

Санкт-Петербургский Государственный Университет
Химический факультет



ОБЩАЯ ХИМИЯ

Программа семинарских занятий

Вопросы и задачи для самостоятельной работы студентов

Настоящее пособие предназначено для студентов 1 курса химического факультета Санкт-Петербургского Государственного Университета

Основная образовательная программа:
020100. Химия
020300. Химия, физика и механика материалов

Санкт-Петербург
2013

**Рекомендовано Ученым советом химического факультета
Санкт-Петербургского государственного университета**

Издание второе, исправленное и дополненное.

Утверждено на заседании Кафедры общей и неорганической химии СПбГУ
22 марта 2013 г.

Утверждено на заседании Ученого совета химического факультета СПбГУ
16 апреля 2013 г.

Составители:

доц.	Е. В. Грачёва
доц.	Е. И. Давыдова
доц.	Д. В. Крупеня
доц.	Т. Н. Севастьянова
проф.	О. В. Сизова
доц.	М. Ю. Скрипкин
доц.	А. Ю. Тимошкин (отв. редактор)
доц.	В. Д. Хрипун
проф.	Н. В. Чежина
доц.	С. М. Шугуров

Рецензент:

к.х.н., доцент А. С. Денисова

Оригинал-макет:

Е. В. Грачёва

При составлении настоящего пособия было использовано методическое пособие:

Бобрышева Н. П., Герман А. М., Ефимов А. И., Зверева И. А., Иванова Н. В., Кондратьев Ю. В., Кононова М. А., Никольский А. Б., Севастьянова Т. Н., Сизова О. В., Суворов А. В., Хрипун М. К., Чежина Н. В. Общая химия для студентов 1 курса химического факультета. Программа семинарских занятий, контрольные вопросы, домашние задания. Отв. ред. Суворов А. В. СПб. 2000 г. 51 с.

Содержание

Введение	4
Как правильно работать с пособием	4
Справочные материалы	5
Список рекомендуемой литературы по курсу «Общая химия»	6
I. Программа семинарских занятий	7
1. Атомно-молекулярная теория	7
2. Строение атома	7
3. Химическая связь	8
4. Учение о химическом процессе	8
5. Растворы	9
6. Окислительно-восстановительные реакции	9
II. Вопросы и задачи для самостоятельной работы	11
1. Атомно-молекулярная теория	11
2. Строение атома	15
3. Химическая связь и строение молекул	18
4. Законы термохимии. Энтальпия	23
5. Энтропия и свободная энергия Гиббса	26
6. Скорость химических реакций	29
7. Химическое равновесие	33
8. Вычисление константы равновесия из термодинамических характеристик системы	35
9. Растворы. Способы выражения концентрации растворов	36
10. Растворы сильных электролитов. Произведение растворимости	39
11. Растворы слабых электролитов. Водородный показатель	41
12. Гидролиз	43
13. Буферные растворы. Комплексообразование. Конкурирующие реакции в растворах	46
14. Окислительно-восстановительные реакции	48
15. Восстановительные потенциалы	49
16. Окислительно-восстановительные равновесия в растворах	52

Введение

Дорогой первокурсник!

Вы поступили на химический факультет Санкт-Петербургского Государственного Университета. В первом семестре в курсе «Общая Химия» Вам предстоит освоить основы химической науки, заложить тот фундамент, без которого Ваше дальнейшее обучение на химическом факультете просто невозможно. Студент должен не только внимательно слушать лекции и активно работать на семинарах, тщательно выполнять лабораторные работы, но и учиться работать самостоятельно. Именно Вашей самостоятельной работе принадлежит решающая роль в успешном освоении Вами материала курса «Общая Химия». Настоящее пособие предназначено для организации Вашей самостоятельной работы. Пособие состоит из двух разделов:

I. Программа семинарских занятий.

II. Вопросы и задачи для самостоятельной работы.

Как правильно работать с пособием

1. Прежде чем приступать к решению задач, прочитайте соответствующий раздел программы. Посмотрите в учебниках нужные определения и формулы. Определения следует выучить наизусть.
2. В начале каждой темы приводится ряд теоретических вопросов. Разбор этих вопросов и понимание ответов на них облегчит Вам сдачу как зачета, так и экзамена.
3. Многие задачи в пособии дублированы и нет необходимости решать все однотипные варианты, но Вы должны уметь решать все типы задач.
4. Не забывайте уравнивать реакцию перед решением задачи!
5. Помните, что грамотный химик должен не только знать ход решения задачи, но и получить правильный ответ. В расчетных задачах следует обращать внимание на точность представления ответа. Погрешность данных в задаче принимается равной единице в последнем знаке. Так, если в задаче указано, что взято 20 г NaCl, то подразумевается, что точность взятия навески составляет ± 1 г, а если в задаче указано, что взято 2.00 г NaCl, то точность взятия навески составляет ± 0.01 г. Количество значащих цифр в ответе не должно превышать точность данных задачи. Промежуточные вычисления рекомендуется проводить с бóльшим количеством значащих цифр и округлять уже окончательный ответ.
6. Для контроля правильности усвоения Вами материала после каждой темы приводятся ответы для нескольких типичных задач.

Справочные материалы

Обратите внимание, что для решения некоторых задач Вам понадобится воспользоваться справочными данными. В дополнение к настоящему пособию разработаны **«Справочные таблицы для самостоятельной работы студентов»**. Эти таблицы будут необходимы Вам для выполнения домашних заданий и контрольных работ, Вы сможете воспользоваться ими при сдаче зачета и экзамена. «Справочные таблицы» содержат необходимый минимум сведений, требующихся для решения задач. При необходимости найти дополнительную информацию, обращайтесь к таким справочным материалам как:

- Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. Справочник «Константы неорганических веществ» 2-е издание, М., «Дрофа», 2006. 685 с.
- А. И. Волков, И. М. Жарский. Большой химический справочник. Минск, «Современная школа», 2005. 607 с.
- Химическая энциклопедия (в пяти томах). Под ред. Н. С. Зефирова, М., «Большая российская энциклопедия», 1993-1998.
- А. И. Ефимов, Л. П. Белорукова, И. В. Василькова, В. П. Чечев. Свойства неорганических соединений. Л., «Химия», 1983. 392 с.
- Справочник химика (в пяти томах). Том 1. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника. / Под ред. Б. П. Никольского. Л., «Химия», 1963. 1073 с.
- Дж. Эмсли. Элементы. М., «Мир», 1993. 256 с.

Для поиска термодинамических характеристик индивидуальных веществ полезны базы данных, свободно доступные on-line:

- База данных «Термические константы веществ» (ТКВ) на сайте химфака МГУ. Интернет:

<http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html>

- База данных национального института стандартов США (NIST Thermochemical data base). Интернет: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Последний ресурс кроме термодинамических данных также содержит спектральные характеристики соединений (масс-спектры, ИК-спектры).

Рекомендуемая литература по курсу «Общая химия»

Классическое университетское образование отличается кругозором, умением работать с большим объёмом материала. Обратите внимание, что при обучении в университете Вам необходимо проштудировать не только выданный Вам в библиотеке один учебник, но и другие учебники и учебные пособия.

Базовым учебником для студентов первого курса химического факультета СПбГУ является учебник профессоров СПбГУ А. В. Суворова и А. Б. Никольского «Общая химия». Этот учебник отражает ту идеологию, тот подход к химии как к науке, который принят на химическом факультете СПбГУ.

