (s) соотношением:

$$\omega = s/(s + 100).$$

При 80 °С $\omega(\text{AgNO}_3) = 635/735 = 0,864$, $m(\text{AgNO}_3) = 10 \cdot 0,864 = 8,64$ г.

Пусть при охлаждении выпало x г AgNO_3 . Тогда масса конечного раствора равна $(10 - x)$ г, а массовая доля соли в охлажденном растворе равна:

$$\omega(\text{AgNO}_3) = (8,64 - x)/(10 - x) = 228/328,$$

откуда $x = 5,54$ г.

О т в е т. 5,54 г AgNO_3 .

Задача 8-5. Сколько нужно взять воды и кристаллогидрата состава $\text{XY} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 400$) для получения насыщенного при 90 °С раствора, при охлаждении которого до 40 °С выпадает 0,5 моль кристаллогидрата состава $\text{XY} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$? Растворимость безводной соли XY : 90 г при 90 °С, 60 г при 40 °С.

Решение. Молярные массы: $M(\text{XY} \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 400$ г/моль, $M(\text{XY} \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 400 - 72 = 328$ г/моль, $M(\text{XY}) = 400 - 180 = 220$ г/моль.

Обозначим $\nu(\text{XY} \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = x$ моль, $\nu(\text{H}_2\text{O}) = y$ моль. Запишем условия насыщенности растворов XY при 90 и при 40 °С, используя формулу $\omega = s/(s + 100)$ для массовой доли вещества в насыщенном растворе.

При 90 °С

$$\omega(\text{XY}) = m(\text{XY})/m(\text{р-ра}) = 220x/(400x + 18y) = 90/190.$$

При 40 °С

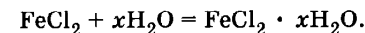
$$\omega(\text{XY}) = m(\text{XY})/m(\text{р-ра}) = 220 \cdot (x - 0,5)/(400x + 18y - 0,5 \cdot 328) = 60/160.$$

Решая систему, находим: $x = 1,06$, $y = 3,79$. Массы веществ: $m(\text{XY} \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1,06 \cdot 400 = 424$ г; $m(\text{H}_2\text{O}) = 3,79 \cdot 18 = 68,2$ г.

О т в е т. 424 г $\text{XY} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 68,2 г H_2O .

***Задача 8-6.** В 40 г насыщенного водного раствора хлорида железа (II) внесли 10 г безводной соли. Полученную смесь нагрели до полного растворения, а затем охладили до исходной температуры. При этом выпало 24,3 г осадка кристаллогидрата. Установите формулу кристаллогидрата, если известно, что насыщенный раствор содержит 38,5% безводной соли.

Решение. Пусть в состав кристаллогидрата входит x молекул воды:



После выпадения осадка кристаллогидрата масса конечного раствора $40 + 10 - 24,3 = 25,7$ г, в котором $25,7 \cdot 0,385 = 9,90$ г FeCl_2 . В исходном растворе содержалось $40 \cdot 0,385 = 15,4$ г FeCl_2 , следовательно, в составе 24,3 г выпавшего кристаллогидрата было $15,4 + 10 - 9,9 = 15,5$ г FeCl_2 .

Для массовой доли FeCl_2 ($M = 127$ г/моль) в кристаллогидрате $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($M = 127 + 18x$ г/моль) можно составить соотношение:

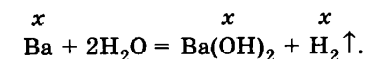
$$\frac{15,5}{24,3} = \frac{127}{127 + 18x},$$

откуда $x = 4$.

О т в е т. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Задача 8-7. Какое количество вещества бария нужно взять, чтобы при его взаимодействии с 1 л воды образовался 2%-ный раствор гидроксида бария?

Решение. При растворении бария в воде происходит реакция:



Пусть в реакцию вступило x моль Ba , тогда образовалось по x моль $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ($M = 171$ г/моль) и H_2 . Масса вещества $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в растворе составляет 171х г, а масса раствора равна:

$$m(\text{р-ра}) = 1000 + m(\text{Ba}) - m(\text{H}_2) = 1000 + 137x - 2x = 1000 + 135x.$$

Массовая доля гидроксида бария равна:

$$\omega(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 171x/(1000 + 135x) = 0,02,$$

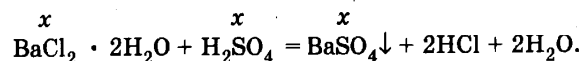
откуда $x = 0,119$.

О т в е т. 0,119 моль Ba .

1. Теоретические основы химии

Задача 8-8. Какую массу $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ необходимо добавить к 100,0 мл 40,0% -ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,30$ г/мл), чтобы получить раствор, в котором массовая доля серной кислоты равна 10,0%?

Решение. При растворении кристаллогидрата хлорида бария в серной кислоте происходит реакция:



В исходном растворе массой $100 \cdot 1,3 = 130$ г содержалось $130 \cdot 0,4 = 52$ г серной кислоты. Пусть к этому раствору добавили x моль $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 244$ г/моль), тогда прореагировало x моль H_2SO_4 и образовалось x моль осадка BaSO_4 ($M = 233$ г/моль). Масса полученного раствора: $m(\text{р-ра}) = 130 + m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - m(\text{BaSO}_4) = 130 + 244x - 233x = 130 + 11x$ г. Масса серной кислоты в этом растворе была равна: $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 52 - 98x$ г.

По условию массовая доля серной кислоты в полученном растворе равна 10%, тогда:

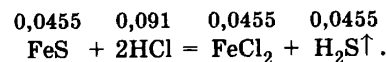
$$\frac{52 - 98x}{130 + 11x} = 0,1,$$

откуда $x = 0,394$. Масса добавленного кристаллогидрата составляет $0,394 \cdot 244 = 96,0$ г.

Ответ. 96,0 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Задача 8-9. Рассчитайте массовые доли веществ в растворе, образовавшемся при действии 25 мл 20% -ной соляной кислоты (плотность 1,1 г/мл) на 4,0 г сульфида железа (II).

Решение. Растворение сульфида железа (II) в соляной кислоте описывается уравнением:



$m(\text{р-ра HCl}) = 25 \cdot 1,1 = 27,5$ г. $m(\text{HCl}) = 27,5 \cdot 0,2 = 5,5$ г. $\nu(\text{HCl}) = 5,5/36,5 = 0,151$ моль. $\nu(\text{FeS}) = 4,0/88 = 0,0455$ моль. FeS находится в недостатке, и расчет по уравнению реакции надо вести по FeS.

В результате реакции образуется по 0,0455 моль FeCl_2 (массой $0,0455 \cdot 127 = 5,78$ г) и H_2S (массой $0,0455 \cdot 34 = 1,55$ г) и расходуются 0,091 моль HCl. В растворе останется $0,151 - 0,091 = 0,060$ моль HCl массой $0,060 \cdot 36,5 = 2,19$ г.

Глава 8. Растворы

Масса образовавшегося раствора равна:

$$m(\text{р-ра}) = 27,5 + m(\text{FeS}) - m(\text{H}_2\text{S}) = 27,5 + 4,0 - 1,55 = 30,0 \text{ г}.$$

Массовые доли веществ в растворе:

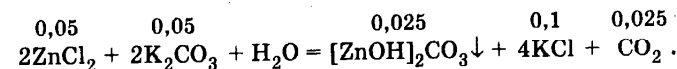
$$\omega(\text{FeCl}_2) = 5,78/30,0 = 0,193, \text{ или } 19,3\%,$$

$$\omega(\text{HCl}) = 2,19/30,0 = 0,073, \text{ или } 7,3\%.$$

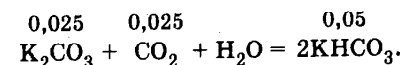
Ответ. 19,3% FeCl_2 , 7,3% HCl.

***Задача 8-10.** К 50 мл раствора карбоната калия с концентрацией 3 моль/л и плотностью 1,30 г/мл медленно добавлено 35,7 мл 17% -ного раствора хлорида цинка с плотностью 1,12 г/мл. Выпавший осадок отфильтрован. Вычислите массовые доли соединений, содержащихся в полученном фильтрате.

Решение. При добавлении хлорида цинка к раствору карбоната калия образуется основная соль:



$\nu(\text{ZnCl}_2) = 35,7 \cdot 1,12 \cdot 0,17/136 = 0,05$ моль, $\nu(\text{K}_2\text{CO}_3) = 3 \cdot 0,05 = 0,15$ моль — избыток. Этот избыток реагирует с выделяющимся углекислым газом с образованием гидрокарбоната калия:



В полученном после отделения осадка фильтрате находятся: 0,1 моль KCl, 0,05 моль KHCO_3 , $(0,15 - 0,05 - 0,025) = 0,075$ моль K_2CO_3 . Масса фильтрата равна: $m(\text{ф-та}) = m(\text{р-ра K}_2\text{CO}_3) + m(\text{р-ра ZnCl}_2) - m([\text{ZnOH}]_2\text{CO}_3) = 50 \cdot 1,30 + 35,7 \cdot 1,12 - 0,025 \cdot 224 = 99,4$ г.

Массовые доли веществ в полученном фильтрате равны:

$$\omega(\text{KCl}) = 0,1 \cdot 74,5/99,4 = 0,075;$$

$$\omega(\text{KHCO}_3) = 0,05 \cdot 100/99,4 = 0,050;$$

$$\omega(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,075 \cdot 138/99,4 = 0,104.$$

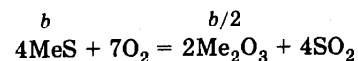
Ответ. 7,5% KCl, 5,0% KHCO_3 , 10,4% K_2CO_3 .

***Задача 8-11.** Сульфид металла MeS (металл проявляет в соединениях степени окисления +2 и +3) массой 1,76 г подвергли обжигу в избытке кислорода. Твердый остаток растворили в строго необходимом количестве 29,4% -ной серной кислоты. Массовая доля соли в полученном растворе составляет 34,5%. При охлаждении это-

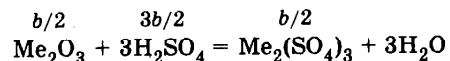
1. Теоретические основы химии

го раствора выпало 2,9 г кристаллогидрата, а массовая доля соли снизилась до 23,0%. Установите формулу кристаллогидрата.

Решение. Пусть молярная масса неизвестного металла равна X г/моль, тогда количество вещества сульфида равно $\nu(\text{MeS}) = 1,76/(X + 32)$. Для краткости обозначим это количество через b . В результате обжига b моль сульфида MeS в избытке кислорода по уравнению



образовалось $b/2$ моль оксида Me_2O_3 , для растворения которого по уравнению



потребовалось $3b/2$ моль H_2SO_4 . Масса 29,4%-ного раствора H_2SO_4 составляет $(3b/2) \cdot 98/0,294 = 500b$ г. Общая масса раствора равна: $m(\text{р-ра}) = m(\text{Me}_2\text{O}_3) + m(\text{р-ра } \text{H}_2\text{SO}_4) = b/2 \cdot (2X + 48) + 500b = (X + 524)b$ г.

Масса соли в растворе равна: $m(\text{Me}_2(\text{SO}_4)_3) = b/2 \cdot (2X + 288) = (X + 144)b$ г. По условию массовая доля $\text{Me}_2(\text{SO}_4)_3$ составляет 34,5%:

$$\frac{(X + 144)b}{(X + 524)b} = 0,345,$$

откуда $X = 56$ ($b = 0,02$). Исходный сульфид — FeS , в растворе содержится $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ массой $(X + 144)b = 200 \cdot 0,02 = 4,0$ г. Исходная масса раствора (до охлаждения) равна $(X + 524)b = 580 \cdot 0,02 = 11,6$ г.

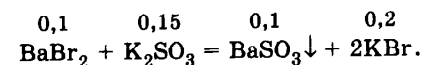
При охлаждении этого раствора выпало 2,9 г кристаллогидрата, следовательно, общая масса раствора стала равна $11,6 - 2,9 = 8,7$ г. Масса $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в оставшемся растворе равна $8,7 \cdot 0,23 = 2,0$ г; в выпавших кристаллах содержится $4,0 - 2,0 = 2,0$ г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, что соответствует $2,0/400 = 0,005$ моль. Масса воды в кристаллах равна $2,9 - 2,0 = 0,9$ г, что соответствует $0,9/18 = 0,05$ моль. Количество вещества воды в кристаллах в 10 раз превосходит количество вещества соли, следовательно, формула кристаллогидрата — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

О т в е т. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Глава 8. Растворы

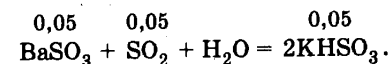
***Задача 8-12.** К 150 г 19,8%-ного раствора бромида бария добавили 23,7 г сульфита калия. Через образовавшуюся смесь пропустили при перемешивании 2,24 л оксида серы (IV) (н. у.). Определите массу полученного осадка и массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

Решение. При добавлении сульфита калия к раствору бромида бария происходит обменная реакция:

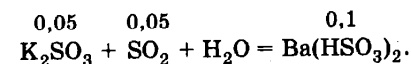


Количество вещества $\nu(\text{K}_2\text{SO}_3) = 23,7/158 = 0,15$ моль, $\nu(\text{BaBr}_2) = 150 \cdot 0,198/297 = 0,1$ моль — недостаток. В результате реакции сульфита бария образовалось $\nu(\text{BaSO}_3) = 0,1$ моль, в растворе осталось $(0,15 - 0,1) = 0,05$ моль K_2SO_3 .

SO_2 в первую очередь реагирует с находящимся в растворе K_2SO_3 по уравнению ($\nu(\text{SO}_2) = 2,24/22,4 = 0,1$ моль — избыток):



Оставшиеся $(0,1 - 0,05) = 0,05$ моль SO_2 частично растворяют осадок BaSO_3 :



После этой реакции осадка осталось $\nu(\text{BaSO}_3) = 0,1 - 0,05 = 0,05$ моль. Масса осадка равна $m(\text{BaSO}_3) = 0,05 \cdot 217 = 10,85$ г.

В конечном растворе находятся 0,2 моль KBr массой $0,2 \cdot 119 = 23,8$ г, 0,1 моль KHSO_3 массой $0,1 \cdot 120 = 12,0$ г и 0,05 моль $\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2$ массой $0,05 \cdot 299 = 14,95$ г. Масса раствора равна $m(\text{р-ра}) = m(\text{р-ра } \text{BaBr}_2) + m(\text{K}_2\text{SO}_3) + m(\text{SO}_2) - m(\text{BaSO}_3) = 150 + 23,7 + 0,1 \cdot 64 - 10,85 = 169,3$ г. Массовые доли солей в растворе равны:

$$\omega(\text{KBr}) = 23,8/169,3 = 0,141, \text{ или } 14,1\%;$$

$$\omega(\text{KHSO}_3) = 12,0/169,3 = 0,0709, \text{ или } 7,09\%;$$

$$\omega(\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2) = 14,95/169,3 = 0,0883, \text{ или } 8,83\%.$$

О т в е т. 10,85 г осадка BaSO_3 ; 14,1% KBr , 7,09% KHSO_3 , 8,83% $\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2$.

§ 8.2. Задачи и упражнения

8-1. Приведите по два примера газов, хорошо и плохо растворяющихся в воде.

8-2. Приведите примеры жидкостей, практически не растворяющихся друг в друге, а также примеры жидкостей, неограниченно смешивающихся друг с другом.

8-3. В воде растворили 11,2 г гидроксида калия, объем раствора довели до 257 мл. Определите молярную концентрацию раствора.

8-4. Сколько граммов хлорида калия содержится в 750 мл 10%-ного раствора, плотность которого равна 1,063 г/мл?

8-5. Смешали 250 г 10%-ного и 750 г 15%-ного растворов глюкозы. Вычислите массовую долю глюкозы в полученном растворе.

8-6. 1 мл 25%-ного раствора содержит 0,458 г растворенного вещества. Какова плотность этого раствора?

8-7. Имеется 30%-ный раствор азотной кислоты (плотность 1,2 г/мл). Какова молярная концентрация этого раствора?

8-8. Растворимость хлорида натрия при 25 °С равна 36,0 г в 100 г воды. Определите массовую долю соли в насыщенном растворе при этой температуре.

8-9. Массовая доля нитрата серебра в насыщенном при 20 °С водном растворе равна 69,5%. Вычислите массу этой соли, которая растворится в 100 г воды при этой же температуре.

8-10. Какова должна быть массовая доля хлороводорода в соляной кислоте, чтобы в ней на 10 моль воды приходился 1 моль хлороводорода?

8-11. Мольная доля сахарозы в водном растворе равна 2%. Рассчитайте массовую долю сахарозы в этом растворе.

8-12. Чему равна массовая доля серной кислоты в растворе, в котором числа атомов водорода и кислорода равны между собой?

8-13. В каком соотношении по массе надо смешать 10%-ный и 30%-ный раствор вещества, чтобы получить 15%-ный раствор?

8-14. Какой объем формальдегида (при н. у.) нужно растворить в воде, чтобы получить 1 л формалина (40%-ный раствор формальдегида с плотностью 1,11 г/мл)?

8-15. Упарили вдвое (по объему) 2 л 10%-ного раствора NaCl (плотность 1,07 г/мл). Определите молярную концентрацию полученного раствора.

8-16. Рассчитайте мольные доли спирта и воды в 96%-ном растворе этилового спирта.

8-17. Сколько граммов сульфата калия выпадает в осадок из 400 г раствора, насыщенного при 80 °С, при охлаждении его до

20 °С? Растворимость K_2SO_4 составляет 21,4 г при 80 °С и 11,1 г при 20 °С.

8-18. Какая масса гексагидрата хлорида магния выпадет из 300 г насыщенного при 80 °С раствора при охлаждении до 20 °С, если растворимость безводной соли при этих температурах равна 65,8 и 54,8 г соответственно?

8-19. В 100 г воды растворили 60 г моногидрата сульфата магния при 80 °С. Какая масса гептагидрата сульфата магния выделится при охлаждении полученного раствора до 20 °С, если растворимость безводной соли при этой температуре равна 35,1 г?

*8-20. При охлаждении от температуры t_1 до температуры t_2 растворимость некоторой соли уменьшается в a раз. Имеется раствор соли, насыщенный при температуре t_1 . Какая доля соли выпадет в осадок при охлаждении раствора до температуры t_2 , если известно, что соль не образует кристаллогидратов?

8-21. Какова будет массовая доля и молярная концентрация азотной кислоты в растворе, если к 40 мл 96%-ного раствора HNO_3 (плотность 1,5 г/мл) прилить 30 мл 48%-ного раствора HNO_3 (плотность 1,3 г/мл)? Полученный раствор имеет плотность 1,45 г/мл.

8-22. Растворимость бромоводорода в воде при н. у. равна 221 г. Сколько объемов бромоводорода может раствориться в одном объеме воды при этих условиях?

8-23. При 20 °С и атмосферном давлении в одном объеме воды растворяется 450 объемов хлороводорода. Вычислите массовую долю вещества в насыщенном при этой температуре растворе (предполагаем, что при растворении хлороводорода объем раствора не изменяется). Как получить более концентрированный раствор?

8-24. 100 л хлороводорода (н. у.) растворены в 1 л воды. Полученный раствор занимает объем 1,09 л. Вычислите массовую долю хлороводорода в растворе и молярную концентрацию этого раствора.

8-25. Рассчитайте объем концентрированной хлороводородной кислоты (плотность 1,19 г/мл), содержащей 38% хлороводорода, необходимого для приготовления 1 л 2 М раствора.

8-26. Колба заполнена сухим хлороводородом (при н. у.). Затем колбу заполнили водой, в которой полностью растворился хлороводород. Определите массовую долю хлороводорода в растворе.

8-27. Через 1 л раствора аммиака с массовой долей, равной 10% (плотность 0,96 г/мл), пропустили 100 л аммиака (н. у.). Вычислите массовую долю аммиака в образовавшемся растворе.

1. Теоретические основы химии

8-28. Через 250 г 5,75%-ного раствора аммиака пропустили 10,5 л аммиака (20 °С, 101 кПа), при этом получился раствор с плотностью 0,963 г/мл. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

8-29. Растворимость углекислого газа в воде при давлении 1 атм равна: 1,7 объема и 0,9 объема на один объем воды при 0 °С и 20 °С соответственно. Какая масса углекислого газа выделится из 500 г насыщенного водного раствора при нагревании от 0 до 20 °С?

8-30. Кристаллогидрат сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) массой 5 г растворили в количестве вещества воды 5 моль. Рассчитайте массовую долю соли в полученном растворе.

8-31. Какую массу железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и воды надо взять для приготовления 1 кг 7,6%-ного раствора сульфата железа (II)?

8-32. При растворении вещества в соляной кислоте масса раствора уменьшилась. Напишите уравнение данной реакции.

8-33. Сколько граммов кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необходимо добавить к 100 мл 8%-ного раствора сульфата натрия (плотность 1,07 г/мл), чтобы удвоить массовую долю вещества в растворе?

8-34. Из 500 г 40%-ного раствора сульфата железа (II) при охлаждении выпало 100 г его кристаллогидрата (кристаллизуется с семью молекулами воды). Какова массовая доля вещества в оставшемся растворе?