Полезным дополнением послужит первый том трехтомника «Неорганическая химия» под редакцией Ю. Д. Третьякова. Из лучших современных зарубежных учебников стоит выделить двухтомники К. Хаускрофт и Э. Констебл «Современный курс общей химии» и Д. Шрайвер и П. Эткинс «Неорганическая химия».

Для более подробного ознакомления с темой «Растворы» совершенно необходимым является учебное пособие профессоров СПбГУ Л. С. Лилича и М. К. Хрипун «Растворы как химические системы». Полезным дополнением к разделу «Основы химической термодинамики» послужит первый том книги П. Эткинс и Дж. де Паула «Физическая химия».

Список рекомендуемой литературы по курсу «Общая химия»

Учебники и учебные пособия

- А. В. Суворов, А. Б. Никольский. Общая химия, СПб.: «Химия», любое издание (1994-2008). 623 с.
- Л. С. Лилич, М. К. Хрипун. Растворы как химические системы: Донорно-акцепторные реакции в растворах: Учебное пособие. 2-е изд. Издательство СПбГУ, 2010. 252 с.
- Неорганическая химия (в 3х томах) Под ред. Ю. Д. Третьякова. Том 1. М.: «Академия», 2004. 234 с.
- В. В. Еремин, А. Я. Борщевский. Основы общей и физической химии. Долгопрудный, Издательский дом «Интеллект», 2012, 848 с.
- Д. Шрайвер, П. Эткинс. Неорганическая химия (в 2х томах), М.: «Мир», 2004. Т. 1. 679 с. Т. 2. 476 с.
- К. Хаускрофт, Э. Констебл. Современный курс общей химии (в 2х томах), М.: «Мир», 2002. Т. 1. 539 с. Т. 2. 529 с.

Дополнительно возможно использование следующих учебников

- М. Х. Карапетянц, С.И. Дракин. Общая и неорганическая химия. 2-е изд. М.: «Химия», 1992. 592 с.
- Я. А. Угай. Общая и неорганическая химия. М.: «Высш. школа», 1997. 527 с.
- Н. С. Ахметов. Общая и неорганическая химия. 4-е изд. М.: «Высш. школа», 2001. 743 с.

Дополнительная литература

- Р. Гиллеспи. Геометрия молекул. М. Мир, 1975. 278 с.
- Д. В. Корольков. Принцип периодичности в химии непереходных элементов. Изд. СПбГУ, 1992. 104 с.
- Т. П. Кораблева, Д. В. Корольков. Теория периодической системы. Изд. СПбГУ, 2005. 173 с.
- П. Эткинс, Дж. де Паула «Физическая химия», Т. 1. Равновесная термодинамика. М.: «Мир», 2007. 494 с.

- М. Х. Карапетьянц. Введение в теорию химических процессов. М.: «Высш. школа», 1975. 320 с.

Задачники

В настоящем пособии приводится достаточно ограниченный объём задач. Для углубленной проработки рекомендуется самостоятельная работа с задачками по общей химии, такими как:

- А. В. Суворов, А. Б. Никольский. Вопросы и задачи по общей химии. СПб.: «Химиздат», 2002. 304 с.
- К. Хаускрофт, Э. Констебл. Современный курс общей химии. Задачник. М.: «Мир», 2002. 250 с.
- Е. И. Ардашникова, Г. Н. Мазо, М. Е. Тамм. Сборник задач по неорганической химии. Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: «Академия», 2008. 207 с. Главы 1-4.

I. Программа семинарских занятий

1. Атомно-молекулярная теория

Основные законы атомно-молекулярной теории. Моль, молекулярная масса. Молярная масса. Понятие эквивалента. Идеальный газ. Газовые законы. Парциальное давление газа в смеси. Относительная плотность газа. Определение молярных масс газов. Стехиометрические расчеты. Эквиваленты кислот, оснований и солей в обменных реакциях. Молярная концентрация раствора и молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация).

2. Строение атома

Экспериментальные доказательства сложного строения атомов. Ядерная модель атома Э. Резерфорда. Строение атома по Бору. Основные понятия и определения. Электрон, протон, нейтрон, ядро, атом. Двойственная природа элементарных частиц. Волновое уравнение де Бройля. Принцип неопределенности Гейзенберга. Волновое уравнение Шредингера. Волновая функция. Квантовые числа, их возможные значения и физический смысл.

Одноэлектронный атом. Атомные орбитали. Радиальное и угловое распределение электронной плотности. Орбитальные энергии электронов в атоме в зависимости от главного и орбитального квантовых чисел.

Многоэлектронный атом. Спиновое квантовое число. Принцип Паули. Электронные пары и неспаренные электроны. Правило Хунда. Заполнение электронных оболочек атомов. Валентные и основные электроны. Одноэлектронное приближение. Эффективный заряд, действующий на конкретный электрон в атоме. Эффекты экранирования и проникновения. Энергия ионизации и сродство к электрону. Электроотрицательность.

Периодический закон Д.И. Менделеева. Современная интерпретация периодического закона. Изменение важнейших свойств элементов по периодам

и группам периодической системы. Кайносимметрия. Вторичная периодичность и эффект инертной пары.

3. Химическая связь

Химическая связь, принцип ее образования. Делокализация электронов. Виды химической связи: ионная, ковалентная, металлическая. Полярность ковалентной связи. Метод МО. Описание связи в молекуле H_2 . Молекулярные орбитали и принцип их образования из атомных. Связывающие и разрыхляющие МО. Сигма-, пи- и дельта-связи. Характеристики связи: кратность, длина, энергия. Гомоядерные двухатомные молекулы элементов II периода. Магнитные свойства молекул.

Гетероядерные двухатомные молекулы элементов II периода. Схемы МО, электронные конфигурации и характеристики связи в изоэлектронных молекулах N_2 , CO, BF, NO^+ , CN^- .

Метод ВС. Валентное состояние атома. Концепция гибридизации валентных атомных орбиталей. Гибридизация и относительная прочность связей. Гибридизация и направленность связей. Резонансные структуры. Донорно-акцепторная связь.

Многоатомные молекулы. Молекулы H_2O , NH_3 , CH_4 в методе ВС. Гибридные орбитали в молекулах SO_3 , PCl_5 , SF_6 .

Электроноизбыточные (гипервалентные) и орбитально-избыточные (электронодефицитные) многоцентровые связи. Трехцентровые четырехэлектронные связи в молекулах XeF_2 , XeF_4 , SF_4 , SF_6 . Электронодефицитные трехцентровые двухэлектронные связи в B_2H_6 .

Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО или теория Гиллеспи) и геометрия молекул.

Межмолекулярные взаимодействия. Водородная связь и ее влияние на структуру и свойства веществ.

4. Учение о химическом процессе

Термохимия. Закон Гесса. Энтальпия реакции. Стандартное состояние. Стандартная энтальпия образования соединений из простых веществ, $\Delta_f H^\circ_{298}$. Вычисление энтальпийных характеристик реакций по $\Delta_f H^\circ_{298}$ реагентов и продуктов.

Энтальпии атомизации простых и сложных веществ. Энергия связи в молекулах. Термохимический цикл. Расчет энтальпии атомизации простых и сложных веществ, энергии отдельных связей и средней энергии связей в молекулах. Энергия кристаллической решетки и ее расчет по циклу Борна-Габера.

Движущие силы химической реакции. Принцип Бертелло-Томсена. Энтропия, S . Связь энтропии с вероятностью состояния (степенью упорядоченности) системы. Свободная энергия Гиббса, G . Вычисление $\Delta_f S^\circ_{298}$ и $\Delta_f G^\circ_T$ по табличным данным. Критерии возможности протекания процесса для изолированных, закрытых и открытых систем.

Скорость химических реакций. Зависимость скорости реакции от условий. Кинетическое уравнение реакции. Порядок реакции. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия и энтропия активации. Правило Вант-Гоффа. Молекулярность реакции. Понятие о механизмах реакции, катализе и катализаторе. Переходное состояние и активированный комплекс. Ингибирование.

Химическое равновесие. Обратимые и необратимые реакции. Состояние равновесия. Смещение равновесия при изменении условий. Принцип Ле-Шателье. Закон действующих масс.

Константы химического равновесия K_p , K_c , K_x , K_A . Выражение для константы равновесия в случае гомо- и гетерогенных равновесий. Вычисление исходных и равновесных концентраций (парциальных давлений) участников равновесия.

Уравнение изотермы реакции. Связь $\Delta_r G^\circ_T$ и константы равновесия. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изобары реакции. Вычисление константы равновесия по табличным значениям $\Delta_f H^\circ_{298}$ и S°_{298} .

5. Растворы

Природа растворов. Растворимость веществ, зависимость ее от температуры. Сольватация молекул и ионов, энергия сольватации. Способы выражения концентрации растворов. Насыщенные и пересыщенные растворы.

Растворы электролитов, теория электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Диссоциация кислот, оснований, солей. Обменные реакции в растворах.

Теории кислот и оснований: Аррениуса, сольвосистем, Льюиса, Вернера, Усановича. Протонная теория кислот и оснований Бренстеда-Лоури. Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителя.

Растворы сильных электролитов. Насыщенные растворы малорастворимых солей. Произведение растворимости. Влияние одноименных ионов на растворимость.

Растворы слабых электролитов. Константа и степень диссоциации. Закон разбавления. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель.

Реакции нейтрализации и гидролиза. Гидролиз солей. Связь константы и степени гидролиза с константами диссоциации слабых электролитов. Взаимное усиление гидролиза. Подавление гидролиза.

Буферные растворы. Буферная ёмкость. Образование комплексных соединений. Константа устойчивости и константа нестойкости комплекса. Конкурирующие реакции в растворах. Сдвиг равновесий при добавлении одноименных ионов.

6. Окислительно-восстановительные реакции

Отличительные черты окислительно-восстановительных реакций. Окислитель, восстановитель, степень окисления. Ионно-молекулярный способ

написания полуреакций окисления и восстановления в растворах. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций с участием среды. Окислительно-восстановительный эквивалент.

Восстановительные потенциалы. Измерение потенциалов, стандартный водородный электрод. Стандартные восстановительные потенциалы E°_{298} . Разность потенциалов и ее использование для определения направления протекания окислительно-восстановительной реакции. Правила запрета. Окислительно-восстановительные взаимодействия веществ и ионов с водой. Устойчивость окислителей и восстановителей в водных растворах. Окислительно-восстановительные свойства воды, перенапряжение выделения кислорода и водорода. Диспропорционирование веществ в водных растворах.

Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции. Связь между ΔE°_{298} , ΔG°_{298} и константой равновесия. Зависимость потенциала от концентрации реагентов, уравнение Нернста. Переход от стандартных условий к реальным условиям. Влияние образования труднорастворимых соединений и комплексов на восстановительный потенциал. Влияние pH на положение окислительно-восстановительного равновесия. Определение продуктов окислительно-восстановительных реакций с точки зрения термодинамики и кинетики.

II. Вопросы и задачи для самостоятельной работы

1. Атомно-молекулярная теория

Приступая к изучению данной темы, повторите номенклатуру неорганических соединений. Вы должны уметь дать определения следующих основных понятий: *атом; молекула; моль; простейшая формула вещества; истинная (молекулярная) формула вещества; графическая (структурная) формула; химическая реакция; химический эквивалент вещества; молярная масса эквивалента; относительная плотность газа; нормальные условия; стандартные условия; парциальное давление компонента газовой смеси; массовая доля, молярная концентрация; молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация).*

Вопросы

- 1-1.** Сформулируйте основные положения атомно-молекулярной теории.
- 1-2.** Приведите формулировки шести основных законов атомно-молекулярной теории.
- 1-3.** Дайте формулировки газовых законов.
- 1-4.** Является ли химический эквивалент постоянной величиной? Обсудите случаи:
 - 1) простого вещества;
 - 2) элемента;
 - 3) сложного соединения.
- 1-5.** Справедливо ли утверждение: «Молярная масса эквивалента кислоты равна отношению молярной массы кислоты к числу атомов водорода в молекуле кислоты»?
- 1-6.** Всегда ли выполняется закон сохранения массы? Закон постоянства состава? Закон простых объёмных отношений? Закон Авогадро?
- 1-7.** Используя уравнение состояния идеального газа, покажите, что объём одного моля идеального газа при нормальных условиях равен 22,4 л. Может ли он остаться постоянным при изменении условий?
- 1-8.** Будет ли одинаковым количество молекул в равных объёмах водорода и кислорода, если
 - 1) оба объёма измерены при нормальных условиях;
 - 2) оба объёма измерены при стандартных условиях;
 - 3) объём водорода измерен при нормальных, а объём кислорода - при стандартных условиях?
- 1-9.** Объясните, почему газовые законы не всегда выполняются на практике. В каких условиях и для каких газов будут наблюдаться максимальные отклонения?
- 1-10.** Основываясь на законе простых объёмных отношений, покажите, что газообразные водород и кислород не могут состоять из одноатомных частиц.
- 1-11.** Перечислите основные классы неорганических веществ и приведите примеры соединений.

Задачи

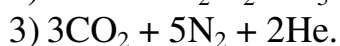
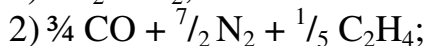
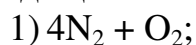
- 1-12.** Сколько молекул содержится в стакане воды (ёмкость стакана составляет 200 мл)?
- 1-13.** Рассчитайте массу (в граммах) одной молекулы азота.
- 1-14.** Сколько атомов водорода содержится в 3.00 л аммиака (н.у.); в 2.00 г метиламина NH_2CH_3 ?
- 1-15.** Вещество состоит из углерода и серы. При полном сгорании 3.8 г этого вещества образовалось 2.2 г углекислого газа и 6.4 г сернистого газа. Определите простейшую формулу вещества.
- 1-16.** Определите истинную (молекулярную) формулу соединения, содержащего (по массе) 39.14 % углерода, 8.70 % водорода, 52.16 % кислорода, если плотность паров его по водороду равна 46.00.
- 1-17.** Установите формулу кристаллогидрата соли, содержащего 18.6 % натрия, 25.8 % серы, 19.4 % кислорода и кроме того 36.2 % воды.
- 1-18*.** Установите формулу карналлита ($x\text{KCl} \cdot y\text{MgCl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$), если при действии на 5.55 г карналлита избытка раствора щелочи образуется осадок, масса которого после прокаливания уменьшается на 0.36 г, а при прокаливании той же массы карналлита она уменьшается на 2.16 г.
- 1-19.** Неизвестная соль содержит элемент X, а также водород, азот и кислород в массовом соотношении $\text{X} : \text{H} : \text{N} : \text{O} = 12 : 5 : 14 : 48$. Определите простейшую формулу соли.
- 1-20.** Изобразите графические формулы следующих соединений: хлорная кислота, азотная кислота, серная кислота, гидроксид алюминия, гидроксид магния.
- 1-21.** Приведите графические формулы следующих солей: карбонат кальция, гидроселенат натрия, сульфат дигидроксоникеля (III), нитрат аммония.
- 1-22.** Образование каких солей теоретически возможно при взаимодействии гидроксида галлия с ортомышьяковой кислотой? Приведите их структурные формулы. Укажите названия этих соединений.
- 1-23.** Определите массовую долю примесей в техническом сульфиде железа, если при взаимодействии 5.0 г его с кислотой выделилось 1.6 л сероводорода при температуре 39 °C и давлении 0.8 атм.
- 1-24.** Какое количество карбоната кальция необходимо, чтобы полученным при его разложении углекислым газом наполнить при температуре 15 °C и давлении 10 атм баллон ёмкостью 40 л?
- 1-25.** Смешаны взятые при одинаковых условиях 56 л CH_4 и 112 л O_2 . Выразите состав полученной смеси в массовых долях (%).
- 1-26.** Вычислите массовую долю (%) кислорода и азота в воздухе и их парциальные давления при нормальных условиях. (Считайте, что воздух содержит 21 % O_2 , 78 % N_2 и 1 % CO_2 по объёму).
- 1-27.** В закрытом сосуде ёмкостью 5.6 л при 0 °C находится смесь, состоящая из 2.2 г диоксида углерода, 4.0 г кислорода и 1.2 г метана. Вычислите:
- общее давление газовой смеси,
 - парциальное давление каждого из газов.