*8-35. В 80 г насыщенного водного раствора бромиды кальция внесли 20 г безводной соли. Полученную смесь нагрели до полного растворения, а затем охладил до исходной температуры. При этом выпало 41,5 г осадка кристаллогидрата. Установите формулу кристаллогидрата, если известно, что насыщенный раствор содержит 58,7% безводной соли.

*8-36. В 60 г насыщенного водного раствора сульфата натрия внесли 10 г безводной соли. Полученную смесь нагрели до полного растворения, а затем охладил до исходной температуры. При этом выпало 35,4 г осадка кристаллогидрата. Установите формулу кристаллогидрата, если известно, что насыщенный раствор содержит 34,2% безводной соли.

*8-37. Сколько нужно взять воды и кристаллогидрата состава $\text{XY} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 200$) для получения насыщенного при 80 °С раствора, при охлаждении которого до 40 °С выпадает 0,5 моль кристаллогидрата состава $\text{XY} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$? Растворимость безводной соли XY: 80 г при 80 °С, 40 г при 40 °С.

Глава 8. Растворы

8-38. К 40,3 мл 37,8%-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,24 г/мл) осторожно прибавлен 33,6%-ный раствор гидроксида калия до полной нейтрализации. Какая масса соли выпадает в осадок при охлаждении раствора до 0 °С, если в насыщенном при этой температуре растворе массовая доля соли составляет 11,6%?

8-39. К 44,47 мл 12,9%-ной соляной кислоты (плотность 1,06 г/мл) осторожно прибавлен 50,4%-ный раствор гидроксида калия до полной нейтрализации. Какая масса соли выпадает в осадок при охлаждении раствора до 0 °С, если в насыщенном при этой температуре растворе массовая доля соли составляет 22,2%?

*8-40. Под стеклянным колпаком помещают в открытых сосудах 400 г насыщенного раствора сульфата магния и 20 г безводного сульфата натрия. В результате поглощения паров воды сульфат натрия превращается в кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Определите массу кристаллогидрата сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, выделившегося из раствора после окончания гидратации сульфата натрия. Растворимость сульфата магния — 35,5 г на 100 г воды.

8-41. К 100 мл 10,6%-ного раствора хлорида кальция (плотность 1,05 г/мл) добавили 30 мл 38,6%-ного раствора карбоната натрия (плотность 1,10 г/мл). Определите массовые доли соединений, содержащихся в растворе после отделения осадка.

8-42. 300 г 5%-ного раствора гидроксида натрия нейтрализовали 8%-ной соляной кислотой. Какую массу воды нужно удалить из этого раствора, чтобы получить 20%-ный раствор поваренной соли?

8-43. Через 350 г 9%-ного раствора гидроксида натрия пропустили 17 г сероводорода. Вычислите массу воды в полученном растворе.

8-44. 120 г 5%-ного раствора гидрокарбоната натрия прокипятили. Определите массовую долю вещества в растворе, образовавшемся после окончания реакции (в условиях опыта вода не испарялась).

8-45. Какое количество вещества лития нужно взять, чтобы при его взаимодействии с 200 мл воды образовался 5%-ный раствор гидроксида лития?

8-46. К 250 г 5%-ного водного раствора гидроксида натрия добавили 34,5 г оксида натрия. Вычислите массовую долю вещества в полученном растворе.

8-47. Какую массу AgNO_3 необходимо добавить к 100,0 г 5,5 М раствора HCl ($\rho = 1,10$ г/мл), чтобы получить раствор, в котором массовая доля азотной кислоты равна 10,0%?

1. Теоретические основы химии

*8-48. Какую массу $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ необходимо добавить к 47,0 мл 25,0% -ного раствора Na_2CO_3 (плотность 1,08 г/мл), чтобы получить раствор, в котором массовая доля Na_2CO_3 равна 10,0%?

8-49. Сплав меди, железа и цинка массой 6,0 г (массы всех компонентов равны) поместили в 15% -ную соляную кислоту массой 150 г. Рассчитайте массовые доли веществ в получившемся растворе.

8-50. В 500 г 2% -ного раствора фосфорной кислоты растворили 9,6 г оксида калия. Вычислите, какой объем воды выпарили из получившегося раствора, если известно, что массовая доля вещества в нем стала равной 5%.

8-51. Смешали 50 мл 0,4 М раствора гидросульфида натрия (плотность 1,2) и 30 г 5% -ного раствора гидроксида натрия. Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе.

8-52. Смешали 40 мл 0,25 М раствора дигидрофосфата калия (плотность 1,15) и 40 г 1,5% -ного раствора гидроксида калия. Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе.

8-53. Через 293 г раствора, содержащего 22 г гидроксида натрия, пропустили углекислый газ до прекращения реакции. Определите массу образовавшегося осадка, если растворимость продукта реакции в условиях опыта равна 6,9 г на 100 г воды.

8-54. Продукты полного сгорания 4,48 л сероводорода (н. у.) в избытке кислорода поглощены 53 мл 16% -ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,18 г/мл). Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе и массу осадка, который выделится при обработке этого раствора избытком гидроксида бария.

8-55. Газ, полученный при сжигании 4,48 л (н. у.) смеси метана и ацетилена, плотность которой по водороду равна 11,75, пропустили через 14% -ный раствор гидроксида калия массой 240 г. Определите массы солей в образовавшемся растворе.

8-56. Оловянную пластинку массой 16,9 г опустили в 435,5 г 20% -ного раствора бромиды железа (III). После некоторого выдерживания пластинки в растворе ее вынули, при этом оказалось, что массовая доля бромиды железа (III) стала равной массовой доле соли олова (II). Определите массу пластинки после того, как ее вынули из раствора.

*8-57. К 50 мл раствора карбоната натрия с концентрацией 2 моль/л и плотностью 1,22 г/мл медленно добавили 45,5 мл 8% -ного раствора сульфата меди с плотностью 1,10 г/мл. Выпавший осадок отфильтрован. Вычислите массовые доли соединений, содержащихся в полученном фильтрате.

Глава 9. Электролитическая диссоциация и ионные реакции в растворах

*8-58. Образец сульфида алюминия массой 1,5 г внесли в 14,4 мл 10% -ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,11 г/мл). Смесь, образовавшуюся после реакции, отфильтровали, и фильтрат разбавили до объема 50 мл. Определите молярные концентрации соединений, содержащихся в растворе после разбавления. Вычислите массу брома, которая может вступить во взаимодействие с образовавшимся раствором.

*8-59. К раствору, образовавшемуся при действии 89,3 мл раствора серной кислоты (массовая доля кислоты 39,2%, плотность раствора 1,4 г/мл) на 20,6 г гидроксида хрома (III), прибавили 225 г раствора сульфида бария (массовая доля соли 33,8%) и образовавшуюся смесь слегка нагрели до окончания реакций. Вычислите массовые доли веществ, содержащихся в растворе после окончания опыта.

*8-60. Оксид кальция, полученный при прокаливании 60 г карбоната кальция, растворен в строго необходимом количестве 36,5% -ной соляной кислоты. Полученный раствор охлажден до 0 °С. При этом выпал шестиводный гидрат соли. Насыщенный раствор при указанной температуре содержит 27,2% кристаллогидрата. Вычислите массу выпавших кристаллов.

*8-61. Сульфид металла Me_2S (металл проявляет в соединениях степени окисления +1 и +2) массой 3,2 г подвергли обжигу в избытке кислорода. Твердый остаток растворили в строго необходимом количестве 39,2% -ной серной кислоты. Массовая доля соли в полученном растворе составляет 48,5%. При охлаждении этого раствора выпало 2,5 г кристаллогидрата, а массовая доля соли снизилась до 44,9%. Установите формулу кристаллогидрата.

*8-62. К 200 г 5,0% -ного раствора хлорида кальция добавили 12,7 г карбоната натрия. Через образовавшуюся смесь пропустили при перемешивании 1,12 л углекислого газа (н. у.). Определите массу полученного осадка и массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

ГЛАВА 9

Электролитическая диссоциация
и ионные реакции в растворах

Все вещества принято условно делить по их поведению в растворах на две категории: а) вещества, растворы которых проводят ток (*электролиты*); б) вещества, растворы которых не проводят ток (*неэлектролиты*). К электролитам относится большинство неорганических кислот, оснований и солей. К неэлектролитам относятся

многие органические соединения, например кетоны, углеводы. Распад электролитов на ионы при растворении в воде называют *электролитической диссоциацией*.

Для объяснения свойств растворов электролитов была разработана теория электролитической диссоциации. Она основана на следующих положениях:

1. При растворении в воде электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы. Процесс диссоциации является обратимым.

2. Под действием электрического тока положительные ионы (катионы) движутся к катоду, отрицательные (анионы) — к аноду.

3. Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, концентрации электролита и температуры.

Степень диссоциации α — это отношение числа молекул, распавшихся на ионы (N'), к общему числу растворенных молекул (N):

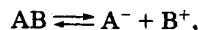
$$\alpha = N'/N,$$

где α может изменяться от 0 (диссоциации нет) до 1 (полная диссоциация).

Электролиты со степенью диссоциации больше 30% обычно называют *сильными*, со степенью диссоциации от 3 до 30% — *средними*, менее 3% — *слабыми* электролитами.

К сильным электролитам относят почти все соли, сильные кислоты (HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 (разб.)) и некоторые основания (LiOH , NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$). К слабым электролитам относятся слабые кислоты (H_2S , H_2SO_3 , CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, H_2SiO_3) и слабые основания. При этом надо иметь в виду, что *степень диссоциации зависит от концентрации раствора*. Так, например, при концентрации $C < 10^{-4}$ моль/л уксусная кислота является сильным электролитом, а при обычных концентрациях $C > 0,01$ моль/л — слабым.

Важной количественной характеристикой процесса диссоциации является константа диссоциации электролита, которая определяется как отношение произведений концентраций ионов, образующихся при диссоциации, к концентрации исходных частиц. Для электролита АВ, диссоциирующего согласно уравнению



константа диссоциации равна

$$K = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{B}^+]}{[\text{AB}]}$$

Очень важно то, что *константа диссоциации*, в отличие от степени диссоциации, не зависит от *концентрации вещества*, участвующих в равновесии. Диапазон констант равновесия для разных реакций очень большой — от 10^{-16} до 10^{15} .

Связь между константой диссоциации и степенью диссоциации можно найти следующим образом. Рассмотрим электролит АВ и обозначим его молярную концентрацию через C . По определению степени диссоциации в реакцию диссоциации вступит αC моль/л вещества АВ, и при этом образуется по αC моль/л ионов A^- и B^+ . Равновесные концентрации веществ равны: $[\text{AB}] = C - \alpha C = (1 - \alpha)C$, $[\text{A}^-] = [\text{B}^+] = \alpha C$ моль/л. Константа диссоциации равна:

$$K = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{B}^+]}{[\text{AB}]} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} C.$$

Полученное соотношение часто называют *законом разведения Оствальда*.

Для слабых электролитов степень диссоциации мала, и ей можно пренебречь в знаменателе по сравнению с единицей:

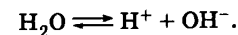
$$K \approx \alpha^2 C,$$

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Отсюда видно, что степень диссоциации электролитов увеличивается с разбавлением.

Рассмотрим некоторые конкретные константы электролитической диссоциации.

Диссоциация воды описывается уравнением:



Согласно общему определению, константа ее диссоциации равна

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Вода — очень слабый электролит, поэтому ее концентрация $[\text{H}_2\text{O}]$ остается практически постоянной при диссоциации, а следовательно, остается постоянным и значение величины

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-],$$

которую называют *ионным произведением воды*. Ионное произведение воды зависит только от температуры: во всех водных растворах $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ при 25 °С.

1. Теоретические основы химии

В чистой воде $[H^+] = [OH^-]$. Используя значение ионного произведения воды, находим:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

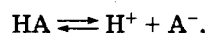
Если к воде добавить кислоту, то концентрация ионов H^+ в растворе увеличится, а концентрация ионов OH^- уменьшится. Напротив, если к воде добавить щелочь, то концентрация $[OH^-]$ увеличится, а $[H^+]$ уменьшится. Таким образом, в кислых растворах $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, в нейтральных $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л, в щелочных $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Концентрация ионов водорода в растворах разной кислотности может изменяться на много порядков. Для удобства часто используют более гладко изменяющуюся величину, а именно логарифм концентрации ионов водорода — так называемый *водородный показатель* (рН):

$$pH = -\lg [H^+].$$

В кислых растворах $pH < 7$, в нейтральных $pH = 7$, в щелочных $pH > 7$.

Рассмотрим теперь диссоциацию кислот и оснований. Одноосновные кислоты диссоциируют в водном растворе по общему уравнению

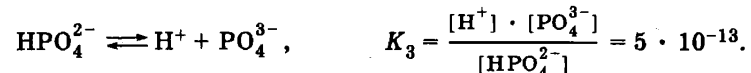
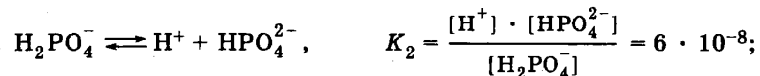
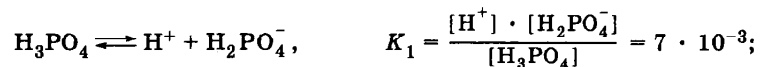


где A^- — кислотный остаток. Константа диссоциации равна

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]},$$

где индекс a (acid) обозначает кислотный тип диссоциации.

Диссоциация многоосновных кислот происходит в несколько стадий, каждая из которых характеризуется своей константой:



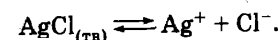
Глава 9. Электролитическая диссоциация и ионные реакции в растворах

Совершенно аналогичным образом записываются константы диссоциации оснований, например:



где индекс b (basic) обозначает основной тип диссоциации.

Диссоциацию малорастворимых веществ характеризуют с помощью специальной константы — *произведения растворимости*. Рассмотрим в качестве примера равновесие в насыщенном растворе $AgCl$:



Константа равновесия для этого процесса равна

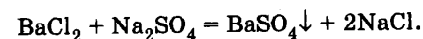
$$K = \frac{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}{[AgCl_{(тв)}}.$$

Концентрация твердого вещества $[AgCl_{(тв)}]$ остается при диссоциации постоянной, следовательно, постоянным является и произведение $[Ag^+][Cl^-]$, которое называют произведением растворимости и обозначают $IP(AgCl)$.

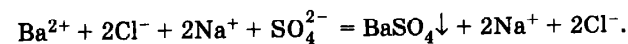
Если в растворе присутствует несколько электролитов, то между ними могут протекать реакции, которые идут практически до конца в сторону образования: а) осадков; б) газов; в) слабых электролитов.

Примеры.

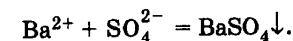
а) Образование осадков.



Полное ионное уравнение:



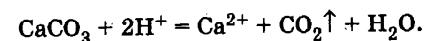
Сокращенное ионное уравнение:



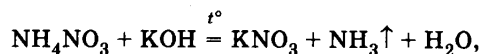
б) Образование газов:



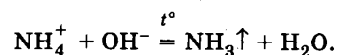
или



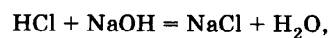
1. Теоретические основы химии



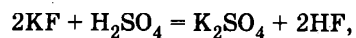
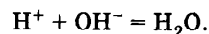
или



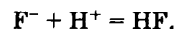
в) Образование слабых электролитов (воды, слабых кислот и оснований, комплексных соединений).



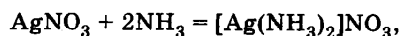
или



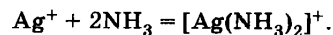
или



(Аналогичная реакция с KCl в водном растворе не идет, поскольку HCl — сильная кислота и не является слабым электролитом.)



или

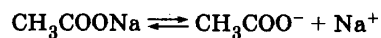


Во всех этих примерах реакции идут с образованием веществ с меньшей концентрацией ионов в растворе.

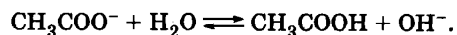
В некоторых случаях возможна химическая реакция в растворе между солью и водой. Взаимодействие солей с водой, в результате которого образуются кислота (кислая соль) или основание (основная соль), называют *гидролизом*.

Рассмотрим процессы, протекающие в водных растворах солей следующих типов.

1. Если соль образована сильным основанием и слабой кислотой (например, CH_3COONa), то в водном растворе она диссоциирует:

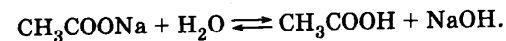


и остаток слабой кислоты стремится забрать протон у воды:

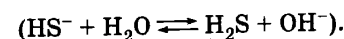
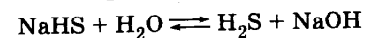
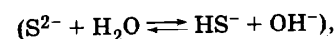
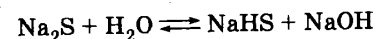


Глава 9. Электролитическая диссоциация и ионные реакции в растворах

В молекулярном виде это уравнение гидролиза выглядит так:



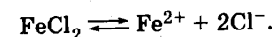
При растворении солей многоосновных кислот гидролиз протекает ступенчато, например:



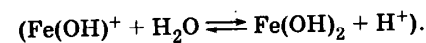
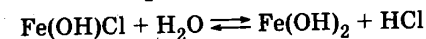
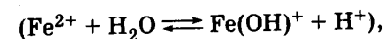
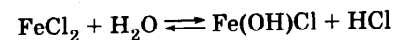
Гидролиз по второй ступени протекает в значительно более слабой степени, чем по первой.

Таким образом, при растворении в воде соли сильного основания и слабой кислоты раствор приобретает щелочную реакцию вследствие гидролиза. Чем меньше константа диссоциации кислоты, тем сильнее равновесие гидролиза соли этой кислоты смещено вправо.

2. Соли слабого основания и сильной кислоты (например, FeCl_2). В растворе эти соли диссоциируют:



Остаток слабого основания Fe^{2+} стремится отнять у воды ионы OH^- . Процесс может происходить в две стадии:

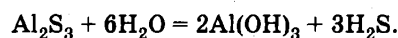


Гидролиз по второй ступени протекает в значительно более слабой степени, чем по первой.

В результате гидролиза солей слабого основания и сильной кислоты раствор приобретает кислую реакцию. Чем меньше константа диссоциации основания, тем сильнее равновесие гидролиза соли этого основания смещено вправо.

3. Соли слабого основания и слабой кислоты, например Al_2S_3 . При растворении в воде эти соли, как правило, гидролизуются полностью с образованием слабой кислоты и слабого основания:

1. Теоретические основы химии



Реакция среды в растворах подобных солей зависит от относительной силы кислоты и основания.

4. Соли сильного основания и сильной кислоты (например, NaCl) не гидролизуются, и растворы этих солей имеют нейтральную реакцию.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 6], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 6], [Третьяков, § 24, 25], [Фримантл, т. 1, гл. 8], [Бабков, 1998, гл. 7.1], [Еремина, 1998, § 5.2—5.3].

§ 9.1. Типовые задачи с решениями

Задача 9-1. Завершите приведенные ниже ионные уравнения:

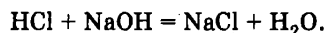
а) ион водорода + гидроксид-ион \longrightarrow

б) карбонат-ион + ион водорода \longrightarrow

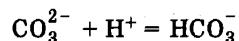
в) ион серебра + гидроксид-ион \longrightarrow

Приведите по одному уравнению в молекулярной форме, соответствующему этому ионному уравнению.

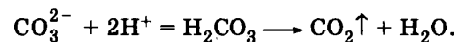
Решение. а) Ионы H^+ и OH^- реагируют с образованием воды. Эту реакцию называют реакцией нейтрализации. Ионы H^+ образуются при диссоциации сильных кислот, а ионы OH^- — при диссоциации сильных оснований:



б) При реакции карбонат-ионов с ионами водорода возможно образование гидрокарбонат-ионов:

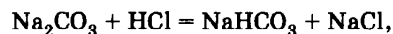


или неустойчивой угольной кислоты, которая распадается на оксид углерода (IV) и воду:

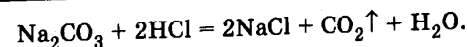


Первая реакция протекает при недостатке ионов H^+ , вторая — при их избытке.

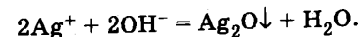
Уравнения реакций в молекулярной форме:



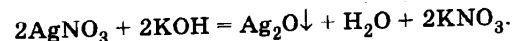
Глава 9. Электролитическая диссоциация и ионные реакции в растворах



в) Ион серебра с гидроксид-ионом образуют гидроксид серебра, который неустойчив и распадается на оксид серебра и воду:

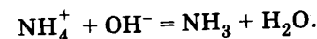


Ионы Ag^+ образуются при диссоциации растворимых солей серебра, а ионы OH^- — при диссоциации сильных оснований:

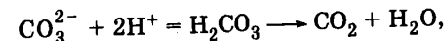


Задача 9-2. Приведите пример вещества, которое может реагировать в водном растворе с каждым из перечисленных веществ: HI, NaOH, AgNO_3 . Напишите уравнения реакций.