1-28. Над водой при 27 °С и 740.0 мм рт.ст. собраны 150 мл водорода. Давление пара воды при 27 °С составляет 26.7 мм рт.ст. Вычислите объём сухого газа при нормальных условиях. Вычислите массу водорода в миллиграммах.

1-29. Смесь, содержащую 10 объёмных % кислорода, 10 объёмных % водорода и азот, поместили в бомбу и взорвали, после чего привели к исходным условиям. Считая, что вода при этих условиях газообразна, вычислите содержание веществ (в масс. %) в газовой смеси после реакции, а также рассчитайте, во сколько раз изменится давление в бомбе.

1-30*. При сжигании 8.96 л смеси угарного газа, метана и этана получено 13.44 л углекислого газа. Определите мольное содержание этана в исходной смеси (в %), если объёмы были измерены при одинаковых условиях.

1-31. Вычислите среднюю молекулярную массу и относительную плотность по воздуху приведенных ниже смесей газов, а также парциальные давления входящих в них компонентов при общем давлении 1 атм:



1-32. В закрытом сосуде находится смесь газов, содержащая, в частности, 17.0 объёмных % азота и 28.5 объёмных % кислорода. При этом парциальное давление кислорода 0.1 атм, а концентрация азота $1.45 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Определите общую концентрацию и температуру газовой смеси, а также давление в сосуде.

1-33. В эвдиометре сожгли 100 мл смеси водорода, метана и кислорода. После конденсации водяного пара и приведения системы к начальным условиям объём образовавшейся смеси составил 35 мл. После поглощения углекислого газа щелочью объём остатка стал равен 25 мл. Определите состав исходной смеси (по объёму), если в остатке тлеющая лучинка загорается.

1-34*. В «Справочнике химика» приводятся следующие характеристики насыщенного пара некоторых веществ:

Вещество	Температура, °С	Давление пара, мм рт.ст.	Плотность пара, г/л
Бензол	80.1	760	2.710
Метанол	49.9	400	0.673
Уксусная кислота	29.9	20	0.126
	118.1	760	3.110

1) Рассчитайте молярные массы этих веществ в паре. Объясните расхождение полученных результатов с теоретическими величинами.

2) Укажите температуры кипения уксусной кислоты при нормальном давлении, метанола при 400 мм рт. ст.

1-35*. При полном сгорании 300 мл паров некоторого соединения, содержащего фосфор, кислород, углерод и водород (относительная плотность паров этого соединения по этану составляет примерно 4) в 2.00 л кислорода образовалось белое твердое вещество и смесь газов объёмом 2.75 л. После конденсации паров воды объём смеси уменьшился до 1.40 л, а после пропускания оставшихся веществ через избыток раствора едкого кали объём непоглощенного газа составил 500 мл (все объёмы измерены при одинаковых

условиях). Определите состав исходного соединения, приведите не менее трех возможных структурных формул.

1-36. При взаимодействии 10 г металла с раствором кислоты выделилось 4 л водорода (н.у.). Определите молярную массу эквивалента металла. Какой это металл?

1-37. Водородом восстановили 5.000 г оксида металла. При этом получилось 1.125 г воды. Определите молярную массу эквивалента металла. Какой объем занимает эквивалент водорода при нормальных условиях?

1-38. При сжигании 0.24 г металла в кислороде в закрытом сосуде образовался оксид металла, а объем кислорода, приведенный к нормальным условиям, уменьшился на 112 мл. Определите молярную массу эквивалента металла.

1-39. При разложении 0.197 г иодида металла до простых веществ на нагретой до 1200 °С вольфрамовой проволоке масса последней увеличилась на 0.030 г. Иодид какого металла был взят?

1-40. Найдите молярную массу эквивалента элемента, 3.0 г которого присоединяют 16.0 г серы.

1-41. Найдите молярную массу эквивалента элемента, если известно, что она составляет $\frac{1}{4}$ от молярной массы эквивалента бромида этого элемента.

1-42*. Образец биметаллического сплава массой 5.0 г обработали избытком раствора едкого кали (при этом выделилось 3.7 л газа). Остаток массой 2.0 г растворили в избытке разбавленной серной кислоты и получили 1.9 л газа. Определите молярные массы эквивалентов металлов, входящих в состав сплава, качественный и количественный (в мольных долях) состав образца. Напишите уравнения протекающих реакций. Объемы газов даны в пересчете на нормальные условия.

1-43. Определите молярную концентрацию эквивалента (нормальную концентрацию) 0.08 М раствора трехосновной кислоты.

1-44. Определите молярную концентрацию 0.3 н раствора пятиосновной кислоты.

1-45. Определите молярную концентрацию эквивалента (нормальную концентрацию) 0.2 М раствора фосфорной кислоты в реакции образования:

- 1) гидрофосфата;
- 2) дигидрофосфата.

1-46. Как соотносятся молекулярная масса и молярная масса эквивалента четырехосновной кислоты в реакции образования:

- 1) средней соли;
- 2) дигидросоли.

1-47. Смешано 250 мл 0.1 М раствора серной кислоты и 200 мл 0.5 н раствора едкого натра. Какое вещество и в каком избытке было взято?

1-48. Какова молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) щавелевой кислоты, если 30 мл ее раствора осаждают весь лантан из 40 мл 0.3 М раствора $\text{La}(\text{NO}_3)_3$?

1-49. Хлорид железа(III) взаимодействует с едким натром по уравнению: $\text{FeCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl}$. Какой объем 25 % раствора щелочи

плотностью 1.27 г/мл потребуется, чтобы полностью осадить железо из 250 мл 2 М раствора этой соли?

1-50. Сколько миллилитров 0.40 н раствора серной кислоты можно нейтрализовать прибавлением 800 мл 0.25 н раствора едкого натра?

1-51. При окислении некоторого металла кислородом получили 1.40 г смеси двух соединений – оксида и пероксида. При обработке полученной смеси избытком горячей воды выделилось 112 мл газа (н.у.), а для нейтрализации полученного раствора потребовалось 40 мл 1 М соляной кислоты. Вычислите молярную массу эквивалента гидроксида полученного металла в реакции нейтрализации. Какой металл соответствует условию задачи?

Ответы. **1-12.** $6.69 \cdot 10^{24}$ молекул. **1-13.** $4.65 \cdot 10^{-23}$ г. **1-14.** $2.42 \cdot 10^{23}$ атомов; $1.94 \cdot 10^{23}$ атомов. **1-15.** CS_2 . **1-16.** $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. **1-17.** $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. **1-18.** $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. **1-19.** NH_4HCO_3 . **1-23.** 12 %. **1-24.** 16.93 моль. **1-25.** 20 % CH_4 и 80 % O_2 . **1-26.** Массовые доли: O_2 – 23.2 %, N_2 – 75.3 %, CO_2 – 1.5 %; парциальные давления: O_2 – 21279 Па, N_2 – 79034 Па, CO_2 – 1012 Па. **1-27.** Общее давление – 101325 Па; парциальные давления: CO_2 – 20265 Па, O_2 – 50663 Па, CH_4 – 30397 Па. **1-28.** 128 мл; 11.4 мг. **1-29.** 6.2 % O_2 , 7.0 % H_2O , 86.8 % N_2 ; давление в бомбе после реакции составит 95 % от первоначального. **1-30.** 50 %. **1-31.** Средние молекулярные массы: 28.8 а.е.м. (1), 28 а.е.м. (2), 28 а.е.м. (3); относительные плотности по воздуху 0.99 (1), 0.97 (2 и 3); парциальные давления: N_2 – 0.8 атм, O_2 – 0.2 атм (1), CO – 0.17 атм, N_2 – 0.79 атм, C_2H_4 – 0.04 атм. **1-32.** $8.53 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 500 К; 0.35 атм. **1-33.** 10 мл метана, 30 мл водорода и 60 мл кислорода. **1-34.** а) Бензол – 78.5 г/моль, метанол – 33.9 г/моль, уксусная кислота – 119.0 г/моль и 99.8 г/моль. Причина отклонений – ассоциация веществ в паре вследствие образования водородных связей между молекулами; температуры кипения составляют 118.1 и 49.9 °С, соответственно. **1-35.** $\text{PCl}_3\text{H}_9\text{O}_3$. **1-36.** 28 г/моль; железо. **1-37.** 32 г/моль; 11.2 л. **1-38.** 12 г/моль. **1-39.** Тетраиодид циркония. **1-40.** 3 г/моль. **1-41.** 27 г/моль. **1-42.** 9 г/моль и 12 г/моль; сплав состоит из 57,3 % алюминия и 42,7 % магния. **1-43.** 0.24 моль/л. **1-44.** 0.06 моль/л. **1-45.** 0.1 моль/л, 0.2 моль/л. **1-46.** 4:1, 2:1. **1-47.** В избытке взят раствор едкого натра; избыток составляет 0.05 моль NaOH . **1-48.** 1.2 моль/л. **1-49.** 189 мл. **1-50.** 500 мл. **1-51.** 40 г/моль, натрий.

2. Строение атома

Приступая к изучению данной темы, Вы должны уметь дать определения следующих основных понятий: *электрон; протон; нейтрон; квантовое число; водородоподобный атом, атомная орбиталь (АО); заселенность АО; электронная пара; неспаренный электрон; парамагнитная частица; диамагнитный ион.*

Вопросы

2-1. Какие экспериментальные факты указывают на двойственную природу элементарных частиц?

- 2-2.** Как теория Бора объясняет излучение и поглощение света атомом водорода? Почему теория Бора успешно описывает спектр только водородоподобных атомов?
- 2-3.** Что утверждает соотношение де Бройля?
- 2-4.** Что такое электронная волновая функция?
- 2-5.** Что означают термины «основное электронное состояние» и «возбужденное электронное состояние» атома?
- 2-6.** Перечислите квантовые числа, которые описывают состояние электрона в атоме водорода. Какие они могут принимать значения? От каких квантовых чисел и каким образом зависит энергия АО для атома водорода и водородоподобных атомов?
- 2-7.** Как зависит радиальная составляющая волновой функции от квантовых чисел n и l ? Чему равно число узлов у этой функции?
- 2-8.** Что характеризует функция радиального распределения? Какие АО являются проникающими к ядру? В чем особенность этих АО?
- 2-9.** Какие АО называют кайносимметричными? Укажите принципиальные отличия между кайносимметричными АО и другими АО, имеющими такое же значение n .
- 2-10.** Как зависит вид АО от квантовых чисел l и m ? Что такое «узловые плоскости»? От каких квантовых чисел зависит энергия АО свободного атома?
- 2-11.** Сформулируйте следующие понятия: валентные и остовные электроны, валентные оболочки, эффективный заряд ядра. Чем определяется эффект экранирования ядра? В чем заключается одноэлектронное приближение?
- 2-12.** Сформулируйте три основных принципа заполнения электронных оболочек атома. В чем состоит правило Хунда? Как его можно объяснить?
- 2-13.** В чем заключается принцип Паули? Каким образом он определяет максимальную заселенность каждой АО?
- 2-14.** Определите понятия: потенциал ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность атома. Какие из этих величин могут быть измерены экспериментально?
- 2-15.** Как оценивают радиусы атомов и ионов в квантовомеханической модели?
- 2-16.** Как меняется размер атома при его ионизации? Почему? Как меняются размеры атомов в периодах и группах периодической системы?
- 2-17.** Как меняется электроотрицательность (ЭО) элементов в периодах и группах периодической системы?

Задачи

- 2-18.** Чему равна эффективная масса фотона с длиной волны 589 нм?
- 2-19.** Какую энергию имеет 1 моль фотонов 1) фиолетового ($\lambda = 400$ нм); 2) синего ($\lambda = 450$ нм); 3) зеленого ($\lambda = 500$ нм); 4) желтого ($\lambda = 600$ нм); 5) красного ($\lambda = 700$ нм) и 6) инфракрасного излучения ($\lambda = 3000$ нм)?
- 2-20.** Какой области спектра соответствует излучение с энергией 100 кДж на 1 моль фотонов?

2-21. В какой области спектра лежит полоса испускания в спектре атома водорода, соответствующая переходу: серия Лаймана 1) $2p \rightarrow 1s$; 2) $3p \rightarrow 1s$; серия Бальмера 3) $3s \rightarrow 2p$; 4) $3p \rightarrow 2s$; серия Пашена 5) $4s \rightarrow 3p$; 6) $4d \rightarrow 3p$?

2-22. В спектрах звезд обнаружены линии, характерные для атомов в высоко ионизированных состояниях. Какая энергия необходима для отрыва последнего электрона от иона N^{+6} ? К какой области спектра относится излучение, кванты которого имеют такую энергию?

2-23. Рассчитайте наименьшую длину волны (нм), которую может излучать атом водорода.

2-24. Какие квантовые числа могут принимать:

- 1) значения, равные нулю;
- 2) отрицательные значения?

2-25. Какие значения могут принимать квантовые числа m и l при заданном n ? Рассмотрите случаи 1) $n = 2$; 2) $n = 4$; 3) $n = 1$; 4) $n = 3$.

2-26. Если максимальное значение m для заданной подоболочки равно $+3$, чему равно l ? Чему может быть равно n ?

2-27. Если максимальное значение l равно 2, то какие значения могут иметь m и n ?

2-28. Какова максимальная заселенность p , d и f подоболочек?

2-29. Какое максимальное число электронов может находиться на оболочке с $n = 4$?

2-30. Напишите электронную конфигурацию заполненной оболочки с $n = 7$.

Сколько электронов может находиться на каждой подоболочке?