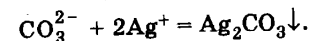
Решение. Один из способов рассуждения при решении этой задачи может быть следующим. Известно, что со щелочами в водном растворе реагируют соли аммония:



Анион в соли аммония надо подобрать таким образом, чтобы он реагировал с ионами H^+ (из HI) и Ag^+ (из AgNO_3). Этому условию удовлетворяет карбонат-ион CO_3^{2-} . С ионами H^+ он реагирует с образованием слабой неустойчивой кислоты H_2CO_3 :

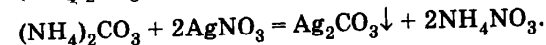
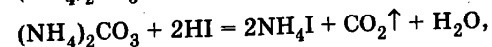
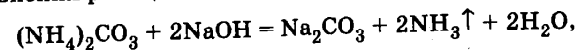


а с ионами Ag^+ — с образованием осадка Ag_2CO_3 :



Таким образом, искомое вещество — карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

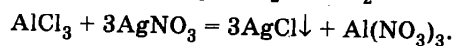
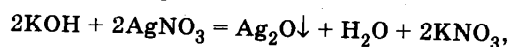
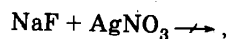
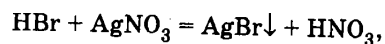
Уравнения реакций:



Ответ. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Задача 9-3. Как одним реагентом различить водные растворы HBr , NaF , KOH , AlCl_3 ? Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите их признаки.

Решение. Удобный реактив для распознавания различных солей — нитрат серебра, который с различными ионами образует осадки разного цвета.



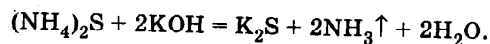
AgBr — желтоватый осадок, Ag_2O — черно-бурый, AgCl — белый. С фторидом натрия реакция не идет, поскольку фторид серебра растворим в воде.

Ответ. AgNO_3 .

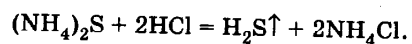
Задача 9-4. Как можно доказать наличие примеси сульфида аммония в растворе сульфата натрия?

Решение. Необходимо доказать наличие в растворе ионов, образующих сульфид аммония, — NH_4^+ и S^{2-} .

Качественная реакция на ион аммония — выделение газа при реакции со щелочью при нагревании:

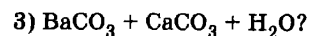
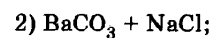
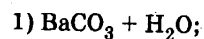


Качественная реакция на ион S^{2-} — выделение черного осадка PbS при реакции с $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в данном случае не годится, поскольку в присутствии сульфата натрия образуется большое количество другого осадка — PbSO_4 . Поэтому для доказательства присутствия ионов S^{2-} можно использовать другую реакцию, а именно — выделение дурно пахнущего газа при действии на сульфиды сильных кислот:

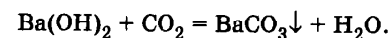


Ответ. Реакции с KOH и HCl .

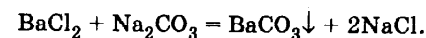
Задача 9-5. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):



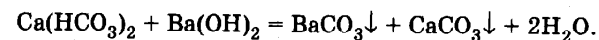
Решение. 1) Карбонат бария образуется при пропускании углекислого газа через раствор гидроксида бария:



2) Это типичная обменная реакция между двумя солями, в результате которой одна из образующихся солей выпадает в осадок:



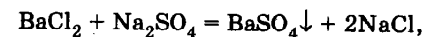
3) Данная реакция может протекать при нейтрализации кислой соли одного из металлов (бария или кальция) гидроксидом другого металла:



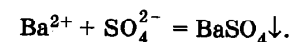
Ответ. 1) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$; 2) $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$; 3) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2$.

Задача 9-6. Смешали между собой 1 л 0,25 М раствора BaCl_2 и 1 л 0,5 М раствора Na_2SO_4 . Считая, что BaSO_4 практически нерастворим в воде, рассчитайте концентрации всех ионов, оставшихся в растворе после образования осадка (объемом осадка пренебречь).

Решение. При смешивании растворов протекает обменная реакция



или в сокращенном ионном виде:



Исходные количества ионов: $\nu(\text{Ba}^{2+}) = c \cdot V = 0,25$ моль, $\nu(\text{Cl}^-) = 2\nu(\text{Ba}^{2+}) = 0,5$ моль, $\nu(\text{SO}_4^{2-}) = 0,5$ моль, $\nu(\text{Na}^+) = 2\nu(\text{SO}_4^{2-}) = 1,0$ моль. В обменной реакции Ba^{2+} находится в недостатке, поэтому в реакцию вступило по 0,25 моль ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} . Объем полученного раствора — 2 л.

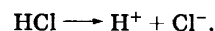
1. Теоретические основы химии

Молярные концентрации ионов: $c(\text{Cl}^-) = \nu/V = 0,5/2 = 0,25$ моль/л, $c(\text{SO}_4^{2-}) = (0,5 - 0,25)/2 = 0,125$ моль/л, $c(\text{Na}^+) = 1,0/2 = 0,5$ моль/л.

О т в е т. 0,25 моль/л Cl^- , 0,125 моль/л SO_4^{2-} , 0,5 моль/л Na^+ .

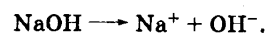
Задача 9-7. Рассчитайте pH следующих водных растворов: а) 0,1 М HCl; б) 0,1 М NaOH.

Р е ш е н и е. а) HCl — сильная кислота, практически полностью диссоциирующая по уравнению:



Из этого уравнения следует, что $[\text{H}^+] = 0,1$ моль/л, $\text{pH} = -\lg 0,1 = 1$.

б) NaOH — сильное основание, практически полностью диссоциирующее по уравнению:



Из этого уравнения следует, что $[\text{OH}^-] = 0,1$ моль/л. Концентрацию ионов водорода можно найти, воспользовавшись ионным произведением воды:

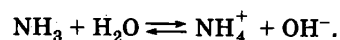
$$[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 10^{-14}/0,1 = 10^{-13} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = -\lg 10^{-13} = 13.$$

О т в е т. а) pH = 1; б) pH = 13.

Задача 9-8. Рассчитайте значение концентрации ионов водорода в растворе аммиака с концентрацией 1,5 моль/л. Константа диссоциации гидроксида аммония равна $1,7 \cdot 10^{-5}$.

Р е ш е н и е. В водном растворе аммиака устанавливается равновесие:



Константа этого равновесия равна:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

(концентрация воды практически не изменяется в результате этой реакции и не входит в константу равновесия).

Глава 9. Электролитическая диссоциация и ионные реакции в растворах

Пусть равновесная концентрация $[\text{OH}^-] = x$ моль/л, тогда $[\text{NH}_4^+] = x$, $[\text{NH}_3] = 1,5 - x$. Подставляя эти значения в выражение для константы равновесия и решая квадратное уравнение, находим: $x = 5,0 \cdot 10^{-3}$. Концентрацию ионов водорода можно найти через ионное произведение воды:

$$[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}/5,0 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

О т в е т. $[\text{H}^+] = 2,0 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

Задача 9-9. Смешали по 250 мл растворов фторида натрия (концентрация 0,2 моль/л) и нитрата лития (концентрация 0,3 моль/л). Определите массу образовавшегося осадка. Произведение растворимости фторида лития $\text{PP}(\text{LiF}) = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль²/л².

Р е ш е н и е. $\text{Li}^+ + \text{F}^- = \text{LiF} \downarrow$.

Исходные количества ионов: $\nu(\text{Li}^+) = c \cdot V = 0,3 \cdot 0,25 = 0,075$ моль, $\nu(\text{F}^-) = c \cdot V = 0,2 \cdot 0,25 = 0,05$ моль. Объем раствора после смешивания равен 0,5 л.

Пусть выпало x моль осадка LiF, тогда произведение концентраций ионов в растворе равно: $\text{PP} = [\text{Li}^+][\text{F}^-] = [(0,05 - x)/0,5] \times [(0,075 - x)/0,5] = 1,5 \cdot 10^{-3}$, откуда $x = 0,039$. Масса выпавшего осадка равна: $m(\text{LiF}) = 0,039 \cdot 26 = 1,0$ г.

О т в е т. 1,0 г LiF.

§ 9.2. Задачи и упражнения

9-1. Какие из нижеприведенных реакций идут практически до конца (укажите необходимые для этого условия):

- соляная кислота + нитрат серебра;
- серная кислота + хлорид натрия;
- сульфат натрия + гидроксид бария;
- азотная кислота + гидроксид калия;
- хлорид калия + азотная кислота;
- хлорид натрия + гидроксид калия?

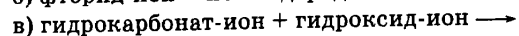
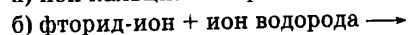
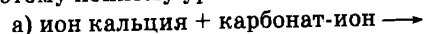
9-2. Могут ли в растворе одновременно находиться следующие пары веществ: а) NaOH и P_2O_5 ; б) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и CO_2 ; в) KOH и NaOH; г) NaHSO_4 и BaCl_2 ; д) HCl и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$? Ответ поясните.

9-3. Приведите пример растворимой в воде соли, при обработке которой как хлоридом бария, так и избытком щелочи образуется осадок. Напишите уравнения реакций.

1. Теоретические основы химии

9-4. Приведите пример растворимой в воде соли, при обработке которой как кислотой, так и щелочью (при нагревании) образуются газообразные вещества. Напишите уравнения реакций.

9-5. Завершите приведенные ниже ионные уравнения. Приведите примеры двух уравнений в молекулярной форме, соответствующих этому ионному уравнению:



9-6. Даны следующие вещества: сульфат железа (II), сульфид железа (II), аммиак, нитрат меди (II), соляная кислота, нитрат серебра, серная кислота. Напишите уравнения всех возможных реакций, протекающих попарно между предложенными веществами в водном растворе.

9-7. Как можно установить в сульфате бария наличие примеси: а) карбоната бария; б) хлорида бария?

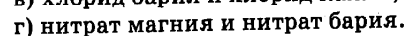
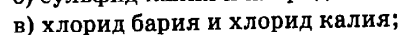
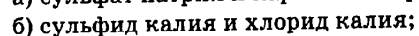
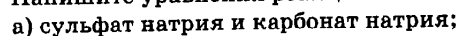
9-8. Как можно доказать наличие примеси карбоната аммония в растворе сульфата натрия?

9-9. Напишите три уравнения реакций между растворами гидроксида кальция и фосфорной кислотой.

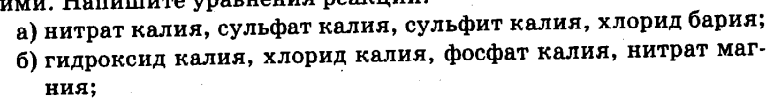
9-10. Как одним реагентом различить растворы H_2SO_3 , HI , Na_2S , KCl ? Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите их признаки.

9-11. Приведите уравнения реакций, в результате которых из раствора будут выделяться: а) два осадка; б) осадок и газ; в) два газа.

9-12. Имеется смесь двух солей. Какие вещества будут вступать в реакции в водном растворе с обеими солями; с одной из них (любой)? Напишите уравнения реакций. Смеси:



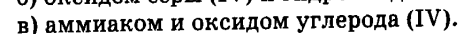
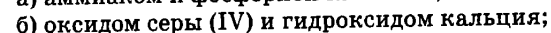
9-13. Из перечисленных ниже веществ укажите то, которое не будет вступать в обменные реакции в водном растворе с остальными. Из числа оставшихся выберите то, которое будет реагировать с двумя другими. Напишите уравнения реакций:



Глава 9. Электролитическая диссоциация и ионные реакции в растворах

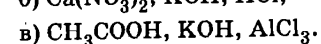
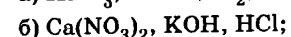
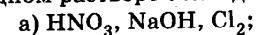
г) серная кислота, хлорид калия, гидроксид калия, оксид серы (IV).

9-14. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:



Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают.

9-15. Приведите пример вещества, которое может реагировать в водном растворе с каждым из перечисленных веществ:



Напишите уравнения реакций.

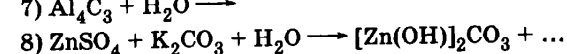
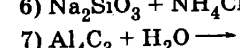
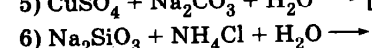
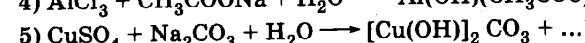
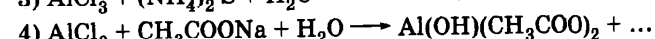
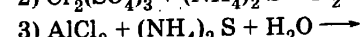
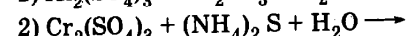
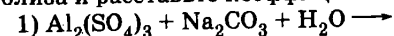
9-16. В каких случаях процесс гидролиза является обратимым? Приведите примеры.

9-17. Раствор Na_3PO_4 имеет сильнощелочную реакцию, а раствор NaH_2PO_4 — слабокислую. Дайте объяснение этим фактам.

9-18. Водные растворы каких из нижеперечисленных веществ будут вызывать изменения окраски индикатора: бромид натрия, цианид натрия, нитрат цезия, фосфат калия, перхлорат калия, дигидрофосфат натрия, бромид железа (III), ацетат натрия, бромид аммония, ацетат алюминия? Напишите сокращенные ионные уравнения процессов, протекающих при взаимодействии указанных солей с водой.

9-19. С помощью какого одного реактива можно различить растворы нитрата калия, сульфата цинка и сульфида калия? Напишите уравнения реакций.

*9-20. Запишите окончания уравнений следующих реакций гидролиза и расставьте коэффициенты:



1. Теоретические основы химии

9-21. В трех пробирках находятся растворы соды, сульфата алюминия и сульфат меди (II). Как распознать эти растворы, не используя других реактивов?

9-22. Имеются хлорид аммония, карбонат калия, карбонат кальция и гидросульфат калия. Как, не используя других реактивов, кроме воды, идентифицировать эти вещества? Напишите уравнения реакций.

*9-23. В пяти пробирках находятся водные растворы сульфата натрия, ацетата свинца (II), сульфида калия, хлорида алюминия, нитрата бария. Как, не используя никаких реактивов, распознать, где какой раствор находится?

*9-24. Имеется пять пробирок, содержащих растворы хлороводорода, бромида кальция, нитрата серебра, карбоната цезия и гидроксида натрия. Как, не пользуясь другими реактивами, установить, в какой пробирке находится каждое вещество?

9-25. Какие два вещества вступили в реакцию, если при этом образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) $Mg(H_2PO_4)_2$;
- 2) $CaSO_3 + KOH + H_2O$;
- 3) $HF + Na_2SO_4$;
- 4) $NaHCO_3 + NaBr$?

Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

*9-26. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) $NaN_2PO_4 + H_2O$;
- 2) $BaHPO_4 + NH_3 + H_2O$;
- 3) $CaCO_3 + Na_2CO_3 + H_2O$;
- 4) $Cr(OH)_3 + KBr + SO_2$;
- 5) $Cu_2S + NH_4Br + NH_3$;
- 6) $AgI + NH_4I + H_2O$?

Напишите полные уравнения реакций.

9-27. Смешали между собой 1 л 0,5 М раствора $BaCl_2$ и 1 л 0,2 М раствора K_2CrO_4 . Считая, что $BaCrO_4$ практически нерастворим в воде, рассчитайте концентрации всех ионов, оставшихся в растворе после образования осадка (объемом осадка пренебречь).

Глава 9. Электролитическая диссоциация и ионные реакции в растворах

9-28. Смешали между собой 0,5 л 0,5 М раствора $MgCl_2$ и 0,5 л 0,2 М раствора K_3PO_4 . Считая, что $Mg_3(PO_4)_2$ практически нерастворим в воде, рассчитайте концентрации всех ионов, оставшихся в растворе после образования осадка (объемом осадка пренебречь).

9-29. Имеется раствор, содержащий одновременно серную и азотную кислоты. Определите массовую долю каждой из кислот в растворе, если при нейтрализации 10 г этого раствора расходуется 12,5 мл 19%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,18 г/мл), а при добавлении к 10 г такого же раствора избытка хлорида бария образуется 2,33 г осадка.

9-30. Смешали 115 г раствора гидросульфата аммония с массовой долей 10% и 50 г раствора аммиака с массовой долей 5%. Определите массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

9-31. Газ, полученный при сжигании 5,6 л (н. у.) смеси этана и пропана, плотность которой по водороду равна 19,9, пропустили через 20%-ный раствор гидроксида натрия массой 160 г. Определите массы солей в образовавшемся растворе.

9-32. Фосфор, количественно выделенный из 46,5 г фосфата кальция, окислен в атмосфере кислорода, полученный препарат растворен в 400 мл 2 М раствора гидроксида натрия. Какие соли и в каких количествах содержатся в полученном растворе?

*9-33. К 40 мл раствора карбоната натрия с концентрацией 2 моль/л и плотностью 1,08 г/мл медленно добавлено 23,1 мл 16%-ного раствора сульфата магния с плотностью 1,30 г/мл. Выпавший осадок отфильтрован. Вычислите массовые доли соединений, содержащихся в полученном фильтрате.

*9-34. Смесь двух гидроксидов хрома общей массой 4,53 г растворили в избытке соляной кислоты. К полученному раствору добавили избыток щелочи и получили осадок массой 3,62 г. Через фильтр пропускали углекислый газ до прекращения выпадения осадка. Найдите массу второго осадка. Напишите уравнения реакций (все опыты проводились в инертной атмосфере).

*9-35. Смесь двух сульфидов хрома общей массой 1,84 г растворили в избытке соляной кислоты. К полученному раствору добавили избыток щелочи и получили осадок массой 0,86 г. Через фильтр пропускали углекислый газ до прекращения выпадения осадка. Найдите массу второго осадка. Напишите уравнения реакций (все опыты проводились в инертной атмосфере).

9-36. Что называется степенью электролитической диссоциации? Как она зависит от концентрации раствора?

9-37. Изменится ли электрическая проводимость воды при пропускании через нее: а) азота; б) оксида азота (II); в) оксида азота (IV)?

9-38. Жидкий аммиак практически не проводит электрического тока. Будет ли меняться электрическая проводимость аммиака при добавлении небольших количеств: а) твердого оксида углерода (IV); б) жидкого сероводорода?

9-39. Изменится ли степень диссоциации сероводородной кислоты, если к ней добавить соляную кислоту?

9-40. Вычислите молярную концентрацию гидроксид-ионов в растворе соляной кислоты с $\text{pH} = 4,0$.

9-41. Водный раствор HF содержит 2,0 г кислоты в 1 л раствора. Степень диссоциации кислоты равна 8%. Чему равна константа диссоциации HF?

9-42. Константа диссоциации хлорноватистой кислоты при 25 °C равна $2,8 \cdot 10^{-8}$. Рассчитайте степень диссоциации кислоты в 0,01 М растворе.

9-43. Степень диссоциации гидроксида алюминия в 0,1 М растворе равна $1,3 \cdot 10^{-2}$. Рассчитайте константу диссоциации $\text{Al}(\text{OH})_3$ по первой ступени.

*9-44. Рассчитайте значение концентрации ионов водорода в растворе гидроксида лития с концентрацией 1,5 моль/л. Константа диссоциации гидроксида лития равна 0,44.

*9-45. Свежеприготовленный раствор, содержащий 2,665 г гидрата хлорида хрома (III) состава $\text{CrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при действии избытка раствора нитрата серебра сразу образует 2,87 г осадка. Объясните данное явление, приведите координационную формулу гидрата.

9-46. Произведение растворимости PbCl_2 при 20 °C равно $2,0 \cdot 10^{-5}$. Вычислите молярную концентрацию PbCl_2 в насыщенном растворе при этой температуре.

9-47. Смешали по 250 мл растворов хлорида бария (концентрация 0,004 моль/л) и сульфата аммония (концентрация 0,004 моль/л). Определите массу образовавшегося осадка. Произведение растворимости сульфата бария $\text{P}(\text{BaSO}_4) = 8,0 \cdot 10^{-8}$.

*9-48. Смешали по 250 мл растворов гидроксида цезия (концентрация 0,4 моль/л) и перхлората калия (концентрация 0,6 моль/л). Определите массу образовавшегося осадка. Произведение растворимости перхлората цезия $\text{P}(\text{CsClO}_4) = 4,0 \cdot 10^{-3}$.

*9-49. Произведение растворимости вещества AB_3 в 300 раз меньше произведения растворимости вещества CD. Можно ли утверждать, что первое вещество хуже растворимо в воде, чем второе? Ответ мотивируйте и укажите границы его применимости.

*9-50. pH 0,23%-ного раствора слабой одноосновной кислоты равно 2,536. Определите формулу кислоты, если известно, что константа диссоциации кислоты равна $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$, а плотность раствора равна 1 г/мл. Диссоциацией воды пренебречь.

9-51. Степень диссоциации бензойной и орто-нитробензойной кислот в растворе с концентрацией 0,1 моль/л равна соответственно 2,5% и 22,9%. Вычислите концентрацию ионов водорода в каждом из растворов. Найдите отношение констант диссоциации этих кислот.

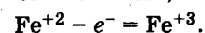
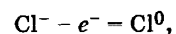
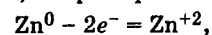
*9-52. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода в 0,1 М растворе азотистой кислоты (константа диссоциации $K_a = 5,1 \cdot 10^{-4}$), если к 1 л этого раствора добавить 0,1 моль нитрита натрия? Считать, что соль полностью продиссоциирована.