2-31*. Используя правила заполнения электронных оболочек атомов, покажите, какой порядковый номер имел бы атом, у которого оболочка с $n = 6$ и все оболочки с меньшими n были бы полностью заселены. Какие оболочки с $n > 6$ должны быть при этом заселены? В каком периоде находился бы этот элемент?

2-32. При $r = 0$ значение радиальной составляющей волновой функции не обращается в нуль, функция имеет 3 узла. Изобразите такую функцию. Чему равны квантовые числа n и l этой АО? Изобразите функцию радиального распределения для этой АО.

2-33. Изобразите s , p_x , p_z , d_{xy} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ орбитали в системе декартовых координат. Сколько узловых плоскостей имеют эти АО? Назовите эти узловые плоскости.

2-34. Из перечисленных ниже электронных конфигураций нейтральных атомов выпишите те, которые описывают:

- 1) основное состояние (укажите, какого атома);
- 2) возбужденное состояние (укажите основное состояние);
- 3) являются недопустимыми.

$1s^2 2s^2 2p^4$; $1s^2 2s^2 2p^3 3s^2$; $1s^1 2s^2 2p^3$; $1s^2 1p^2 2s^2$; $1s^2 2s^2 2p^7 3s^2$;
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$; $1s^2 2s^2 2p^3 2d^2$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 3d^2$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$.

2-35. Напишите полные электронные конфигурации атомов и ионов, укажите диамагнитные частицы:

- 1) Li, C, N^+ , O, O^{2-} , Ne; 2) B, Al, Si, P, Cl, Cl^- ; 3) He, N^{3+} , N^{3-} , Na^+ , Mg^{2+} , Ti.

2-36. Напишите электронные конфигурации валентных оболочек атомов и ионов:

1) Li, S, K, Ga, Mn; 2) Be, Mg, Cr, Cu, Zn; 3) B, Al, C, Ge, Cl^- , I^- ;

2-37. Какие заселенные орбитали атома железа оказываются вакантными в основном электронном состоянии иона Fe^{2+} ?

2-38. Напишите электронные конфигурации валентных оболочек ионов:

1) Ti^{3+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ; 2) Mn^{2+} , Mn^{4+} , Co^{3+} , Rh^+ , Ag^+ ; 3) Re^+ , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Au^+ , Zn^{2+} .

2-39. Предскажите число неспаренных электронов в основном состоянии

1) атома Mn; 2) атома As; 3) иона Fe^{3+} ; 4) иона Co^{2+} ?

2-40. Расположите элементы в порядке возрастания их атомных радиусов:

1) Na, S, Si, Ar, Cl; 2) Sr, Mg, Be, Ca, Ba; 3) Na, B, F, Cl, S, C.

2-41. Расположите элементы в порядке возрастания ионных радиусов:

Be^{2+} , Na^+ , Cl^- , O^{2-} .

2-42. Расположите элементы в порядке возрастания первого потенциала ионизации:

1) Bi, N, Sb, P, As; 2) Mn, Sc, Ti, Zn, Fe; 3) C, Si, P, F, B, Ne, K, Ca, Li.

2-43. Расположите элементы в порядке увеличения сродства к электрону:

1) C, N, F, B, O, Ne; 2) F, Cl, Br, I, At; 3) P, O, Cl, F, Si.

2-44. Расположите элементы в порядке уменьшения ЭО:

1) Mg, S, P, Al, Cl; 2) Cs, Li, Rb, Na, K; 3) P, O, Cl, F, Si, Na.

2-45. Не пользуясь значениями ЭО, определите в каком ряду её изменения максимальны, а в каком минимальны:

1) B, C, N, O, F;

2) B, Si, As, Te, At;

3) F, Cl, Br, I, At;

4) F, S, As, Sn, Tl.

Ответы. 2-18. $3.75 \cdot 10^{-36}$ кг. **2-19.** 1) 299 кДж. **2-20.** инфракрасной (1196 нм). **2-22.** 64288 кДж/моль, рентгеновское излучение. **2-23.** 91 нм. **2-25.** 1) $l = 0$, $m = 0$ и $l = 1$, $m = -1, 0, 1$. **2-28.** 6, 10, 14. **2-29.** 32. **2-31*.** Этот элемент находился бы в 10 периоде и имел бы порядковый номер 242. У него должны быть полностью заселены 7s, 7p, 7d, 7f; 8s, 8p, 8d; 9s, 9p; и 10s подоболочки. **2-37.** $4s^2$. **2-39.** 1) 5. **2-40.** 1) Ar, Cl, S, Si, Na. **2-42.** 1) Bi, Sb, As, P, N. **2-43.** 1) Ne; N, B, C, O, F. **2-44.** 1) Cl, S, P, Al, Mg.

3. Химическая связь и строение молекул

Приступая к изучению данной темы, Вы должны уметь дать определения следующих основных понятий: *молекула; геометрия молекулы; химическая связь; кратность связи; порядок связи; полярность связи; поляризуемость связи; молекулярная орбиталь (МО); заселенность МО; связывающая МО; разрыхляющая МО; несвязывающая МО; гибридизация; гибридная АО; направленность связи; многоцентровая связь; водородная связь;*

поляризуемость молекулы, межмолекулярное взаимодействие (Ван-дер-Ваальсово взаимодействие).

Вопросы

- 3-1.** Определите понятия: 1) молекула; 2) химическая связь.
- 3-2.** Какие связи называют 1) ковалентными; 2) ионными; 3) металлическими; 4) ковалентными полярными; 5) донорно-акцепторными? Для каждого случая приведите примеры соединений. Какие факторы влияют на степень полярности химической связи?
- 3-3.** Укажите условия образования донорно-акцепторных связей. Приведите несколько примеров соединений.
- 3-4.** Что такое «водородные связи»? В каких случаях они образуются? Как они влияют на структуру и свойства вещества?
- 3-5.** Дайте определения следующих характеристик химической связи: 1) длина; 2) энергия разрыва; 3) кратность (порядок).
- 3-6.** Перечислите основные характеристики геометрического строения молекул. Какие теоретические модели можно привлечь для предсказания структуры молекулы?
- 3-7.** Сформулируйте основные положения теории отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО или теория Гиллеспи).
- 3-8.** Что такое связывающие электронные пары и неподеленные электронные пары?
- 3-9.** Охарактеризуйте два квантовохимических подхода к описанию электронной структуры молекул: метод молекулярных орбиталей (МО) и метод валентных связей (ВС).
- 3-10.** Как перейти от графических формул к структурам Льюиса? Сформулируйте правило октета и проиллюстрируйте несколькими примерами.
- 3-11.** Что такое резонансные структуры? Нарисуйте резонансные структуры для молекул H_2 ; LiH ; HF .
- 3-12.** В чем заключается концепция гибридизации? Приведите основные типы гибридизации атомных орбиталей. Какая геометрия молекулы соответствует каждому из указанных типов гибридизации?
- 3-13.** Сформулируйте основные принципы построения схемы МО как ЛКАО для двухатомных молекул. Изобразите обобщенные диаграммы МО двухатомных гомоядерных молекул элементов II периода. Каковы принципы заполнения молекулярных орбиталей электронами?
- 3-14.** Какие МО называются связывающими, разрыхляющими, несвязывающими?
- 3-15.** Что такое верхняя занятая МО (ВЗМО) и низшая свободная МО (НСМО)? Почему их называют граничными орбиталями?
- 3-16.** Какие МО называют σ -орбиталями, π -орбиталями, δ -орбиталями? При взаимодействии каких АО возможно образование этих орбиталей?
- 3-17.** Как на основе метода МО рассчитать порядок связи в двухатомных гомоядерных молекулах?

Задачи

3-18. Если в методе МО для двухатомной молекулы использовано по 4 АО (одна s и три p) валентной оболочки каждого атома, сколько МО будет построено? Сколько из них связывающих и сколько разрыхляющих? Каков максимально возможный порядок связи? При каком общем числе валентных электронов достигается такой порядок связи?

3-19. Из каких АО строятся в валентном приближении молекулярные орбитали следующих молекул? Сколько МО должно быть построено для каждой молекулы?

1) H_2 , N_2 , HF , Cl_2 , NH_3 , BF_3

2) H_2 , HCl , CO , H_2O , SF_6 , H_3PO_4

3-20. Какой порядковый номер (в валентном приближении) имеет верхняя занятая МО (ВЗМО) молекулы: HF , H_2O , PH_3 , SF_6 ?

3-21. Какой порядковый номер (в валентном приближении) имеет низшая свободная МО (НСМО) молекулы: H_2 , HF , CO , P_4 , NH_3 , SiH_4 , HNO_3 ?

3-22. Укажите связывающие и разрыхляющие МО в схеме МО для молекулы O_2 . Какова заселенность этих орбиталей? В чем особенность молекулы кислорода по сравнению с другими гомоядерными молекулами элементов II периода? Какая еще гомоядерная молекула, образованная элементами II периода, обладает этой особенностью? Должны ли обладать такой же особенностью молекулы S_2 и Se_2 ?

3-23. Расположите перечисленные частицы по мере возрастания порядка связи:

1) O_2 , O_2^- , O_2^+ , O_2^{2-} , O_2^{2+} .

2) CN , CN^+ , CN^- , CN^{2+} , CN^{2-} .

3-24. Расположите перечисленные частицы в порядке увеличения длины связи:

1) NO , NO^+ , NO^- , NO^{2+} , NO^{2-} .

2) C_2 , C_2^- , C_2^+ , C_2^{2-} , C_2^{2+} .

3-25. Расположите перечисленные частицы в порядке увеличения энергии связи:

1) H_2 , F_2 , O_2 , N_2 , Li_2 .

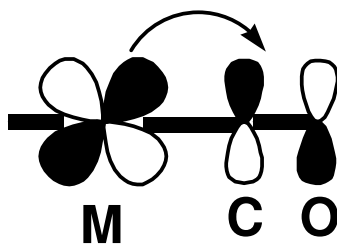
2) B_2 , Li_2 , F_2 , C_2 , O_2 .

3-26*. Расположите следующие изоэлектронные частицы в порядке увеличения энергии связи: N_2 , BF , CO .

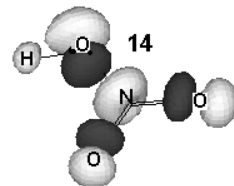
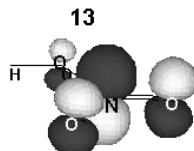
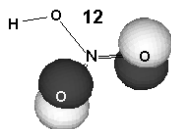
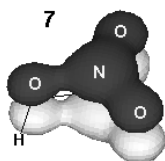
3-27. В молекуле N_2 нет неспаренных электронов, но они могут появиться при возбуждении молекулы. Используя схему МО, определите, какое максимальное число неспаренных электронов может быть в возбужденной молекуле N_2 . Каков будет при этом порядок связи? Как должно измениться межатомное расстояние при возбуждении молекулы N_2 ?

3-28. Используя схему МО, покажите, с какими элементами атом углерода образует двухатомные частицы, в которых порядок связи равен 1, 2, 3. Какие частицы с порядком связи равным 3 существуют реально?

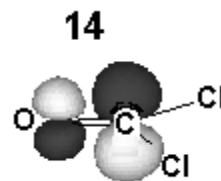
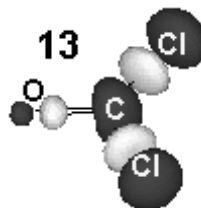
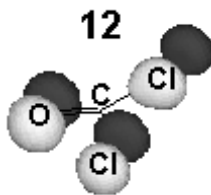
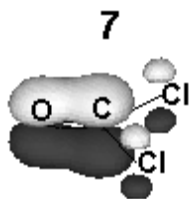
3-29. При координации молекулы CO к атомам переходных металлов электронная плотность с металла частично переносится на НСМО молекулы CO (образуется « π -дативная связь»). Как это сказывается на прочности связи $C-O$?



3-30.* На рисунке показаны 4 молекулярные орбитали (ϕ_7 , ϕ_{12} , ϕ_{13} , ϕ_{14}) молекулы HNO_3 , полученные в валентном приближении. Охарактеризуйте связывающие свойства этих МО. Из каких АО они построены? За какие связи, σ или π , они ответственны? На каких атомах локализована ВЗМО?



3-31.* На рисунке показаны 4 молекулярные орбитали (ϕ_7 , ϕ_{12} , ϕ_{13} , ϕ_{14}) молекулы COCl_2 , полученные в валентном приближении. Охарактеризуйте связывающие свойства этих МО. Из каких АО они построены? За какие связи, σ или π , они ответственны? Какие из этих МО локализованы на фрагменте CO? На какие МО свободной молекулы CO они похожи? Какие АО вносят основной вклад в HСМО?



3-32. Используя теорию ОЭПВО, определите геометрию молекул:

BeCl_2 , SCL_2 , NF_3 , GaCl_3 , SnCl_4 , SeF_4 , AsF_5 , IF_5 , TeF_6 , ClF_3 .

3-33. Выпишите из ряда CH_4 , BF_3 , I_3^- , XeF_4 , H_3O^+ , H_2O , SF_4 , PCl_3 , AlH_4^- , NOCl , GaI_3 , N_2O , TeCl_4 , NH_3 , KrF_2 , AsF_4^- , ICl_4^- , MgCl_2 , AlCl_3 частицы, имеющие следующее пространственное строение:

- 1) тетраэдрические; 2) треугольные; 3) квадратные; 4) пирамидальные;
- 5) линейные.

3-34. Определите геометрию следующих частиц:

- 1) AlCl_4^- , SnCl_4^{2-} , BeCl_4^{2-} , PF_4^- , PCl_4^+ , ClF_4^- , ICl_4^- , SeF_4 , SiBr_4 , XeF_4 .
- 2) CO_2 , POCl_3 , PF_3Cl_2 , SO_2 , SO_2Cl_2 , N_3^- , ICl_2^- , CO_3^{2-} , FCIBrI .

3-35. Определите геометрию следующих частиц и выпишите те из них, которые имеют плоскую структуру:

SeOCl_2 , BF_4^- , BeCl_3^- , KrF_4 , AlI_3 , COCl_2 , BrF_3 , NF_3 , SO_3^{2-} , SO_3 , SO_4^{2-} , BCl_3 , ICl_4^- .

3-36. Расположите в ряд по возрастанию величины валентного угла следующие молекулы:

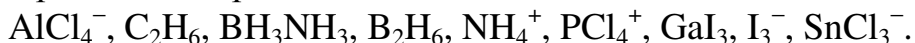
- 1) AlH_3 , BeH_2 , CH_4 , NH_3 , H_2O , H_2Te . 2) H_2O , CF_4 , OF_2 , BF_3 , SF_2 , H_2S .

3-37. В рамках метода ВС покажите, какие орбитали и электроны участвуют в образовании связей в следующих частицах:

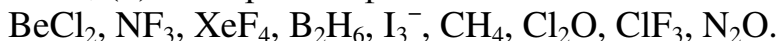
N_2 , BeH_2 , CH_4 , CO_2 , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} .