ГЛАВА 10

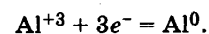
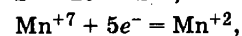
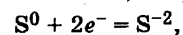
Окислительно-восстановительные реакции

Химические реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ, называют окислительно-восстановительными (ОВР). ОВР включают два процесса (две полуреакции): окисление и восстановление.

Окисление — это процесс отдачи электронов атомом или ионом, например:



Восстановление — это процесс присоединения электронов атомом или ионом, например:



Окислитель — атом или ион, принимающий электроны.

Восстановитель — атом или ион, отдающий электроны.

1. Теоретические основы химии

Окислитель	Восстановитель
+ne ⁻	-ne ⁻
Понижает степень окисления	Повышает степень окисления
Восстанавливается	Окисляется

Важнейшие окислители: *сильные* — F₂, O₂, O₃, H₂O₂, Cl₂ (особенно в водном растворе), HClO, HClO₃, H₂SO₄ (только концентрированная), HNO₃ (любой концентрации), царская водка (смесь концентрированных HNO₃ и HCl), HNO₂, NO₂, KMnO₄ (особенно в кислом растворе), MnO₂, K₂Cr₂O₇, CrO₃, PbO₂ и др.; *слабые* — I₂, бромная вода (Br₂ + H₂O), SO₂, Fe³⁺ и др.

Важнейшие восстановители: *сильные* — щелочные и щелочноземельные металлы Mg, Al, H₂ (особенно в момент выделения), HI и иодиды, HBr и бромиды, H₂S и сульфиды, NH₃, PH₃, H₃PO₃, C, CO, Fe²⁺, Cr²⁺ и др.; *слабые* — малоактивные металлы (Pb, Cu, Ag, Hg), HCl и хлориды, SO₂, HNO₂ и др.

Различают следующие типы ОВР: 1) межмолекулярные реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в составе разных молекул; 2) внутримолекулярные реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в составе одной молекулы; 3) реакции диспропорционирования, в которых атомы одного элемента одновременно повышают и понижают степень окисления.

Для составления уравнений ОВР, т. е. определения продуктов реакции и нахождения стехиометрических коэффициентов, используют следующий алгоритм:

1) определяют окислитель и восстановитель. При этом удобно пользоваться списком типичных окислителей и восстановителей;

2) определяют, какие степени окисления приобретают окислитель и восстановитель после реакции. Чем более сильный окислитель участвует в реакции, тем выше поднимается степень окисления восстановителя. Например, H₂S под действием слабых окислителей превращается в S (S⁻² → S⁰), а под действием сильных окислителей — в H₂SO₄: (S⁻² → S⁺⁶).

Аналогично, чем более сильный восстановитель реагирует с окислителем, тем сильнее понижается степень окисления окислителя. Например, H₂SO₄ под действием слабых восстановителей превращает-

Глава 10. Окислительно-восстановительные реакции

ся в SO₂ (S⁺⁶ → S⁺⁴), а под действием сильных восстановителей — в H₂S (S⁺⁶ → S⁻²);

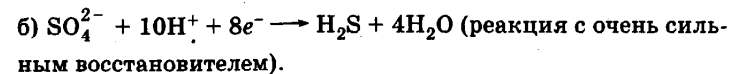
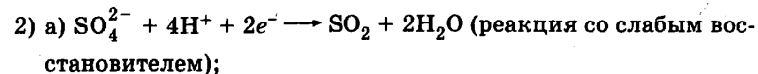
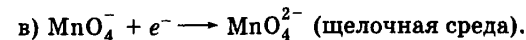
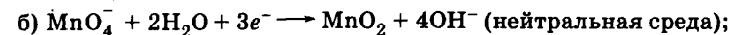
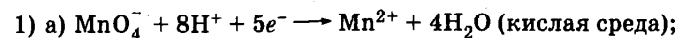
3) определяют, в виде каких соединений существуют окисленные и восстановленные элементы в данной среде (кислой, щелочной или нейтральной). Например, Fe⁺³ в кислой среде существует в виде соли Fe (III), а в щелочной среде — в виде Fe(OH)₃;

4) находят коэффициенты в уравнении ОВР методами электронного или электронно-ионного баланса (см. задачи 10.2—10.5).

В методе *электронного баланса* рассматривают полуреакции окисления и восстановления с участием атомов, находящихся в определенных степенях окисления. В методе *электронно-ионного баланса* (методе полуреакций) рассматривают переход электронов от одних атомов или ионов к другим с учетом характера среды. При составлении уравнений процессов окисления и восстановления вещества записывают в том виде, в каком они действительно находятся в растворе. Сильные электролиты записывают в виде ионов, слабые электролиты или нерастворимые вещества — в молекулярной форме. Для уравнивания числа атомов водорода и кислорода используют молекулы H₂O и ионы H⁺ (в кислой среде) или OH⁻ (в щелочной среде).

Метод полуреакций имеет два преимущества по сравнению с методом электронного баланса: во-первых, не надо определять степени окисления элементов, поскольку расчет числа электронов проводится по закону сохранения заряда; во-вторых, автоматически находятся все коэффициенты в сокращенном ионном уравнении ОВР. Метод полуреакций применим только к ОВР в растворах.

Приведем некоторые важнейшие полуреакции с участием наиболее типичных окислителей:

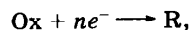


1. Теоретические основы химии

- 3) а) $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (конц. кислота со слабым восстановителем);
 б) $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ (конц. кислота с сильным восстановителем);
 в) $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ (разб. кислота с сильным восстановителем);
- 4) а) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ (кислая среда);
 б) $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + 2\text{OH}^-$ (щелочная среда).

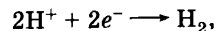
Эти примеры демонстрируют зависимость продуктов окислительно-восстановительных реакций от характера среды и силы окислителей и восстановителей.

Для количественной характеристики силы окислителей и восстановителей используют стандартные электродные потенциалы. Любую полуреакцию окисления и восстановления можно записать в стандартном виде:



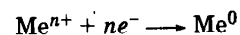
где Ox — окислитель, R — продукт его восстановления.

Каждая такая полуреакция характеризуется стандартным окислительно-восстановительным потенциалом E^0 (размерность — вольт, В). Чем больше E^0 , тем сильнее Ox как окислитель и тем слабее R как восстановитель, и наоборот. За точку отсчета потенциалов принята полуреакция



для которой $E^0 = 0$.

Для полуреакций



E^0 называют стандартным электродным потенциалом. По значению этого потенциала металлы принято располагать в ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений металлов):

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Глава 10. Окислительно-восстановительные реакции

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов:

1. Чем левее расположен металл в ряду напряжений, тем сильнее его восстановительная способность и тем слабее окислительная способность его иона в растворе.

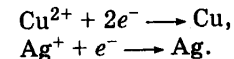
2. Каждый металл способен вытеснять из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений правее него.

3. Металлы, находящиеся в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять его из растворов кислот.

Некоторые ОВР могут протекать только под действием электрического тока. Такие процессы называют электролизом. Отличие электролиза от обычных ОВР заключается в том, что полуреакции разделены в пространстве: окисление происходит на положительно заряженном электроде (аноде), восстановление — на отрицательном электроде (катоде).

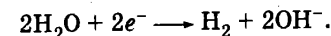
В водном растворе на катоде могут протекать следующие процессы:

а) Если металл стоит в ряду напряжений правее водорода, то на катоде восстанавливаются ионы металла, например:



Если в растворе есть несколько катионов, то первым выделяется металл, стоящий в ряду напряжений правее всего.

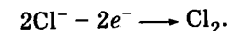
б) Если металл стоит в ряду напряжений левее алюминия (включительно), то на катоде восстанавливается вода с выделением водорода:



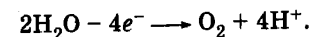
в) Если металл стоит в ряду напряжений правее алюминия, но левее водорода, то на катоде могут одновременно выделяться и металл и водород.

Процессы, протекающие на аноде, определяются материалом анода. На инертном, или нерастворимом, аноде (графит, платина) возможны два процесса:

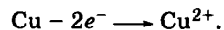
а) Если ионы кислотного остатка не содержат атомов кислорода, то окисляются именно они, например:



б) Если ионы кислотного остатка содержат атомы кислорода (SO_4^{2-} , NO_3^-), то окисляется вода с выделением кислорода:



2) Если анод растворимый (медь, никель), то происходит окисление материала анода и металл переходит в раствор в виде ионов, например:



Для составления уравнений электролиза, протекающих в растворе или расплаве, используют следующий алгоритм:

1) Записывают уравнения диссоциации электролита и определяют катионы и анионы.

2) По приведенным выше правилам определяют, какие процессы происходят на катоде и аноде. Записывают уравнения электродных реакций.

3) Составляют суммарное уравнение электролиза из уравнений электродных реакций подобно тому, как это делается в методе электронно-ионного баланса.

Количества веществ, выделившихся на электродах, определяют по уравнениям электродных реакций. Для этого находят количество вещества электронов с помощью уравнения:

$$v(e^-) = I \cdot t / F,$$

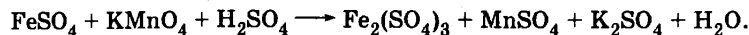
где I — сила тока (А), t — продолжительность электролиза (с), $F = 96\,500$ Кл/моль — постоянная Фарадея, равная заряду одного моля электронов.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 7], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 8], [Третьяков, § 26—30], [Фримантл, т. 1, с. 472—479], [Еремина, 1998, § 6], [Бабков, 1998, гл. 7.2].

§ 10.1. Типовые задачи с решениями

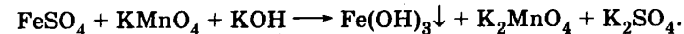
Задача 10-1. Определите продукты реакций окисления сульфата железа (II) перманганатом калия в кислой и щелочной средах.

Решение. В кислой среде KMnO_4 восстанавливается до Mn^{2+} , чаще всего — до MnSO_4 . Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} , который в сернокислой среде представляет $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Схема реакции в кислой среде имеет вид:



В щелочной среде KMnO_4 восстанавливается до MnO_4^{2-} , т. е. если щелочь KOH , — до K_2MnO_4 . Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} , который

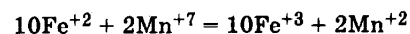
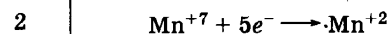
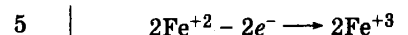
в щелочной среде превращается в нерастворимый гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Сульфат-ион представляет K_2SO_4 . Схема реакции в щелочной среде:



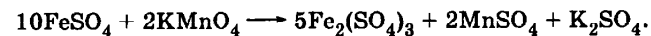
В данном случае до нахождения коэффициентов нельзя сказать, где будет H_2O , — в левой или правой частях, так как атомы водорода есть и там, и там.

Задача 10-2. Составьте уравнения реакций окисления сульфата железа (II) перманганатом калия в кислой и щелочной средах.

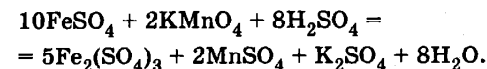
Решение. Схемы реакций составлены в задаче 10-1. Для определения коэффициентов воспользуемся методом электронного баланса. В кислой среде



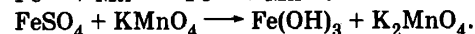
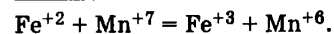
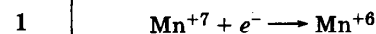
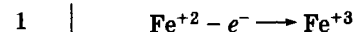
(в первой полуреакции мы взяли два атома железа, так как одна молекула $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в правой части уравнения содержит два атома железа).



Для того чтобы уравнивать число атомов S, в левую часть надо добавить 8 молекул H_2SO_4 . После этого в правую часть остается добавить 8 молекул H_2O , чтобы уравнивать число атомов H и O. Окончательное уравнение в кислой среде имеет вид:

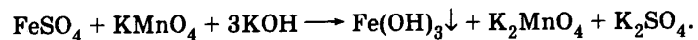


В щелочной среде



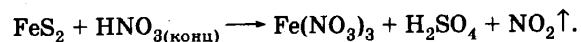
1. Теоретические основы химии

Для того чтобы уравнять число атомов S, в правую часть надо добавить одну молекулу K_2SO_4 . После этого в левую часть надо добавить три молекулы KOH, чтобы уравнять число атомов K. Одновременно уравнивается число атомов H и O, так что H_2O в этой реакции не участвует. Окончательное уравнение в щелочной среде имеет вид:



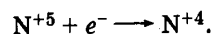
Задача 10-3. Составьте уравнение реакции окисления дисульфида железа (II) концентрированной азотной кислотой. Напишите схемы электронного и электронно-ионного баланса.

Решение. HNO_3 — сильный окислитель, поэтому сера будет окисляться до максимальной степени окисления S^{+6} , а железо — до Fe^{+3} , при этом HNO_3 может восстанавливаться до NO или NO_2 . Рассмотрим случай восстановления до NO_2 .

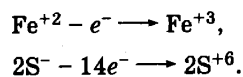


Где будет находиться H_2O (в левой или правой части), пока неизвестно.

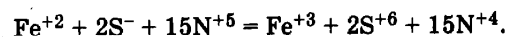
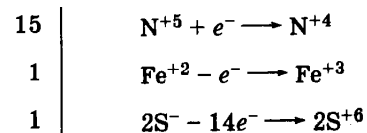
Уравниваем данную реакцию методом электронного баланса. Процесс восстановления описывается схемой:



В полуреакцию окисления вступают сразу два элемента — Fe и S. Железо в дисульфиде имеет степень окисления +2, а сера —1. Необходимо учесть, что на один атом Fe приходится два атома S:

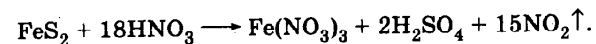


Вместе железо и сера отдают 15 электронов. Полный баланс имеет вид:

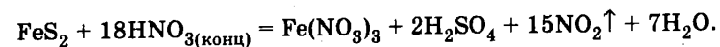


Глава 10. Окислительно-восстановительные реакции

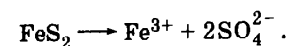
15 молекул HNO_3 идут на окисление FeS_2 , и еще три молекулы HNO_3 необходимы для образования $Fe(NO_3)_3$:



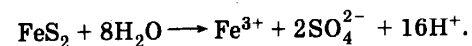
Чтобы уравнять водород и кислород, в правую часть надо добавить семь молекул H_2O :



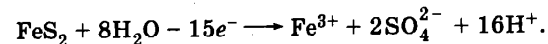
Используем теперь метод электронно-ионного баланса. Рассмотрим полуреакцию окисления. Молекула FeS_2 превращается в ион Fe^{3+} ($Fe(NO_3)_3$ полностью диссоциирует на ионы) и два иона SO_4^{2-} (диссоциация H_2SO_4):



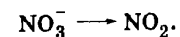
Для того чтобы уравнять кислород, в левую часть добавим восемь молекул H_2O , а в правую — 16 ионов H^+ (среда кислая!):



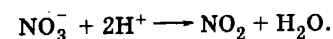
Заряд левой части равен 0, заряд правой +15, поэтому FeS_2 должен отдать 15 электронов:



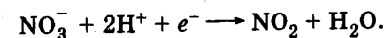
Рассмотрим теперь полуреакцию восстановления нитрат-иона:



Необходимо отнять у NO_3^- один атом O. Для этого к левой части добавим два иона H^+ (кислая среда), а к правой — одну молекулу H_2O :

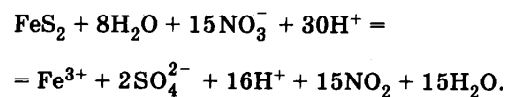
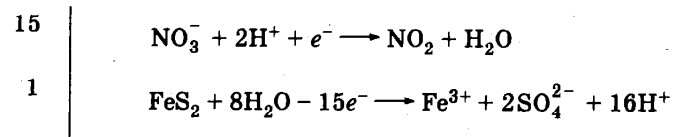


Для уравнивания заряда к левой части (заряд +1) добавим один электрон:

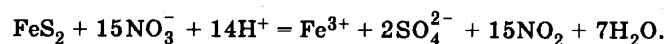


1. Теоретические основы химии

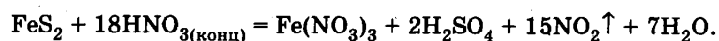
Полный электронно-ионный баланс имеет вид:



Сократив обе части на 16H^+ и $8\text{H}_2\text{O}$, получим сокращенное ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции:



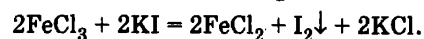
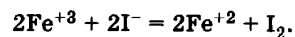
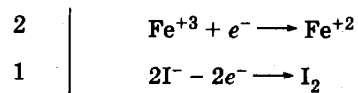
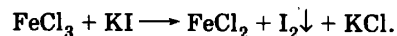
Добавив в обе части уравнения три иона NO_3^- и четыре иона H^+ , находим молекулярное уравнение реакции:



Задача 10-4. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

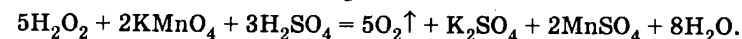
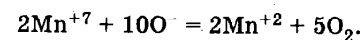
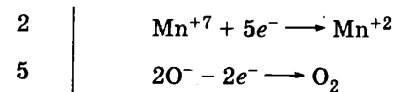
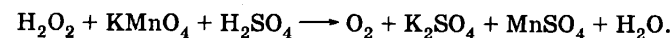
- 1) $\text{FeCl}_3 + \text{KI} \longrightarrow$
- 2) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$
- 3) $\text{FeS} + \text{O}_2 \longrightarrow$

Решение. 1) Fe^{+3} — окислитель, восстанавливается до Fe^{+2} ;
 I^- — восстановитель, окисляется до I_2 :

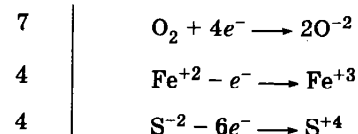
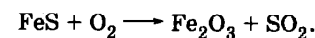


Глава 10. Окислительно-восстановительные реакции

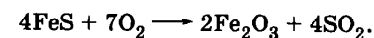
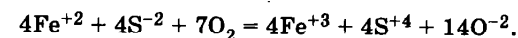
2) Mn^{+7} — окислитель, восстанавливается в кислой среде до Mn^{+2} ;
 O^- — восстановитель, окисляется до O_2 :



3) O_2 — окислитель, восстанавливается до O^{2-} ; Fe^{+2} и S^{2-} —
восстановители, окисляются до Fe^{+3} и S^{+4} :



В этом балансе мы учли, что число атомов S и Fe должно быть одинаковым, как в молекуле FeS.

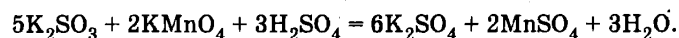
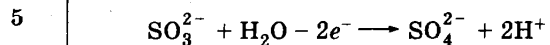
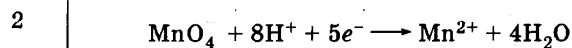
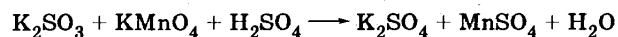


Задача 10-5. Используя метод электронно-ионного баланса, составьте полные уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

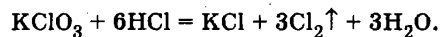
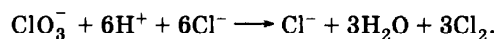
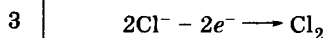
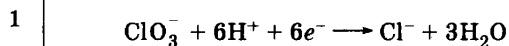
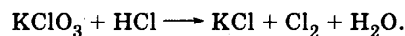
- 1) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$
- 2) $\text{KClO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow$
- 3) $\text{Si} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$

Решение. 1) MnO_4^- — окислитель, восстанавливается в кислой среде до Mn^{2+} ; SO_3^{2-} — восстановитель, окисляется до SO_4^{2-} :

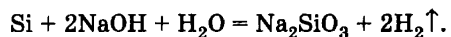
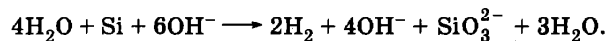
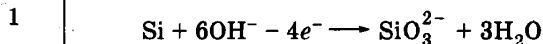
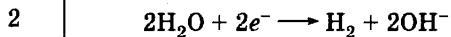
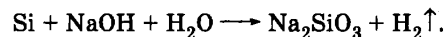
1. Теоретические основы химии



2) ClO_3^- — окислитель, восстанавливается до Cl^- ; Cl^- — восстановитель, окисляется до Cl_2 :



3) H_2O — окислитель, восстанавливается до H_2 ; Si — восстановитель, окисляется в щелочной среде до SiO_3^{2-} :



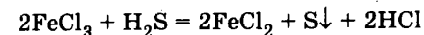
Глава 10. Окислительно-восстановительные реакции

Задача 10-6. Какое вещество может вступить в окислительно-восстановительную реакцию с FeCl_3 и в обменную реакцию с AgNO_3 ? Напишите уравнения обеих реакций.

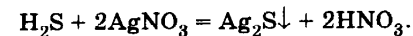
Решение. FeCl_3 — слабый окислитель, поэтому он может восстанавливаться только очень сильными восстановителями. Типичные сильные восстановители — H_2S и HI . Оба эти вещества реагируют с AgNO_3 с образованием нерастворимых солей серебра.

Уравнения реакций.

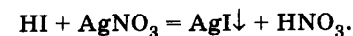
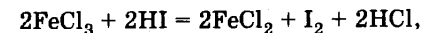
1) H_2S :



(H_2S окисляется только до серы, так как FeCl_3 — слабый окислитель);

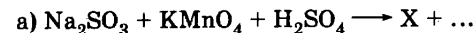


2) HI :

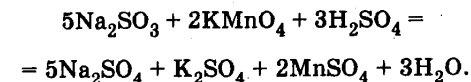


Ответ. H_2S или HI .

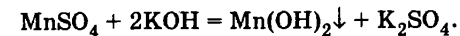
Задача 10-7. Напишите уравнения реакций, протекающих в водной среде:



Решение. а) Перманганат калия в кислой среде восстанавливается в соль марганца (II), а сульфит натрия окисляется до сульфата натрия:

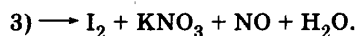
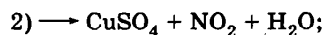
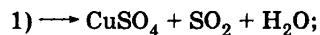


б) Из продуктов реакции а) только сульфат марганца (II) (вещество X) реагирует со щелочью в водном растворе:



Ответ. X — MnSO_4 .

Задача 10-8. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

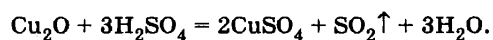


Напишите полные уравнения реакций.

Решение. 1) Из наличия в правой части $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ можно сделать вывод о том, что окислителем была концентрированная серная кислота. Восстановитель — медь:



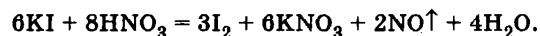
или оксид меди (I):



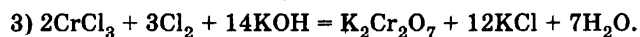
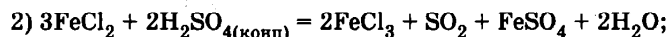
2) Выделение NO_2 позволяет сделать вывод о том, что окислитель — концентрированная азотная кислота. Восстановитель — сульфид меди (II):



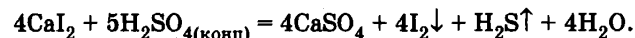
3) Выделение NO позволяет сделать вывод о том, что окислитель — разбавленная азотная кислота. Восстановитель — иодид калия:



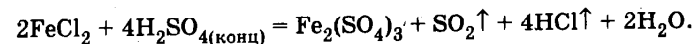
Задача 10-9. Обнаружьте и исправьте ошибки в приведенных ниже уравнениях:



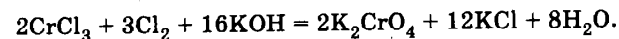
Решение. 1) HI — сильный восстановитель, поэтому он окисляется концентрированной серной кислотой, которая при этом превращается в H_2S :



2) Соли Fe^{2+} — сильные восстановители, поэтому FeSO_4 не может существовать в среде концентрированной H_2SO_4 , которая окисляет его до $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Правильное уравнение:

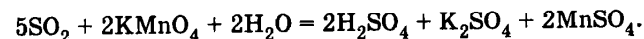


3) В этом примере правильно определены степени окисления элементов в продуктах реакции: $\text{Cr}^{+3} \longrightarrow \text{Cr}^{+6}$, $\text{Cl}^0 \longrightarrow \text{Cl}^-$. Ошибка состоит в том, что неправильно определена форма существования Cr^{+6} . В щелочной среде Cr^{+6} существует в виде ионов CrO_4^{2-} . Правильное уравнение:



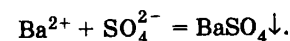
Задача 10-10. Сернистый газ объемом 10 л (н. у.) пропустили через избыток водного раствора перманганата калия, а затем добавили избыток хлорида бария. Вычислите массу образовавшегося осадка.

Решение. Сернистый газ создает кислую среду, поэтому KMnO_4 восстанавливается до Mn^{2+} ; SO_2 окисляется до SO_4^{2-} :



В результате реакции образуются три сильных электролита (H_2SO_4 , K_2SO_4 , MnSO_4), диссоциирующих с образованием сульфат-ионов, причем, согласно уравнению, из 5 моль SO_2 образуется 5 моль SO_4^{2-} . Следовательно, $\nu_{\text{общ}}(\text{SO}_4^{2-}) = \nu(\text{SO}_2) = 10/22,4 = 0,446$ моль.

Сульфат-ионы реагируют с ионами бария:



$\nu(\text{BaSO}_4) = \nu_{\text{общ}}(\text{SO}_4^{2-}) = 0,446$ моль. $m(\text{BaSO}_4) = \nu \cdot M = 0,446 \cdot 233 = 104$ г.

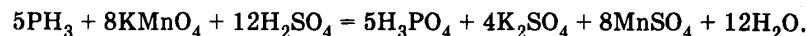
О т в е т. 104 г BaSO_4 .

Задача 10-11. При пропускании фосфина через серноокислый раствор перманганата калия образовался раствор, в котором массо-

1. Теоретические основы химии

вая доля фосфорной кислоты равна 5,0%. Вычислите массовые доли остальных продуктов реакции в полученном растворе.

Решение. Уравнение реакции окисления фосфина:



Согласно этому уравнению на 5 моль H_3PO_4 (масса $5 \cdot 98 = 490$ г) образуется 4 моль K_2SO_4 (масса $4 \cdot 174 = 696$ г) и 8 моль MnSO_4 (масса $8 \cdot 151 = 1208$ г). Поскольку все эти вещества находятся в одном растворе (т. е. масса раствора для них одинакова), то отношение их массовых долей равно отношению масс:

$$\omega(\text{K}_2\text{SO}_4)/\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = m(\text{K}_2\text{SO}_4)/m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 696/490,$$

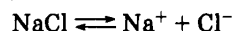
откуда $\omega(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,050 \cdot 696/490 = 0,071$, или 7,1%. Аналогично

$$\omega(\text{MnSO}_4) = 0,050 \cdot 1208/490 = 0,123, \text{ или } 12,3\%.$$

Ответ. $\omega(\text{K}_2\text{SO}_4) = 7,1\%$, $\omega(\text{MnSO}_4) = 12,3\%$.

Задача 10-12. Какую массу хлороводорода можно получить из газов, образовавшихся при пропускании тока силой 5,0 А в течение двух часов через раствор хлорида натрия?

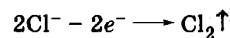
Решение. Запишем схемы электродных процессов:



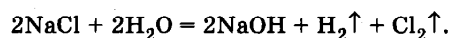
Катод (-)



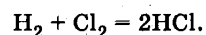
Анод (+)



Суммарное уравнение:



Образующиеся газы могут прореагировать, давая хлороводород:



Для того чтобы определить количество вещества газов, образовавшихся при электролизе, необходимо найти количество электронов, прошедших через раствор:

$$\nu(e) = I \cdot t/F = 5 \cdot 7200/96500 = 0,373 \text{ моль}.$$

Согласно уравнениям катодного и анодного процессов $\nu(\text{H}_2) = \nu(\text{Cl}_2) = \nu(e)/2 = 0,187$ моль. Из одного моля водорода и одного моля

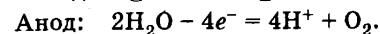
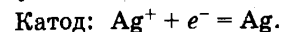
Глава 10. Окислительно-восстановительные реакции

хлора образуются два моля хлороводорода: $\nu(\text{HCl}) = 2\nu(\text{H}_2) = 0,373$ моль, $m(\text{HCl}) = \nu \cdot M = 0,373 \cdot 36,5 = 13,6$ г.

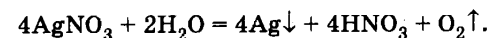
Ответ. 13,6 г HCl.

*Задача 10-13. Электролиз 400 г 8,5%-ного раствора нитрата серебра продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 25 г. Вычислите массовые доли соединений в растворе, полученном после окончания электролиза, и массы веществ, выделившихся на инертных электродах.

Решение. При электролизе водного раствора AgNO_3 на катоде происходит восстановление ионов Ag^+ , а на аноде — окисление молекул воды:



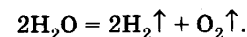
Суммарное уравнение:



Количество вещества $\nu(\text{AgNO}_3) = 400 \cdot 0,085/170 = 0,2$ моль.

При полном электролитическом разложении данного количества соли выделяется 0,2 моль Ag массой $0,2 \cdot 108 = 21,6$ г и 0,05 моль O_2 массой $0,05 \cdot 32 = 1,6$ г. Общее уменьшение массы раствора за счет серебра и кислорода составит $21,6 + 1,6 = 23,2$ г.

При электролизе образовавшегося раствора азотной кислоты разлагается вода:



Потеря массы раствора за счет электролиза воды составляет $25 - 23,2 = 1,8$ г. Количество вещества разложившейся воды равно: $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 1,8/18 = 0,1$ моль. На электродах выделилось 0,1 моль H_2 массой $0,1 \cdot 2 = 0,2$ г и $0,1/2 = 0,05$ моль O_2 массой $0,05 \cdot 32 = 1,6$ г. Общая масса кислорода, выделившегося на аноде в двух процессах, равна $1,6 + 1,6 = 3,2$ г.

В оставшемся растворе содержится азотная кислота, ее количество вещества $\nu(\text{HNO}_3) = \nu(\text{AgNO}_3) = 0,2$ моль, $m(\text{HNO}_3) = 0,2 \cdot 63 = 12,6$ г. Масса раствора после окончания электролиза равна $400 - 25 = 375$ г. Массовая доля азотной кислоты: $\omega(\text{HNO}_3) = 12,6/375 = 0,0336$, или 3,36%.

Ответ. $\omega(\text{HNO}_3) = 3,36\%$, на катоде выделилось 21,6 г Ag и 0,2 г H_2 , на аноде — 3,2 г O_2 .

§ 10.2. Задачи и упражнения

10-1. Приведите формулы шести простых веществ, проявляющих окислительные свойства. Напишите по одному уравнению ОВР с участием этих веществ.

10-2. Приведите формулы шести простых веществ, проявляющих восстановительные свойства. Напишите по одному уравнению ОВР с участием этих веществ.

10-3. Приведите формулы шести сложных веществ, способных проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Напишите по два уравнения ОВР с участием этих веществ.

10-4. Из перечисленных молекул и ионов выберите те, которые: а) могут быть только окислителями; б) только восстановителями; в) проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства: Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu , Cu^{2+} , Cl_2 , Cl^- , Mn , MnO_2 , MnO_4^- , N_2 , NO_3^- , NO_2^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} .

10-5. Приведите пример слабой кислоты, которая является сильным окислителем. Напишите по одному уравнению реакции, характеризующему ее кислотные и окислительные свойства.

10-6. Приведите по одному примеру слабой кислоты и слабого основания, которые являются слабыми окислителями. Напишите по одному уравнению реакции, характеризующему их кислотно-основные и окислительные свойства.

10-7. Приведите по одному примеру слабой кислоты и слабого основания, которые являются сильными восстановителями. Напишите по одному уравнению реакции, характеризующему их кислотно-основные и восстановительные свойства.

10-8. Приведите по одному примеру окислительно-восстановительных реакций соединения и разложения.

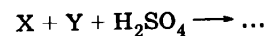
10-9. Приведите пример окислительно-восстановительной реакции между двумя оксидами.

10-10. Приведите примеры двух реакций, в которых атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе одной молекулы.

10-11. Приведите примеры двух реакций с одним и тем же простым веществом, в одной из которых оно реагирует с окислителем, в другой с восстановителем.

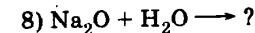
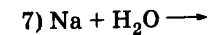
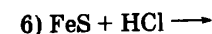
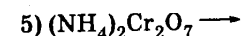
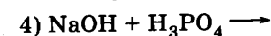
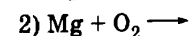
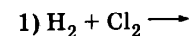
10-12. Приведите примеры двух реакций с одним и тем же сложным веществом, в одной из которых оно реагирует с окислителем, в другой с восстановителем.

10-13. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Определите вещества X и Y. Предложите два разных решения.

10-14. Какие из следующих реакций являются окислительно-восстановительными:



10-15. Напишите уравнения химических реакций, которые происходят при:

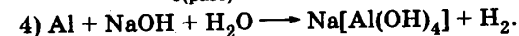
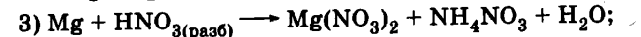
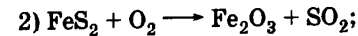
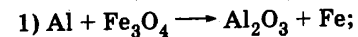
- прокаливании нитрата серебра;
- прокаливании гидрокарбоната калия;
- взаимодействии сульфида железа (II) с соляной кислотой;
- взаимодействии сульфида железа (II) с азотной кислотой.

Какие из перечисленных процессов являются окислительно-восстановительными?

10-16. Приведите пример окислительно-восстановительной реакции, в которой два элемента-восстановителя входят в состав одного соединения.

*10-17. Приведите пример окислительно-восстановительной реакции, в которой два элемента-окислителя входят в состав одного соединения.

10-18. Подберите коэффициенты в уравнениях следующих окислительно-восстановительных реакций:



1. Теоретические основы химии

10-19. Используя метод электронного баланса, выберите коэффициенты в уравнениях следующих окислительно-восстановительных реакций:

- 1) $\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{SO}_2$;
- 2) $\text{P} + \text{KClO}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + \text{KCl}$;
- 3) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$;
- 4) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{P} + \text{CO}$.

10-20. Используя метод электронно-ионного баланса, найдите коэффициенты в уравнениях следующих окислительно-восстановительных реакций:

- 1) $\text{NaOCl} + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
- 5) $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} \rightarrow \text{I}_2 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 6) $\text{NaHSO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$;
- 7) $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

10-21. Используя метод электронно-ионного баланса, напишите полные уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

- 1) $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \dots$
- 2) $\text{SO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \dots$
- 3) $\text{KClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \dots$
- 4) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
- 5) $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \dots$
- 6) $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO} + \dots$

10-22. Напишите уравнения следующих реакций:

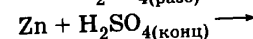
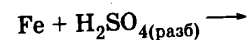
- $$\text{Cu} + \text{HNO}_{3(\text{разб})} \rightarrow$$
- $$\text{Cu} + \text{HNO}_{3(\text{конц})} \rightarrow$$
- $$\text{Mg} + \text{HNO}_{3(\text{разб})} \rightarrow$$
- $$\text{Mg} + \text{HNO}_{3(\text{конц})} \rightarrow$$

Составьте электронные схемы.

10-23. Напишите уравнения следующих реакций:

- $$\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} \rightarrow$$
- $$\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} \rightarrow$$

Глава 10. Окислительно-восстановительные реакции



Составьте электронные схемы.

10-24. Какое вещество может вступить в окислительно-восстановительную реакцию с HNO_2 и в обменную реакцию с $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$? Напишите уравнения обеих реакций.

10-25. Какое вещество может вступить в окислительно-восстановительную реакцию с H_2S и в обменную реакцию с Na_2SO_3 ? Напишите уравнения обеих реакций.

10-26. Какое вещество может вступить в окислительно-восстановительную реакцию с хлором и в обменную реакцию с CuCl_2 ? Напишите уравнения обеих реакций.

10-27. Напишите уравнения реакций, в которых элементы IV — VII групп одновременно повышают и понижают степень окисления.

10-28. Приведите примеры реакций, при которых происходит полное восстановление свободного хлора: а) в кислом водном растворе; б) в щелочном водном растворе; в) в газовой фазе.

10-29. Напишите уравнения реакций, описывающих превращение $\text{S}^{+4} \rightarrow \text{S}^{+6}$ в кислой и щелочной средах.

10-30. Напишите уравнения реакций, описывающих превращение $\text{Cr}^{+2} \rightarrow \text{Cr}^{+3}$ в кислой и щелочной средах.

10-31. Напишите уравнения реакций, описывающих превращение $\text{P}^{-3} \rightarrow \text{P}^{+5}$ в кислой и щелочной средах.

*10-32. Напишите уравнения реакций окисления бромида хрома (III) пероксидом водорода в кислой и щелочной средах.

*10-33. Напишите уравнения реакций окисления сульфида железа (II) озоном в кислой и щелочной средах.

*10-34. Напишите уравнения реакций окисления алюминия нитратом калия в кислой и щелочной средах.

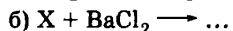
10-35. Напишите уравнение реакции между хлоридом железа (II) и нитратом натрия в подкисленном растворе. Какое вещество может реагировать с двумя продуктами этой реакции?

10-36. Напишите уравнение реакции между оксидом железа (II, III) и концентрированной серной кислотой. Какое вещество может реагировать со всеми продуктами этого взаимодействия (кроме воды)?

10-37. Напишите уравнение реакции между сульфатом железа (III) и иодоводородной кислотой. Какое вещество может реагировать со всеми продуктами этого взаимодействия?

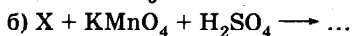
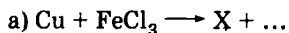
1. Теоретические основы химии

10-38. Напишите уравнения реакций, протекающих в водной среде:



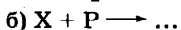
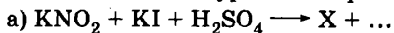
Определите неизвестное вещество X.

10-39. Напишите уравнения реакций, протекающих в водной среде:



Определите неизвестное вещество X.

10-40. Напишите уравнения реакций:



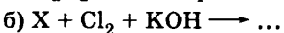
Определите неизвестное вещество X.

10-41. Напишите уравнения реакций, протекающих в водной среде:



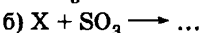
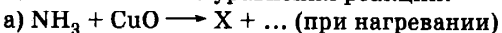
Определите неизвестное вещество X.

10-42. Напишите уравнения реакций:



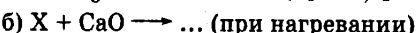
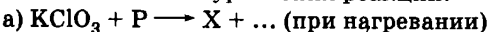
Определите неизвестное вещество X.

10-43. Напишите уравнения реакций:



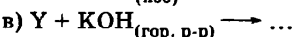
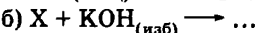
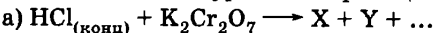
Определите неизвестное вещество X.

10-44. Напишите уравнения реакций:



Определите неизвестное вещество X.

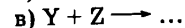
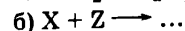
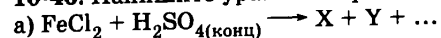
10-45. Напишите уравнения реакций:



Определите неизвестные вещества X и Y.

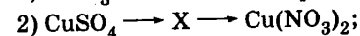
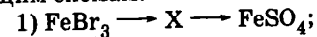
Глава 10. Окислительно-восстановительные реакции

10-46. Напишите уравнения реакций:



Определите неизвестные вещества X, Y и Z.

*10-47. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим схемам:



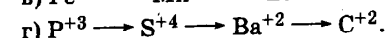
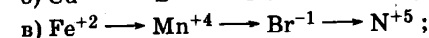
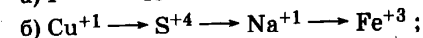
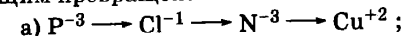
Рассмотрите три случая:

а) обе реакции — окислительно-восстановительные;

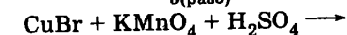
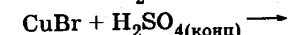
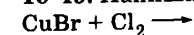
б) окислительно-восстановительной является только первая реакция;

в) окислительно-восстановительной является только вторая реакция (3 балла).

*10-48. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим превращениям:

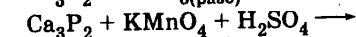
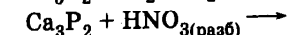
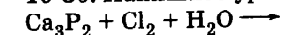


10-49. Напишите уравнения следующих реакций:



Составьте электронные схемы.

10-50. Напишите уравнения следующих реакций:

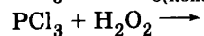
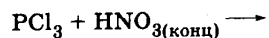


Составьте электронные схемы.

10-51. Напишите уравнения следующих реакций:

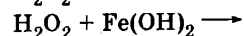
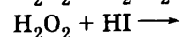
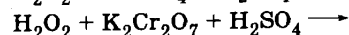
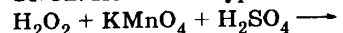


1. Теоретические основы химии

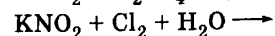
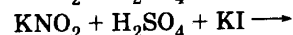
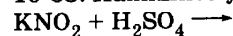


Составьте электронные схемы.

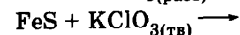
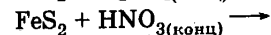
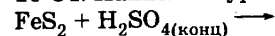
10-52. Напишите уравнения следующих реакций:



10-53. Напишите уравнения следующих реакций:

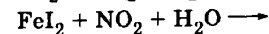
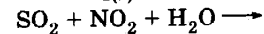
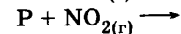
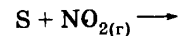


10-54. Напишите уравнения следующих реакций:

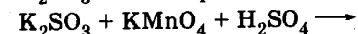
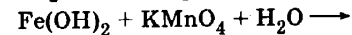
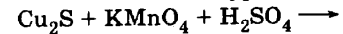


Составьте электронные схемы.

10-55. Напишите уравнения следующих реакций:

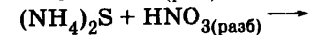
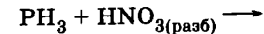


10-56. Напишите уравнения следующих реакций:



Составьте электронные схемы.

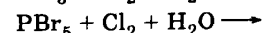
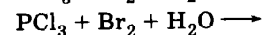
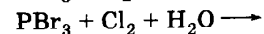
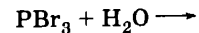
10-57. Напишите уравнения следующих реакций:



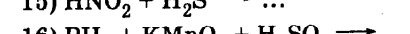
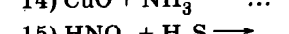
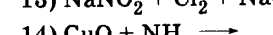
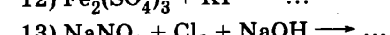
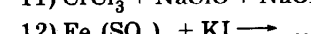
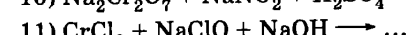
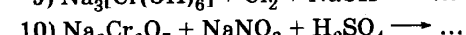
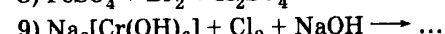
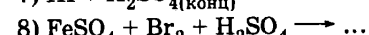
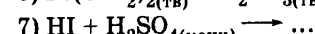
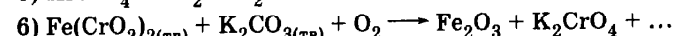
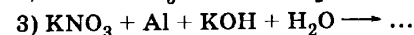
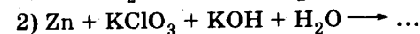
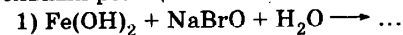
Составьте электронные схемы.

Глава 10. Окислительно-восстановительные реакции

10-58. Напишите уравнения следующих реакций:



10-59. Составьте уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:



10-60. Напишите уравнения реакций между следующими веществами:

1) фосфином и озоном;

2) сульфатом железа (II) и кислородом воздуха в кислой среде;

3) сульфидом аммония и хлором в водном растворе;

4) иодидом магния и пероксидом водорода в кислой среде;

5) сероводородом и хлоридом железа (III) в подкисленном растворе;

6) сульфатом хрома (III) и бромом в щелочной среде;

7) сульфидом цинка и бромной водой в присутствии избытка щелочи;

8) твердым иодидом натрия и концентрированной серной кислотой;

9) озоном и коллоидным раствором гидроксида железа (II);

1. Теоретические основы химии

10) хлорной водой и коллоидным раствором гидроксида железа (II).

Составьте схемы электронного баланса, расставьте коэффициенты.

*10-61. Напишите уравнения реакций между следующими веществами:

- 1) избытком нитрата цинка и оксидом железа (II, III) при нагревании;
- 2) избытком магния и нитратом серебра при нагревании;
- 3) хроматом натрия и пероксидом водорода в щелочной среде;
- 4) хлоридом железа (II) и нитритом натрия в подкисленном растворе;
- 5) нитратом аммония и избытком магния при нагревании;
- 6) избытком нитрата меди (II) и цинком при нагревании;
- 7) избытком нитрата серебра и оксидом железа (II) при нагревании;
- 8) сульфидом меди (I) и нитратом меди (II) при нагревании.

Составьте схемы электронного баланса, расставьте коэффициенты.

*10-62. Напишите правую часть приведенных ниже химических реакций, приведите схемы электронного баланса, расставьте коэффициенты:

- 1) $\text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow$
- 2) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_5 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$
- 3) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_5 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$

10-63. Даны четыре вещества:

- а) FeSO_4 , Cu , HNO_3 (разб. р-р) и Br_2 (водн. р-р);
- б) HI (водн. р-р), KClO_3 , ZnS и Fe ;
- в) Ca_3P_2 , HBr (водн. р-р), H_2SO_4 и Cl_2 (водн. р-р);
- г) CaCO_3 , C (графит), HNO_3 и Cu_2O .

Напишите три уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих попарно между указанными веществами.

10-64. Приведите уравнения трех реакций, в ходе которых получаются только железо, азот и вода.

10-65. Приведите уравнения двух реакций (одной обменной и одной окислительно-восстановительной), в результате которых образуются следующие вещества:

- а) $\text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- б) $\text{BaSO}_4 + \text{KCl}$;

Глава 10. Окислительно-восстановительные реакции

в) $\text{KNO}_3 + \text{HCl}$.

10-66. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{KCl} + \text{P}_2\text{O}_5$;
- 3) $\text{FeCl}_2 + \text{S} + \text{HCl}$;
- 4) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$?

Напишите полные уравнения реакций.

10-67. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) $\text{I}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{CuSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$?

Напишите полные уравнения реакций.

*10-68. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) $\text{CaBr}_2 + \text{HBr}$;
- 2) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
- 4) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOK} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$?

Напишите полные уравнения реакций.

*10-69. Восстановите левую часть уравнений:

- $$\longrightarrow 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 9\text{KCl} + 5\text{H}_2\text{O};$$
- $$\longrightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{I}_2 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O};$$
- $$\longrightarrow 5\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O};$$
- $$\longrightarrow \text{NO} + \text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O};$$
- $$\longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{KNO}_3 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$$

10-70. Обнаружьте и исправьте ошибки в приведенных ниже реакциях:

- 1) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2$;
- 2) $\text{FeS} + \text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S}$;
- 3) $\text{H}_2\text{S} + 2\text{KMnO}_4 = \text{SO}_2 + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH}$;
- 4) $2\text{HI} + 2\text{KNO}_2 = \text{I}_2 + 2\text{NO} + 2\text{KOH}$.

1. Теоретические основы химии

10-71. Какая масса дихромата калия (в подкисленном растворе) необходима для окисления 14 г железа?

10-72. Чему равна массовая доля хлорида калия в смеси солей образующихся при пропускании хлора через горячий раствор гидроксида калия?

10-73. При взаимодействии хлорида золота (III) с пероксидом водорода в щелочной среде образовалось 5,91 г золота. Вычислите объем выделившегося при этом газа (н. у.).

10-74. При взаимодействии иодида калия с перманганатом калия в сернокислом растворе образовалось 1,2 г сульфата марганца (II). Вычислите массу вступившего в реакцию иодида калия.

10-75. При взаимодействии свежесожденного гидроксида железа (II) с водным раствором перманганата калия образовалось 1,74 г оксида марганца (IV). Рассчитайте массу образовавшегося соединения железа (III).

10-76. При окислении хлорида фосфора (III) бромной водой образовалась смесь кислот общей массой 73,9 г. Вычислите массу хлорида фосфора (III), вступившего в реакцию.

10-77. При пропускании оксида серы (IV) через раствор перманганата калия образовался раствор, в котором массовая доля серной кислоты равна 5,0%. Вычислите массовые доли остальных продуктов реакции в полученном растворе.

10-78. При пропускании фосфина через сернокислый раствор дихромата калия образовался раствор, в котором массовая доля фосфорной кислоты равна 2,0%. Вычислите массовые доли остальных продуктов реакции в полученном растворе.

*10-79. После нагревания 28,44 г перманганата калия образовалось 27,16 г твердой смеси. Какой максимальный объем хлора (н. у.) можно получить при действии на образовавшуюся смесь 36,5%-ной соляной кислоты (плотность 1,18 г/мл) при нагревании? Какой объем кислоты будет при этом израсходован?

*10-80. При окислении 0,04 моль неизвестного органического вещества водным раствором перманганата калия образовалось 6,4 г бензоата калия, 11,04 г K_2CO_3 , 20,88 г MnO_2 , 2,24 г KOH и вода. Какое вещество подверглось окислению? Напишите уравнение окисления одного из ближайших гомологов этого вещества кислым раствором перманганата калия.

*10-81. Газ, полученный при действии избытка концентрированной азотной кислоты на 12,4 г свинца, пропустили через 100 г 12%-ного раствора гидроксида калия, после чего раствор подкисли-

Глава 10. Окислительно-восстановительные реакции

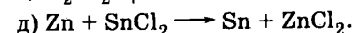
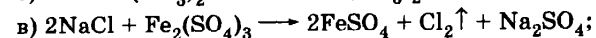
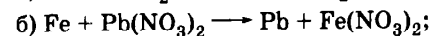
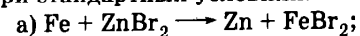
ли. Какая максимальная масса иода может образоваться при добавлении иодида натрия к полученному раствору?

10-82. Назовите пять окислителей, которые могут быть использованы для получения брома из бромоводородной кислоты.

10-83. Назовите пять металлов, которые могут быть использованы для вытеснения серебра из водного раствора $AgNO_3$.

10-84. Какие металлы и в какой последовательности будут вытесняться, если свинцовую пластинку опустить в раствор, содержащий нитраты железа (II), магния, меди (II), ртути (II) и серебра? Напишите уравнения реакций.

*10-85. Пользуясь таблицей стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, установите, какие из следующих реакций, протекающих в водных растворах, являются самопроизвольными при стандартных условиях:



10-86. Цинковая пластинка массой 10,00 г опущена в раствор сульфата меди (II). После окончания реакции промытая и высушенная пластинка имеет массу 9,90 г. Объясните изменение массы пластинки и определите массу сульфата меди, находящегося в растворе ($M(Cu) = 63,54$ г/моль, $M(Zn) = 65,38$ г/моль).

*10-87. Кобальтовую пластинку массой 15,9 г опустили в 333,5 г 20%-ного раствора нитрата железа (III). После некоторого выдерживания пластинки в растворе ее вынули, при этом оказалось, что массовая доля нитрата железа (III) стала равной массовой доле соли кобальта (II). Определите массу пластинки после того, как ее вынули из раствора.

10-88. Приведите по одному примеру солей, для которых электролиз раствора и расплава даст: а) одинаковые, б) разные продукты.

10-89. Напишите уравнения электролиза водного растворов и расплавов (где возможно) следующих веществ: $CuCl_2$; $AgNO_3$; $MgSO_4$; $NaOH$; $CaCl_2$; H_2SO_4 .

*10-90. Сравните, какие продукты будут находиться в растворе в результате электролиза водного раствора нитрата меди (II) с инертными электродами в двух случаях: а) соль полностью подвергнута электролизу и после этого электроды сразу вынуты из раствора;

б) соль полностью подвергнута электролизу, после этого в течение некоторого времени электроды остаются в растворе.

10-91. При электролизе раствора хлорида кальция на катоде выделилось 5,6 г водорода. Какой газ выделился на аноде и какова его масса?

10-92. Определите время, необходимое для осаждения на катоде 6,4 г меди при пропускании постоянного тока силой 5,36 А через водный раствор сульфата меди.

10-93. Через расплавленный оксид алюминия пропускали постоянный ток силой 16 А в течение 3 ч. Вычислите массу алюминия, выделившегося на катоде.

10-94. Водный раствор едкого натра подвергали электролизу током 10 А в течение 268 ч. После окончания электролиза осталось 100 г 24%-ного раствора гидроксида натрия. Найдите первоначальную концентрацию раствора.

10-95. При пропускании постоянного тока силой в 6,4 А в течение 30 мин через расплав хлорида неизвестного металла на катоде выделилось 1,07 г металла. Определите состав соли, которую подвергли электролизу.

*10-96. Электролиз 400 г 8%-ного раствора сульфата меди (II) продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 20,5 г. Вычислите массовые доли соединений в растворе, полученном после окончания электролиза, и массы веществ, выделившихся на инертных электродах.

*10-97. Электролиз 5%-ного водного раствора сульфата меди (II) продолжали до тех пор, пока массовая доля растворенного вещества не стала равна 7%. На одном графике изобразите зависимость от времени массы всех веществ, выделяющихся на инертных электродах. На другом графике (с тем же масштабом времени) изобразите зависимость массы раствора от времени. Объясните качественные особенности приведенных графиков.

*10-98. При электролизе водного раствора калиевой соли одноосновной карбоновой кислоты на аноде образовались газ и твердое вещество, содержащее 93,5% углерода. Назовите неизвестную соль и напишите уравнение электролиза.

2

Неорганическая химия

ГЛАВА 11

Общая характеристика неорганических соединений, классификация, номенклатура

Приступая к решению задач по неорганической химии, необходимо прежде всего обратить внимание на *связь и взаимные превращения* между различными *классами* соединений. Поэтому так важна *классификация* химических соединений, под которой понимают *объединение разнообразных соединений в определенные классы, обладающие сходными свойствами* (оксиды, соли и т. д.). Классификация естественным образом связана с проблемой *номенклатуры*, т. е. *системой названий* веществ. Химические свойства веществ проявляются в разнообразных *химических реакциях*, которые также *классифицируются* по различным признакам. Нужно уметь распознавать основные типы химических реакций: соединения, разложения, обмена, замещения, окислительно-восстановительные, обратимые, необратимые и т. д. Как номенклатура, так и классификация соединений (а также химических реакций) складывались на протяжении столетий, поэтому они не всегда являются логическими и требуют вдумчивого осмысливания.

Напомним, что важнейшим правилом любой номенклатуры является требование, чтобы название вещества имело однозначный смысл. Например, оксид цинка — однозначное название, поскольку цинк образует только один оксид, ZnO. Однако, например, оксид азота — неоднозначное название, поскольку азот образует несколько оксидов: N₂O, NO, NO₂ и др. Поэтому по системе химической номенклатуры, разработанной Международным союзом теоретической

2. Неорганическая химия

и прикладной химии (ИЮПАК), N_2O называется оксидом азота (I), NO — оксидом азота (II), NO_2 — оксидом азота (IV).

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 8], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 9], [Третьяков, § 32—34], [Фримантл, т. 1, гл. 8], [Еремина, Дрофа, 1998, § 7].

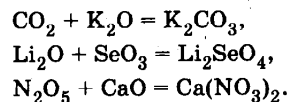
§ 11.1. Типовые задачи с решениями

Задача 11-1. Напишите формулы следующих соединений: карбонат кальция, карбид кальция, гидрофосфат магния, гидросульфид натрия, нитрат железа (III), нитрид лития, гидроксикарбонат меди (II), дихромат аммония, бромид бария, гексацианоферрат (II) калия, тетрагидроксисульфат натрия, декагидрат сульфата натрия.

Решение. Карбонат кальция — $CaCO_3$; карбид кальция — CaC_2 ; гидрофосфат магния — $MgHPO_4$; гидросульфид натрия — $NaHS$; нитрат железа (III) — $Fe(NO_3)_3$; нитрид лития — Li_3N ; гидроксикарбонат меди (II) — $[Cu(OH)]_2CO_3$; дихромат аммония — $(NH_4)_2Cr_2O_7$; бромид бария — $BaBr_2$; гексацианоферрат (II) калия — $K_4[Fe(CN)_6]$ (желтая кровяная соль); тетрагидроксисульфат натрия — $Na[Al(OH)_4]$; декагидрат сульфата натрия — $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова соль).

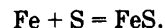
Задача 11-2. Приведите три примера реакций между оксидом элемента 2-го периода и оксидом элемента 4-го периода.

Решение. Один из оксидов должен быть основным (или амфотерным), а другой — кислотным (или амфотерным). Во 2-м периоде Li_2O — основной оксид, BeO — амфотерный, CO_2 и N_2O_5 — кислотные. В IV периоде K_2O , CaO , FeO — основные оксиды, Cr_2O_3 — амфотерный, As_2O_5 , CrO_3 , SeO_3 — кислотные оксиды. Уравнения реакций:



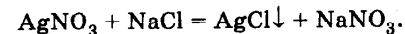
Задача 11-3. Приведите примеры образования соли: а) из двух простых веществ; б) из двух сложных веществ; в) из простого и сложного вещества.

Решение. а) Железо при нагревании с серой образует сульфид железа (II):

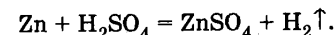


Глава 11. Общая характеристика неорганических соединений

б) Соли вступают друг с другом в обменные реакции в водном растворе, если один из продуктов реакции выпадает в осадок:

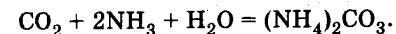


в) Соли образуются при растворении металлов в кислотах:

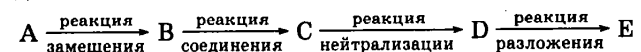


Задача 11-4. Приведите уравнение реакции, в которой из трех сложных веществ образуется средняя соль.

Решение. Пример — образование карбоната аммония при пропускании избытка аммиака через водный раствор углекислого газа:

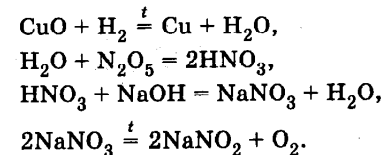


Задача 11-5. Составьте уравнения в соответствии со схемой:



Решение. Ключ к решению — реакция нейтрализации. Вещество С — кислота или основание, тогда В — кислотный или основной оксид или вода. Воду можно получить по реакции замещения между водородом и оксидом металла. Далее, кислоту или основание С надо выбирать так, чтобы образующаяся соль D могла разлагаться при нагревании, например D — это любой нитрат.

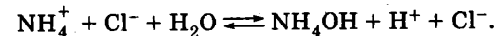
Таким образом, возможное решение: А — CuO , В — H_2O , С — HNO_3 , D — $NaNO_3$, E — O_2 . Уравнения реакций:



Задача 11-6. Приведите пример реакции гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой. Какова будет кислотность среды (рН раствора) в результате гидролиза такой соли?

Решение. В качестве примера запишем уравнение гидролиза хлорида аммония.

В результате реакции образовался слабый электролит — гидроксид аммония. В ионном виде процесс записывается следующим образом:



Следовательно, водный раствор NH_4Cl проявляет кислую реакцию ($pH < 7$).

Задача 11-7. Рассчитайте константу гидролиза и степень гидролиза ацетата калия в 0,15 М растворе, если константа диссоциации уксусной кислоты составляет $K_d = 1,7 \cdot 10^{-5}$. Рассчитайте значение рН этого раствора.

Решение. Количественной характеристикой гидролиза солей является константа гидролиза, которая для ацетата калия



запишется в виде

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (2)$$

После замены в выражении (2) значения $[\text{OH}^-]$ из уравнения ионного произведения воды его можно переписать в виде

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_d(\text{CH}_3\text{COOH})} \quad (3)$$

Константа гидролиза позволяет приближенно вычислить степень гидролиза соли α — отношение числа молекул соли, подвергшихся гидролизу, к общему числу молекул.

Используя выражение (3), легко рассчитать константу гидролиза

$$K_{\text{гидр}} = \frac{10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-5}} = 5,9 \cdot 10^{-10}$$

Концентрация образовавшейся уксусной кислоты по уравнению (1) равна концентрации ионов OH^- , и каждое из этих значений равно той доле количества соли, которая подверглась гидролизу. Концентрацию ацетат-иона принимаем равной исходной концентрации соли (0,15 моль/л).

В таком случае из уравнения (2) следует, что $K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COOK}]}$, откуда

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{5,9 \cdot 10^{-10} \cdot 0,15} = 9,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, столько же молей соли подверглось гидролизу и степень гидролиза составляет

$$\alpha = \frac{9,4 \cdot 10^{-6}}{0,15} = 6,3 \cdot 10^{-5}$$

И наконец, $[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{9,4 \cdot 10^{-6}} = 10^{-10}$, откуда $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 10$.

Ответ. $K_{\text{гидр}} = 5,9 \cdot 10^{-10}$; $\alpha = 6,3 \cdot 10^{-5}$; $\text{pH} = 10$.

§ 11.2. Задачи и упражнения

11-1. На какие два типа можно подразделить все химические вещества?

11-2. На какие две группы подразделяются простые вещества?

11-3. Назовите не менее пяти простых веществ и приведите уравнения реакций получения каждого из веществ.

11-4. На какие основные классы подразделяют сложные вещества?

11-5. К каким классам можно отнести следующие соединения: а) аммиак; б) вода; в) хлороводород; г) углекислый газ; д) хлорид алюминия; е) фторид бора (III); ж) алюминат натрия; з) негашеная известь; и) гашеная известь?

11-6. Какие из перечисленных веществ относятся к простым, а какие к сложным: а) вода; б) цинк; в) мел; г) кислород; д) озон; е) бертолетова соль; ж) фуллерен; з) углекислый газ; и) карбин; к) фосфин; л) алмаз? Приведите формулы перечисленных веществ.

11-7. Можно ли из одного простого вещества получить другое и тоже простое вещество? Приведите не менее трех подобных превращений.

11-8. Приведите уравнение реакции, в результате которой из одного сложного неорганического вещества получается другое сложное вещество с тем же качественным и количественным составом.

11-9. Приведите по три примера: а) солеобразующих и б) несолеобразующих оксидов.

11-10. Приведите примеры оксидов: а) металлов и б) неметаллов, не реагирующих с водой.

11-11. Почему оксид углерода (II) относят к несолеобразующим оксидам, несмотря на то что известна его реакция со щелочью, непосредственно приводящая к образованию соли? Приведите уравнение реакции и укажите условия, при которых возможно ее протекание.

11-12. Приведите по два примера: а) основных, б) кислотных и в) амфотерных оксидов.

11-13. Напишите окислительно-восстановительную реакцию между двумя оксидами.

2. Неорганическая химия

11-14. Приведите три примера реакций между оксидами элементов 3-го и 4-го периодов.

11-15. Какие из неорганических оснований относят к щелочам?

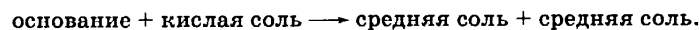
11-16. Назовите самую характерную реакцию для оснований (и кислот) и приведите соответствующий пример.

11-17. Для качественного обнаружения щелочной среды часто используется индикатор — *фенолфталеин*. Какова будет окраска водного раствора, полученного смешиванием исходных растворов, содержащих по 4 г гидроксида натрия и серной кислоты каждый, при добавлении фенолфталеина?

11-18. Приведите уравнения реакций получения оснований: а) из двух простых веществ; б) из двух сложных веществ; в) из простого и сложного вещества.

11-19. Напишите уравнение реакции между двумя основаниями.

11-20. Приведите два уравнения реакций, соответствующих схеме:



11-21. Укажите, с какими из перечисленных веществ реагирует гидроксид калия: оксид бария, оксид фосфора (V), нитрат натрия. Напишите уравнения возможных реакций.

11-22. Укажите, с какими из перечисленных веществ реагирует аммиак: нитрат магния, серная кислота, бромоводород. Напишите уравнения протекающих реакций.

11-23. Приведите два уравнения реакций между углекислым газом и гидроксидом кальция, приводящих к образованию разных солей.

11-24. Приведите уравнения реакций взаимодействия растворов щелочей со следующими простыми веществами: а) галогенами; б) серой; в) белым фосфором; г) кремнием; д) алюминием; е) цинком.

11-25. Приведите определения кислот по Аррениусу, по Бренстеду и по Льюису.

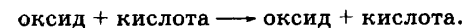
11-26. Какие из перечисленных веществ относятся к кислотам и какие — к основаниям: AlCl_3 , H_2SeO_4 , NH_3 , H_2S , PH_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, HClO_4 ?

11-27. Какие из двух кислот сильнее и почему: а) хлорная и хлористая; б) азотная и азотистая; в) серная и сернистая?

11-28. Приведите уравнение ОВР, по которой можно получить мышьяковую кислоту H_3AsO_4 .

Глава 11. Общая характеристика неорганических соединений

11-29. Приведите два уравнения реакций, соответствующих схеме:



11-30. Приведите формулы *ангидридов* следующих кислот: а) серной; б) хлорной; в) хлорноватой; г) хлористой; д) хлорноватистой; е) дихромовой; ж) ортофосфорной; з) пиррофосфорной.

11-31. Напишите уравнение реакции между двумя кислотами.

11-32. К какому типу химического взаимодействия относятся реакции кислот с *индикаторами*, приводящие к изменению окраски раствора?

11-33. Для качественного обнаружения кислот или щелочей (точнее, кислой или щелочной среды) издавна используют такие индикаторы, как *лакмус* и *метилоранж*. Какую окраску приобретают эти индикаторы в кислой и щелочной среде?

11-34. Предскажите окраску лакмуса в растворе, полученном смешиванием исходных растворов, содержащих 5,6 г азотной кислоты и 5,6 г гидроксида калия.

11-35. Предскажите окраску метилоранжа в растворе, полученном смешиванием исходных растворов, содержащих 10,2 г азотной кислоты и 10,2 г гидроксида рубидия.

11-36. Приведите реакцию окисления сероводородной кислоты любым возможным окислителем.

11-37. Приведите ОВР концентрированной азотной кислоты с белым фосфором.

11-38. Приведите по два примера средних, кислых и основных солей.

11-39. Приведите примеры двойной соли, смешанной соли и комплексной соли.

11-40. Напишите формулу гексацианоферрата (III) калия.

11-41. Какой объем аммиака (н. у.) выделится при прокаливании 22,8 г сульфата тетраамминмеди (II)?

11-42. Напишите уравнение реакции между нитратом серебра и гидроксидом калия в водной среде.

11-43. Приведите примеры образования соли: а) из двух простых веществ; б) из двух сложных веществ; в) из простого и сложного вещества.

11-44. Приведите уравнение реакции, в которой из трех сложных веществ образуется кислая соль.

11-45. Приведите уравнение реакции, в результате которой образуется комплексная соль.

*11-65. Рассчитайте константу гидролиза бромида аммония, определите степень гидролиза соли в 0,01 М растворе и pH раствора (константа диссоциации NH_4OH равна $1,8 \cdot 10^{-5}$).

*11-66. Рассчитайте константу гидролиза гипохлорита натрия, определите степень гидролиза соли в 0,1 М растворе и pH раствора (константа диссоциации HClO равна $5,0 \cdot 10^{-8}$).

ГЛАВА 12

Водород. Вода и пероксид водорода

Водород входит в состав самых разных соединений, с которых начинается изучение химии в школе, таких, например, как вода H_2O , метан CH_4 , серная кислота H_2SO_4 , аммиак NH_3 , этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, уксусная кислота CH_3COOH и т. д. Это не случайно, поскольку во Вселенной водород самый распространенный элемент — он составляет до 90% Солнца и многих звезд; гигантские планеты Солнечной системы Юпитер и Сатурн в основном состоят из водорода. Среди элементов, существующих на Земле, водород — девятый по распространенности. Он составляет 0,8% массы Земли и встречается почти в стольких же различных соединениях, как и углерод. Наиболее важным соединением водорода, встречающимся в природе, является вода. Водород входит также в состав каменного угля, нефти, а также во все животные и растительные организмы.

По сравнению с другими элементами атом водорода имеет наиболее простое строение. Его электронная конфигурация в основном состоянии $1s^1$. Простота электронной структуры атома водорода, однако, не означает, что его физические и химические свойства наиболее просты. Наоборот, они удивительным образом отличаются от свойств всех других элементов. Кроме того, он образует особый ряд соединений, обладающих уникальными свойствами (здесь в первую очередь снова нужно назвать воду, а также пероксид водорода). Это единственный элемент, по которому названа одна из разновидностей химической связи (см. гл. 3).

Водород, подобно углероду и кислороду, образует миллионы соединений. Подавляющее большинство их принадлежит к числу органических соединений. Химия органических соединений обсуждается далее в главах 21—33. Поэтому в данной главе мы сосредоточим внимание на основных типах неорганических соединений, образованных водородом (гидриды, кислоты, щелочи и др.).

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 9], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 10], [Третьяков, § 35—36], [Фримантл, т. 2, гл. 12], [Еремина, 1998, § 8].

§ 12.1. Типовые задачи с решениями

Задача 12-1. Перечислите изотопы водорода. Как эти изотопы распространены в природе, какие из изотопов водорода стабильны?

Решение. Существуют три изотопные формы водорода: протий ${}^1_1\text{H}$, дейтерий ${}^2_1\text{H}$ и тритий ${}^3_1\text{H}$. В природном водороде содержится 99,985% изотопа ${}^1_1\text{H}$, остальные 0,015% приходятся на долю дейтерия. Тритий представляет собой неустойчивый радиоактивный изотоп и поэтому встречается лишь в виде следов. Он испускает β -частицы и имеет период полураспада 12,26 года.

Задача 12-2. Докажите, что существуют гидриды (общей формулы ЭH_x), в которых содержится 12,5% водорода.

Решение. Для решения этой задачи вновь удобно воспользоваться законом эквивалентов (см. задачу 10-1 § 1.1). Учитывая условие задачи, запишем:

$$\text{Э}_3/\text{ЭH} = m_{\text{Э}}/m_{\text{H}}; \quad \text{Э}_3/1 = 87,5/12,5; \quad \text{отсюда } \text{Э}_3 = 7.$$

Предполагая валентность искомого элемента (точнее — его степень окисления) равной единице, находим его относительную атомную массу: $A_r = 1 \cdot 7 = 7$. Элемент с такой атомной массой находим в первой группе периодической системы — литий. Однако, оказывается, что гидрид лития LiH не единственное соединение, в котором содержится 12,5% водорода.

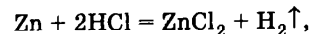
Если мы проанализируем таким же образом возможные элементы II, III и IV групп периодической системы, то убедимся, что условию задачи отвечает гидрид кремния (силан) SiH_4 , а также гидразин N_2H_4 (соединение, как правило, неизвестное учащимся средней школы).

Ответ: LiH , SiH_4 , N_2H_4 .

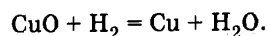
Задача 12-3. Газ, выделившийся при действии 2,0 г цинка на 18,7 мл 14,6%-ной соляной кислоты (плотность раствора 1,07 г/мл), пропустили при нагревании над 4,0 г оксида меди (II). Чему равна масса полученной твердой смеси?

2. Неорганическая химия

Решение. При действии цинка на соляную кислоту выделяется водород:



который при нагревании восстанавливает оксид меди (II) до меди:



Найдем количества веществ в первой реакции: $m(\text{p-ра HCl}) = 18,7 \cdot 1,07 = 20,0$ г, $m(\text{HCl}) = 20,0 \cdot 0,146 = 2,92$ г, $\nu(\text{HCl}) = 2,92/36,5 = 0,08$ моль, $\nu(\text{Zn}) = 2,0/65 = 0,031$ моль. Цинк находится в недостатке, поэтому количество вещества выделившегося водорода равно: $\nu(\text{H}_2) = \nu(\text{Zn}) = 0,031$ моль.

Во второй реакции в недостатке находится водород, поскольку $\nu(\text{CuO}) = 4,0/80 = 0,05$ моль. В результате реакции 0,031 моль CuO превратится в 0,031 моль Cu и потеря массы составит:

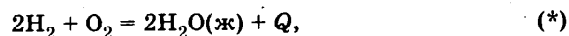
$$m(\text{CuO}) - m(\text{Cu}) = 0,031 \cdot 80 - 0,031 \cdot 64 = 0,50 \text{ г}.$$

Масса твердой смеси CuO с Cu после пропускания водорода составит $4,0 - 0,5 = 3,5$ г.

О т в е т. 3,5 г.

Задача 12-4. Рассчитайте, сколько теплоты выделится при поджигании 100,8 л (н. у.) стехиометрической смеси водорода с кислородом, если теплота образования жидкой воды равна 285,8 кДж/моль.

Решение. Поскольку смесь водорода с кислородом стехиометрическая в соответствии с уравнением реакции



будем считать, что на кислород приходится x молей и на водород $2x$ молей, т. е. $3x = 100,8/22,4$; $x = 1,5$ моль.

Следовательно, в результате реакции (*) образуется 3 моль воды и тепловой эффект этой реакции составляет $3 \cdot 285,8 = 857,4$ кДж.

О т в е т. 857,4 кДж.

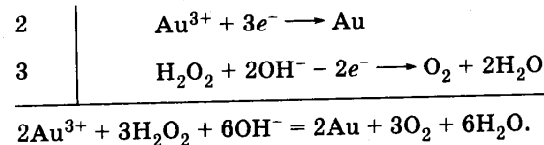
Задача 12-5. При взаимодействии хлорида золота (III) с пероксидом водорода в щелочной среде образовалось 5,91 г золота. Вычислите объем выделившегося при этом газа (н. у.).

Решение. Хлорид золота (III) является сильным окислителем, следовательно, пероксид водорода окисляется до кислорода. Найдем коэффициенты в уравнении реакции:

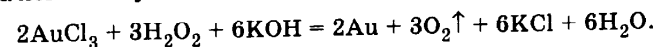


Глава 12. Водород. Вода и пероксид водорода

Поскольку реакция происходит в водном растворе, можно воспользоваться методом электронно-ионного баланса:



Отсюда легко получить молекулярное уравнение реакции:



Проведем расчет по этому уравнению реакции:
 $\nu(\text{Au}) = 5,91/197 = 0,03$ моль, $\nu(\text{O}_2) = 3/2 \cdot \nu(\text{Au}) = 0,045$ моль,
 $V(\text{O}_2) = 0,045 \cdot 22,4 = 1,008$ л.

О т в е т. 1,008 л O₂.

§ 12.2. Задачи и упражнения

12-1. Насколько оправдано размещение водорода в I или в VII группах периодической системы?

12-2. Охарактеризуйте физические свойства водорода и сравните их с аналогичными свойствами галогенов и щелочных металлов.

12-3. Как называются изотопы водорода? Каковы их массовые числа? Как эти изотопы распространены в природе, какие из изотопов стабильны?

12-4. Назовите наиболее важное соединение водорода, встречающееся в природе.

12-5. Назовите наиболее распространенный во Вселенной элемент периодической системы. Приведите реакции ядерного синтеза, являющиеся источником энергии Солнца и некоторых других звезд.

12-6. Какой из двух стабильных изотопов водорода (H₂ или D₂) имеет большие значения температур плавления и температур кипения?

12-7. Напишите электронные конфигурации частиц H, H⁺, H⁻.

12-8. Земная кора и гидросфера содержат ≈ 49% кислорода и ≈ 0,8% водорода по массе. Сколько атомов кислорода приходится на один атом водорода?

12-9. Назовите несколько природных соединений водорода.

12-10. Рассчитайте, во сколько раз молекулярный водород легче: а) воздуха; б) метана.

12-11. Какие степени окисления имеет водород в соединениях с металлами и неметаллами?

12-12. В каком качестве — окислителя или восстановителя выступает водород в большинстве химических реакций?

12-13. С какими простыми веществами водород взаимодействует как восстановитель?

12-14. Какие соединения образуются при взаимодействии водорода со щелочными и щелочноземельными металлами? Какова степень окисления водорода в образующихся соединениях?

12-15. Приведите не менее пяти реакций водорода со сложными веществами.

12-16. Перечислите различия в свойствах атомарного и молекулярного водорода. Одинаковы ли теплоты сгорания атомарного и молекулярного водорода? Ответ мотивируйте.

12-17. Назовите пять классов органических соединений, представители которых могут реагировать с водородом. Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

12-18. Рассчитайте, какое количество вещества водорода потребуется для синтеза 3,4 т аммиака.

12-19. В сосуде имеется смесь водорода и хлора. Как изменится давление в сосуде при пропускании через смесь электрической искры?

12-20. Каковы промышленные способы получения водорода?

12-21. Что представляет собой «водяной газ»?

12-22. Какой процесс называют в промышленности *реакцией сдвига* и какую роль играет эта реакция в промышленных способах получения водорода?

12-23. Укажите лабораторные способы получения водорода.

12-24. Напишите уравнение электролиза воды.

12-25. При электролизе раствора хлорида натрия на аноде выделилось 448 л хлора. Какой газ выделился на катоде и каков его объем?

12-26. Рассчитайте, какое количество вещества водорода может быть получено из 210 г гидрида кальция.

12-27. Какая масса гидрида кальция необходима для получения 560 л водорода (н. у.) в реакции с водой?

12-28. Рассчитайте количество вещества выделяющегося водорода (при н. у.) при реакциях с водой: а) 8 г калия; б) 8 г гидрида калия; в) 8 г гидрида лития. Какое из этих веществ наиболее полезно для получения водорода в «полевых» условиях экспедиции?

12-29. Сколько времени потребуется пропускать ток силой 5 А, чтобы получить 1,5 л «гремучего газа» (20 °С; 98,64 кПа) при электролизе воды?

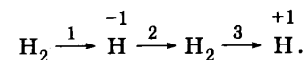
12-30. Перечислите важнейшие области применения водорода.

*12-31. В каком из химических соединений наибольшая массовая доля водорода?

12-32. Смесь равных объемов двух газов имеет плотность по водороду 1,5. Какие это газы?

12-33. Какие вещества способны окислять водород: а) бром; б) натрий; в) оксид железа (II); г) кальций?

12-34. Напишите возможные реакции последовательного превращения в соответствии со схемой:



*12-35. Оксид углерода (II) смешали с водородом в мольном отношении 1 : 3 при давлении 101,5 кПа и температуре 320 °С, полученную смесь пропустили через контактный аппарат для синтеза метанола. Объем газов, вышедших из аппарата при 320 °С и 81,2 кПа, оказался равным исходному объему газов, измеренному до реакции. Определите объемную долю (в %) паров метанола в реакционной смеси и процент превращения оксида углерода (II) в метанол.

12-36. Вода, в отличие от сероводорода, является при обычных условиях жидкостью. Объясните эту особенность воды.

12-37. Вода считается идеальным *амфотерным* оксидом. Приведите не менее трех уравнений химических реакций, иллюстрирующих такое утверждение.

12-38. Твердое кристаллическое соединение, состоящее из одновалентного металла и одновалентного неметалла, энергично реагирует с водой и водными растворами кислот с выделением водорода. При взаимодействии с водой 2,4 г этого вещества выделился водород объемом 2630 мл (измерено при 37 °С и 98 кПа), а раствор приобрел щелочную реакцию. Определите состав вещества и напишите уравнения его реакций с водой, соляной кислотой и хлором.

12-39. Имеется смесь азота и водорода. Азот получен термическим разложением 12,8 г нитрата аммония, водород — растворением 19,5 г цинка в избытке разбавленной серной кислоты. В соответствующих условиях газы прореагировали, а затем их пропустили через 100 мл 32%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,22 г/мл). Определите, какой газ оказался в избытке и какова массовая доля соли в растворе.

12-40. Анилин, полученный восстановлением 17 г нитробензола, был полностью прогидрирован. Газообразные продукты горения полученного соединения после приведения к нормальным условиям заняли объем 7 л. Каков выход реакции восстановления нитробензо-

ла, если выходы остальных реакций условно приняты равными 100%?

12-41. В закрытом сосуде объемом 26 л над 60 мл 90%-ной серной кислотой (плотность 1,82 г/мл) подожгли смесь водорода с избытком воздуха. После поглощения образовавшейся воды концентрация серной кислоты снизилась до 87%. Определите состав смеси газов до и после сжигания, если считать, что в воздухе содержится 21% кислорода по объему.

12-42. Опишите строение молекул H_2O и H_2O_2 . Почему эти молекулы полярны?

12-43. Присутствие каких ионов обуславливает жесткость воды? Наличие каких соединений в воде обуславливает временную жесткость и каких — постоянную жесткость? Приведите способы удаления как постоянной, так и временной жесткости.

12-44. Приведите не менее пяти реакций воды со сложными неорганическими веществами.

12-45. Приведите не менее пяти реакций воды с представителями разных классов органических соединений.

12-46. Напишите не менее трех реакций получения пероксида водорода.

12-47. Напишите уравнение реакции разложения пероксида водорода. К какому типу окислительно-восстановительных реакций она относится?

12-48. Приведите два уравнения химических реакций с участием пероксида водорода.

12-49. Рассчитайте, сколько литров стехиометрической смеси водорода с кислородом было использовано при получении воды, если при этом выделилось 190,4 кДж теплоты (теплота образования жидкой воды равна 285,5 кДж/моль).

12-50. Чем объясняется большая температура кипения H_2O_2 (150,2 °C) по сравнению с температурой кипения H_2O (100 °C)?

12-51. Какое количество вещества $ВаО_2$ необходимо для получения 102 г пероксида водорода?

12-52. На каком свойстве пероксида водорода основано использование его 3%-ного водного раствора в медицине?

*12-53. Пероксид водорода широко используется для реставрации живописи на основе масляных красок, в состав которых входят «почерневшие» свинцовые белила ($PbCO_3$). Почему свинцовые белила могут темнеть (чернеть) и в результате какой реакции с участием H_2O_2 удается снимать «черноту» с поверхности картин?

ГЛАВА 13

Галогены

Элементы фтор, хлор, бром, йод и астат составляют главную подгруппу VII группы — подгруппу галогенов. Последний элемент радиоактивен, получен искусственно и в природе не встречается. Все элементы обладают электронной конфигурацией ns^2np^5 , т. е. для образования конфигурации инертного газа им недостает всего одного электрона. Этим определяются ярко выраженные неметаллические свойства галогенов. Говорят, галогены — типичные неметаллы. Настоящая глава подтверждает это утверждение.

Электронная конфигурация галогенов обуславливает характерную степень окисления всех элементов в их соединениях (-1). В то же время для хлора, брома и йода известны соединения, где их степени окисления имеют положительные значения +1, +3, +5 или +7. Фтор — наиболее электроотрицательный элемент периодической системы, он не образует соединений, в которых проявлялась бы положительная степень окисления.

Галогены и их соединения играют огромную роль в жизни человека. Достаточно назвать одно вещество, которое знает и использует практически каждый человек, даже тот, который не имеет никаких представлений о химии. Это вещество — хлорид натрия $NaCl$ (поваренная соль), а для большинства людей — просто соль.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 9], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 11], [Третьяков, § 35—46], [Фримантл, т. 2, гл. 16], [Бабков, 1998, гл. 9], [Еремина, 1998, § 15].

§ 13.1. Типовые задачи с решениями

Задача 13-1. Зеленоватый газ имеет плотность 3,485 г/л при давлении 1,2 атм и температуре 25 °C. Установите формулу газа.

Решение. Необходимо использовать уравнение Клапейрона—Менделеева (см. гл. 4), записав его в виде $pM = \rho RT$, где p — давление, M — молярная масса, ρ — плотность газа.

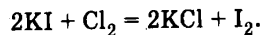
$$\text{Отсюда } M = \frac{3,485 \cdot 8,31 \cdot 298}{1,2 \cdot 101,3} = 71 \text{ г/моль — это хлор (Cl}_2\text{)}.$$

Ответ. Cl_2 .

Задача 13-2. С помощью каких реакций раствор иодида калия можно отличить от раствора хлорида натрия?

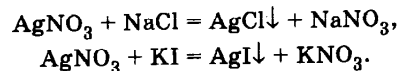
2. Неорганическая химия

Решение. 1) Можно воспользоваться окислительно-восстановительными свойствами галогенид-ионов: иодид калия — сильный восстановитель и окисляется до иода под действием хлора:



Признак реакции — окрашивание раствора в темный цвет за счет иода. Хлорид натрия с хлором не реагирует.

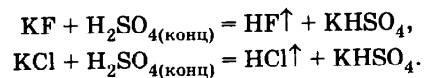
2) Качественная реакция на галогенид-ионы — выпадение осадков при действии раствора нитрата серебра:



AgCl — белый осадок, AgI — ярко-желтый.

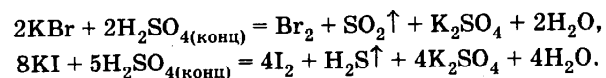
Задача 13-3. Напишите уравнения реакций, которые могут происходить при действии концентрированной серной кислоты на все твердые галогениды калия. Возможны ли эти реакции в водном растворе?

Решение. При действии концентрированной серной кислоты на фторид и хлорид калия при нагревании выделяются соответственно фтороводород и хлороводород:

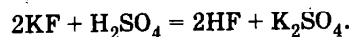


Это лабораторный способ получения данных галогеноводородов.

Бромоводород и иодоводород — сильные восстановители и легко окисляются серной кислотой до свободных галогенов, при этом HBr восстанавливает серную кислоту до SO₂, а HI (как более сильный восстановитель) — до H₂S:



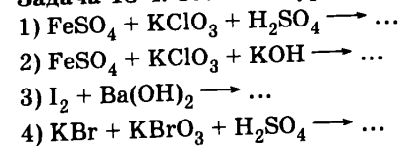
В водном растворе серная кислота уже не является сильным окислителем. Кроме того, все галогеноводородные кислоты — сильные (за исключением плавиковой кислоты), и серная кислота не может вытеснить их из солей. В водном растворе возможна единственная обменная реакция:



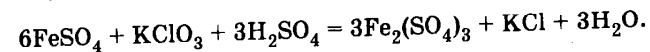
Глава 13. Галогены

Признак реакции — образование малодиссоциирующего вещества (слабой плавиковой кислоты).

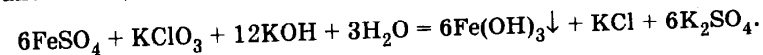
Задача 13-4. Составьте уравнения следующих реакций:



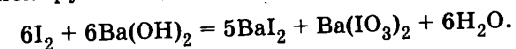
Решение. 1) ClO₃⁻ — сильный окислитель, восстанавливается до Cl⁻; Fe²⁺ — восстановитель, окисляется до Fe³⁺ (Fe₂(SO₄)₃):



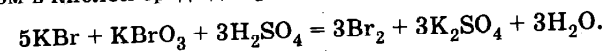
2) ClO₃⁻ — окислитель, восстанавливается до Cl⁻; Fe²⁺ — восстановитель, окисляется до Fe³⁺ (Fe(OH)₃):



3) Как и все галогены (кроме фтора), иод в щелочной среде диспропорционирует:

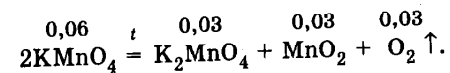


4) Бромид-ион — сильный восстановитель и окисляется бромат-ионом в кислой среде до брома:



Задача 13-5. После нагревания 22,12 г перманганата калия образовалось 21,16 г твердой смеси. Какой максимальный объем хлора (н. у.) можно получить при действии на образовавшуюся смесь 36,5%-ной соляной кислоты (плотность 1,18 г/мл)? Какой объем кислоты при этом расходуется?

Решение. При нагревании перманганат калия разлагается:

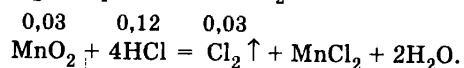
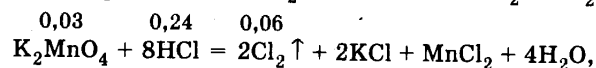
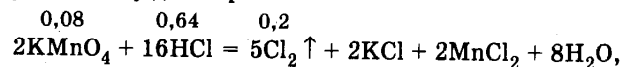


Масса смеси уменьшается за счет выделившегося кислорода: $v(\text{O}_2) = m/M = (22,12 - 21,16)/32 = 0,03$ моль. В результате реакции также образовалось 0,03 моль K₂MnO₄, 0,03 моль MnO₂ и израсходовано 0,06 моль KMnO₄. Перманганат калия разложился не весь. После ре-

2. Неорганическая химия

акции он остался в смеси вещества, количество которого $\nu(\text{KMnO}_4) = 22,12/158 - 0,06 = 0,08$ моль.

Все три вещества, находящиеся в конечной смеси (KMnO_4 , K_2MnO_4 , MnO_2), — сильные окислители и при нагревании окисляют соляную кислоту до хлора:



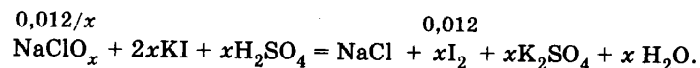
Общее количество вещества хлора, который выделился в этих трех реакциях, равно: $\nu(\text{Cl}_2) = (0,08 \cdot 5/2) + (0,03 \cdot 2) + 0,03 = 0,29$ моль, а объем составляет $V(\text{Cl}_2) = 0,29 \cdot 22,4 = 6,50$ л.

Количество вещества израсходованного хлороводорода равно: $\nu(\text{HCl}) = (0,08 \cdot 16/2) + (0,03 \cdot 8) + (0,03 \cdot 4) = 1,00$ моль, тогда $m(\text{HCl}) = \nu \cdot M = 1,00 \cdot 36,5 = 36,50$ г, а $m(\text{р-ра HCl}) = m(\text{HCl})/\omega(\text{HCl}) = 36,50/0,365 = 100$ г, тогда $V(\text{р-ра HCl}) = m/\rho = 100/1,18 = 84,7$ мл.

О т в е т. $V(\text{Cl}_2) = 6,50$ л, $V(\text{р-ра HCl}) = 81,4$ мл.

Задача 13-6. К подкисленному раствору, содержащему 0,543 г некоторой соли, в состав которой входят натрий, хлор и кислород, добавили раствор иодида калия до прекращения выделения иода. Масса образовавшегося иода равна 3,05 г. Установите формулу соли. На сколько процентов уменьшится масса твердого вещества при полном термическом разложении исходной соли?

Р е ш е н и е. Общая формула неизвестной соли NaClO_x , где $x = 1 + 4$. Уравнение окисления иодида калия имеет общий вид:



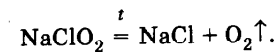
Количество вещества $\nu(\text{I}_2) = m/M = 3,05/254 = 0,012$ моль, $\nu(\text{NaClO}_x) = 0,012/x$ моль. С другой стороны, $\nu(\text{NaClO}_x) = m/M = 0,543/(23 + 35,5 + 16x)$ моль. Из уравнения

$$0,012/x = 0,543/(23 + 35,5 + 16x)$$

находим $x = 2$. Искомая соль — хлорит натрия NaClO_2 .

Глава 13. Галогены

Все кислородсодержащие соли хлора при сильном нагревании разлагаются на хлорид и кислород:



Из 1 моль NaClO_2 (90,5 г) образуется 1 моль NaCl (58,5 г). Потеря массы составляет 32 г, или $32/90,5 \cdot 100\% = 35,4\%$.

О т в е т. NaClO_2 . Потеря массы 35,4%.

§ 13.2. Задачи и упражнения

13-1. Какие валентности и степени окисления характерны для элементов галогенов в различных соединениях?

13-2. Охарактеризуйте физические свойства простых веществ — галогенов.

13-3. Охарактеризуйте более подробно физические свойства и физиологическое действие хлора.

13-4. Иод является жизненно важным элементом. Так, он сильно концентрируется в щитовидной железе. Приблизительно половина от общего содержания иода в организме находится в этой железе. Определите, во сколько раз массовая доля иода в щитовидной железе больше, чем во всех остальных тканях и органах. Массу железы принять равной 25 г, массу тела человека — 70 кг.

13-5. Сколько стабильных изотопов имеют элементы: а) фтор; б) хлор; в) бром; г) иод?

13-6. Природный хлор представляет собой смесь изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl . На основании относительной атомной массы природного хлора, равной 35,5, рассчитайте изотопный состав хлора.

13-7. При нагревании иода до определенной температуры при атмосферном давлении он, не плавясь, превращается в пары. Как называется явление перехода твердого вещества непосредственно в газовое состояние?

13-8. При каких условиях кристаллический иод можно расплавить?

13-9. В каком виде распространены галогены в природе?

***13-10.** Соленость Средиземного моря достигает 40 промилле. Рассчитайте, сколько граммов растворенных солей содержит 500 г морской воды.

13-11. Как получают хлор в промышленности и в лабораториях?

13-12. Предложите пять разных способов получения хлора.

13-13. Что общего в лабораторных методах получения хлора, брома и иода? Почему нельзя аналогичным путем получить фтор?

13-14. Какой объем хлора (при н. у.) можно получить из 1 м³ раствора (плотность 1,23 г/см³), содержащего 20,7% хлорида натрия и 4,3% хлорида магния? Предложите способ получения.

13-15. Какой из галогенов является самым активным и какой — наименее активным восстановителем?

13-16. С какими простыми веществами взаимодействуют фтор и хлор?

13-17. При растворении хлора и брома в воде получаются хлорная вода и бромная вода. Почему нельзя приготовить фторную и иодную воду?

13-18. Приведите не менее трех реакций бромной воды с представителями разных классов органических соединений.

13-19. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относятся взаимодействия хлора и брома со щелочами? Напишите уравнения соответствующих реакций.

*13-20. К раствору смеси бромида и иодида калия добавляют бромную воду. Масса остатка, полученного при упаривании и прокаливании, на *b* г меньше массы исходной смеси солей. Полученный остаток вновь растворяют в воде, и через раствор пропускают хлор. Масса полученного после упаривания и прокаливания вещества на *b* г меньше массы вещества, полученного в первом опыте. Определите массовые доли солей в исходной смеси.

13-21. Через 75 г горячего 10%-ного раствора муравьиной кислоты пропускают газообразный хлор до тех пор, пока массовые доли обеих кислот в растворе не станут одинаковыми. Определите, какое количество вещества (моль) каждого соединения в образовавшемся растворе приходится на 1 моль воды.

*13-22. Значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала (E^0) пары Fe^{3+}/Fe^{2+} больше соответствующего значения пары $I_2/2I^-$, но меньше значения E^0 пары $Br_2/2Br^-$. Будут ли происходить химические реакции при добавлении брома и иода к раствору сульфата железа (II)?

13-23. Почему в соединениях галогены проявляют, как правило, нечетные степени окисления? Почему фтор резко отличается по свойствам от других галогенов?

13-24. Простое газообразное вещество А желто-зеленого цвета с резким запахом реагирует с серебристо-белым металлом В, плотность которого меньше плотности воды. В результате реакции образуется вещество С, окрашивающее пламя горелки в фиолетовый

цвет. При действии на твердое вещество С концентрированной серной кислоты выделяется бесцветный газ, хорошо растворимый в воде. Что из себя представляют вещества А, В, С? Напишите уравнения всех реакций.

13-25. Охарактеризуйте физические свойства галогеноводородов.

13-26. Как называются растворы хлороводорода и фтороводорода в воде?

13-27. Охарактеризуйте химические свойства соляной кислоты.

13-28. Какая реакция является качественной на обнаружение хлорид-, бромид- и иодид-ионов?

13-29. Предложите способы получения всех галогеноводородов.

13-30. Объясните, почему при работе с плавиковой кислотой нельзя пользоваться стеклянной посудой.

13-31. Как отличить раствор соляной кислоты от раствора плавиковой? Предложите два способа.

13-32. С помощью каких реакций раствор бромида лития можно отличить от раствора фторида калия?

*13-33. Через раствор иодида калия в течение продолжительного времени пропускали струю хлора, а затем испытали раствор на присутствие свободного иода крахмалом, однако посинения не обнаружили. Дайте объяснение этому факту.

13-34. Определите массу иода, выделившегося в сернокислом растворе при взаимодействии раствора KI со 150 мл 6%-ного раствора перманганата калия (плотность 1,04 г/мл).

13-35. Какой объем 5%-ного раствора иодноватой кислоты (плотность 1,02 г/мл) потребуется для окисления 40 мл 8%-ного раствора иодоводорода (плотность 1,06 г/мл)? Какая масса иода образуется в результате реакции?

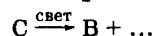
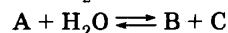
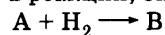
13-36. Приведите не менее пяти реакций бромоводорода с представителями разных классов органических соединений.

13-37. Приведите не менее трех реакций с участием бертолетовой соли.

13-38. При нагревании бертолетовой соли в отсутствие катализатора ее распад идет одновременно по двум направлениям: а) с образованием кислорода; б) с образованием перхлората калия. Рассчитайте, какая масса (в %) бертолетовой соли разложилась по реакциям а) и б), если при полном разложении 73,5 г бертолетовой соли было получено 33,5 г хлорида калия.

2. Неорганическая химия

13-39. Назовите вещества А, В и С, если известно, что они вступают в реакции, описываемые следующими схемами:



Напишите полные уравнения реакций.

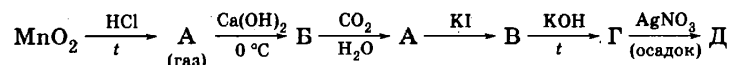
13-40. Газ А под действием концентрированной серной кислоты превращается в простое вещество В, которое реагирует с сероводородной кислотой с образованием простого вещества С и раствора исходного вещества А. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения реакций.

13-41. При пропускании хлора через раствор сильной кислоты А выделяется простое вещество В и раствор приобретает темную окраску. При дальнейшем пропускании хлора В превращается в кислоту С и раствор обесцвечивается. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения реакций.

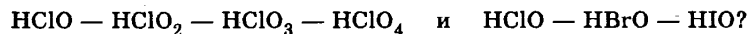
13-42. После растворения хлора в воде из раствора выделилось 11,2 л кислорода (н. у.). Найдите массу гидроксида кальция, необходимого для нейтрализации оставшегося раствора.

13-43. Некоторое количество вещества хлора растворили в 150 мл воды, по окончании реакции из раствора выделилось 1,12 л кислорода (н. у.). Чему равна массовая доля вещества в оставшемся растворе?

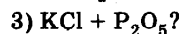
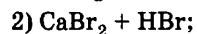
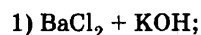
13-44. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих следующей цепочке:



13-45. Как изменяются кислотные свойства в рядах



13-46. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):



Напишите полные уравнения реакций.

Глава 13. Галогены

13-47. К раствору, содержащему 3,88 г смеси бромида калия и иодида натрия, добавили 78 мл 10%-ного раствора нитрата серебра (плотность 1,09 г/мл). Выпавший осадок отфильтровали. Фильтрат может прореагировать с 13,3 мл соляной кислоты с концентрацией 1,5 моль/л. Определите массовые доли солей в исходной смеси и объем хлороводорода (при н. у.), необходимый для приготовления израсходованной соляной кислоты.

13-48. Через трубку с порошкообразной смесью хлорида и иодида натрия массой 3 г пропустили 1,3 л хлора при температуре 42 °С и давлении 101,3 кПа. Полученное в трубке вещество прокалили при 300 °С, при этом осталось 2 г вещества. Определите массовые доли (в %) солей в исходной смеси.

13-49. Смесь иодида магния и иодида цинка обработали избытком бромной воды, полученный раствор выпарили. Масса сухого остатка оказалась в 1,445 раза меньше массы исходной смеси. Во сколько раз масса осадка, полученного после обработки такой же смеси избытком карбоната натрия, будет меньше массы исходной смеси?

13-50. Для окисления 2,17 г сульфита щелочноземельного металла добавили хлорную воду, содержащую 1,42 г хлора. К полученной смеси добавили избыток бромида калия, при этом выделилось 1,6 г брома. Определите состав осадка, содержащегося в смеси, и рассчитайте его массу.

13-51. К подкисленному раствору, содержащему 0,543 г некоторой соли, в состав которой входят литий, хлор и кислород, добавили раствор иодида натрия до прекращения выделения иода. Масса образовавшегося иода равна 4,57 г. Установите формулу соли. На сколько процентов уменьшится масса твердого вещества при полном термическом разложении исходной соли?

13-52. Перечислите известные вам области применения свободного хлора, брома и иода.

13-53. Галогенопроизводные многих органических соединений широко используются в промышленности и в быту. Приведите формулы известных вам соединений.

13-54. Приведите уравнения реакций, лежащих в основе черно-белой фотографии.

13-55. Назовите возможные области использования хлорной (белой) извести. Приведите структурную формулу хлорной извести.

13-56. О химии радиоактивного астата известно очень мало. Предскажите физико-химические характеристики этого элемента. Напишите уравнение возможной реакции между астатидом натрия и концентрированной серной кислотой.

ГЛАВА 14

Халькогены

В название главы вынесено довольно редко употребляемое название элементов главной подгруппы VI группы, к которым относятся кислород, сера, селен, теллур и радиоактивный полоний. Все эти элементы имеют электронные конфигурации внешнего валентного слоя типа ns^2np^4 , что обуславливает прежде всего окислительные свойства этих элементов, хотя при переходе от кислорода к полонию их окислительная способность резко ослабляется.

Наибольшей окислительной способностью в виде простых веществ обладают кислород и сера — типичные неметаллы. Селен и теллур занимают промежуточное положение между неметаллами и металлами, а полоний — типичный металл.

Для всех элементов подгруппы характерна степень окисления -2. Все элементы, за исключением кислорода, образуют также соединения, где степень окисления равна +4 или +6; связано это с существованием свободной d -орбитали на внешней оболочке.

Далее из халькогенов будут рассмотрены главным образом кислород, сера и их соединения. Первый элемент подгруппы — кислород — имеет особое значение не только в науке, но и просто в жизни. На его долю приходится приблизительно половина всей массы земной коры, а также около 90% массы мирового океана. Вместе с азотом и небольшим количеством других газов кислород (в виде O_2) образует воздушную атмосферу Земли.

Кислород — один из важнейших элементов жизни. Во-первых, большую часть массы живых организмов составляет вода, являющаяся внутренней средой жизнедеятельной клетки. Во-вторых, кислород входит в состав молекул белков, углеводов и жиров — веществ, образующих живую материю. Наконец, кислород в виде простого вещества O_2 необходим как окислитель для протекания реакций, дающих клеткам необходимую для жизнедеятельности энергию.

Напомним, что два важных класса неорганических веществ — оксиды и гидроксиды — являются кислородсодержащими соединениями (по определению). Материал, рассмотренный в предыдущих разделах, убедительно показывает, насколько велика роль воды в качестве среды (растворителя), в которой протекает огромное число химических реакций. Кроме оксидов и гидроксидов, кислород входит в состав многих кислот и солей, а также большинства органических соединений. В этой связи свойства кислородсодержащих соединений

подробно рассматриваются в последующих разделах. В главе 12 подробно рассмотрены свойства воды и пероксида водорода.

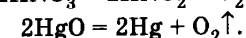
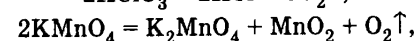
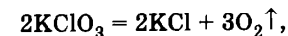
Следующий за кислородом элемент в подгруппе халькогенов — сера — также относится к очень важным химическим элементам. С уверенностью можно утверждать, что по крайней мере одно из многочисленных соединений серы, а именно *серная кислота* H_2SO_4 , после кислорода и поваренной соли (просто соли!) является следующим, которое известно миллионам людей, весьма далеких от химии. Кроме того, нужно обязательно упомянуть сероводород с его «запахом тухлых яиц» (определение, без которого, кажется, не обходится ни один учебник). В данной главе мы подробно рассмотрим свойства как широко известных соединений серы, так и гораздо менее известных ее соединений (полисульфиды, тиосульфаты и др.).

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1998, § 10], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 12], [Фримантл, т. 2, гл. 15.4], [Еремина, 1998, § 14], [Бабков, 1998, гл. 10].

§ 14.1. Типовые задачи с решениями

Задача 14-1. Какой объем (при н. у.) занимает кислород, выделившийся из одного моля каждого из веществ: $KClO_3$, $KMnO_4$, KNO_3 , HgO ?

Решение. Все реакции разложения данных веществ протекают при нагревании:



Согласно этим уравнениям из одного моля $KClO_3$ выделяется 1,5 моль O_2 , из одного моля остальных трех веществ — по 0,5 моль O_2 .

Задача 14-2. Воздух, находящийся в сосуде под давлением 100 кПа и температуре 27 °С, содержит 5,11 л O_2 ; 19,57 л N_2 ; 1,25 л CO_2 и 1,25 л Ar. Определите, сколько атомов кислорода содержится в сосуде.

Решение. Используя уравнение Клапейрона—Менделеева $pV = \nu RT$, находим количество вещества каждого из компонентов воздушной смеси:

$$\nu(O_2) = \frac{100 \text{ кПа} \cdot 5,11 \text{ л}}{8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 300 \text{ К}} = 0,205 \text{ моль}.$$