Какова кратность связи в этих частицах? Для каждой частицы приведите примеры двух-трех изоэлектронных частиц.

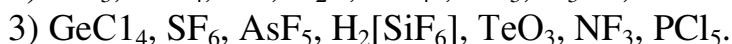
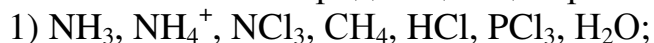
3-38. Выпишите из приведенного ряда частицы, в которых реализуется донорно-акцепторная связь:



3-39. Выпишите из приведенного ряда молекулы с (а) электроноизбыточными связями; (б) электронодефицитными связями.



3-40. Укажите тип гибридизации центрального атома в следующих частицах:



3-41*. Для гомоядерных двухатомных молекул *d*-элементов максимальный теоретически возможный порядок связи равен шести. Покажите, какие АО участвуют в образовании связей и какие МО при этом образуются. Для атомов каких *d*-элементов следует ожидать образования молекул с максимальным порядком связи? Примеры каких молекул с порядком связи 4 и более Вам известны?

3-42. Температуры кипения воды и сероводорода равны +100 °С и –60 °С, а метана и силана +161 °С и –112 °С соответственно. Объясните причину таких изменений температур кипения. Повышение или понижение температуры кипения следует ожидать при переходе к селеноводороду и герману?

3-43. Температуры плавления изоэлектронных и изоструктурных соединений C_2H_6 и H_3BNH_3 составляют –181 °С и +110 °С соответственно. Объясните причину такого различия. Используя метод ВС, покажите, как образуются химические связи в этих молекулах. Какая связь, С–С или В–N, будет более прочной?

Ответы. 3-20. HF 4, SF_6 , 24. **3-21.** H_2 2, HF 5. **3-23.** 1) O_2^{2-} , O_2^- , O_2 , O_2^+ , O_2^{2+} . **3-25.** 2) Li_2 , F_2 , B_2 , O_2 , C_2 . **3-26*.** $\text{BF} \ll \text{N}_2 < \text{CO}$. **3-30.** ϕ_7 - это π -связывающая МО, образованная четырьмя р-АО (одна от атома азота и по одной от каждого из трех атомов кислорода). ϕ_{12} - это ВЗМО, является несвязывающей, состоит из двух р-АО, локализованных на атомах кислорода. ϕ_{13} - это π -разрыхляющая МО (НСМО). ϕ_{14} - это σ -разрыхляющая МО. **3-35.** плоские: BeCl_3^- , KrF_4 , AlI_3 , COCl_2 , BrF_3 , SO_3 , BCl_3 , ICl_4^- . **3-39.** (а) XeF_4 , I_3^- , ClF_3 . **3-40.** 2) sp^2 , sp^3 , нет, нет, sp^3 , нет, sp^3 . **3-41*.** Участвуют одна *s* и пять *d* АО от каждого атома (всего 12 АО), образуются две σ , две π , и две δ -связывающие и две σ^* , две π^* , две δ^* -разрыхляющие орбитали. Максимальный порядок 6 следует ожидать для молекул Cr_2 , Mo_2 , W_2 . Порядок связи равный 4 реализуется, например, для связи Re–Re в ионе $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ и связи Mo–Mo в молекуле $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$.

4. Законы термохимии. Энтальпия.

Приступая к изучению данной темы, Вы должны уметь дать определения следующих основных понятий: *химическая система; стандартные условия; стандартное состояние вещества; тепловой эффект реакции; экзотермическая реакция; эндотермическая реакция; энтальпия образования сложного вещества из простых веществ; энтальпия атомизации; энергия кристаллической решетки; средняя энергия связи в многоатомной молекуле; теплоемкость.*

Вопросы

- 4-1. Что такое открытая, закрытая, изолированная системы? Приведите примеры.
- 4-2. Дайте формулировки закона Лавуазье-Лапласа и закона Гесса. Какой из них является более общим? Частным случаем какого закона они являются?
- 4-3. В чем различие теплового эффекта и энтальпийного эффекта химической реакции? Могут ли они быть равны друг другу?
- 4-4. Оксиды хлора невозможно получить прямым синтезом из простых веществ. Каким образом можно определить их стандартную энтальпию образования?
- 4-5. Может ли процесс атомизации вещества быть экзотермическим?
- 4-6. Какие характеристики ионов определяют энергию ионной кристаллической решетки?
- 4-7. В чем различие между истинной и средней энергиями связи А–В в молекуле АВ_х?
- 4-8. Можно ли рассчитать изменение энтальпии в ходе таких химических реакций и таких фазовых переходов, которые практически неосуществимы в данных условиях?
- 4-9. Процесс диссоциации вещества АВ₃ протекает по схеме:
- $$\text{AB}_{3(\text{г})} \rightarrow \underset{\Delta_f H_1}{\text{AB}_{2(\text{г})}} + \underset{\Delta_f H_2}{\text{B}_{(\text{г})}} \rightarrow \underset{\Delta_f H_3}{\text{AB}_{(\text{г})}} + 2\text{B}_{(\text{г})} \rightarrow \text{A}_{(\text{г})} + 3\text{B}_{(\text{г})}$$
- Справедливо ли для данного случая соотношение $\Delta_f H_1 = \Delta_f H_2 = \Delta_f H_3$? Можно ли значения энтальпий этих процессов использовать для определения энергии связи А–В?

Задачи

- 4-10. Напишите процессы образования 1 моль указанных веществ а) из простых веществ в стандартных состояниях (укажите эти состояния); б) из свободных атомов:
- 1) NaCl, CO, V₂O₃, Na₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄;
 - 2) CuSO₄·5H₂O, Ca₃(PO₄)₂, CaSiO₃, (NH₄)₂CO₃;
 - 3) KF, NO, P₄O₁₀, HClO₃, H₂SO₄, K₃AlF₆;
 - 4) (NH₄)₂Cr₂O₇, KAl(SO₄)₂·12H₂O, Mg(NO₃)₂, FeCl₃.
- 4-11. Пользуясь табличными данными для $\Delta_f H^\circ_{298}$, рассчитайте изменения энтальпии в следующих реакциях:
- 1) Fe₂O_{3(кр)} + H_{2(г)} → FeO_(кр) + H₂O_(г)

- 2) $\text{SO}_{3(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}$
- 3) $\text{BaO}_{(\text{кр})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{BaCl}_{2(\text{кр})} + \text{O}_{2(\text{г})}$
- 4) $\text{TiCl}_{4(\text{г})} + \text{Na}_{(\text{кр})} \rightarrow \text{Ti}_{(\text{кр})} + \text{NaCl}_{(\text{кр})}$

4-12. Пользуясь табличными данными для $\Delta_f H^\circ_{298}$, рассчитайте изменения энтальпии в следующих реакциях:

- 1) $\text{P}_4\text{O}_{10(\text{кр})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_{4(\text{кр})}$
- 2) $\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{кр})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{Cr}_{(\text{кр})}$
- 3) $\text{Al}_{(\text{кр})} + \text{NiO}_{(\text{кр})} \rightarrow \text{Ni}_{(\text{кр})} + \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{кр})}$
- 4) $\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{кр})} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$

4-13. Пользуясь табличными данными для $\Delta_f H^\circ_{298}$, рассчитайте изменения энтальпии в следующих реакциях:

- 1) $\text{SiCl}_{4(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow \text{SiO}_{2(\text{кр})} + \text{HCl}_{(\text{г})}$
- 2) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{Br}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{HBr}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$
- 3) $\text{NH}_{3(\text{г})} + \text{NO}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{N}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
- 4) $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{HNO}_{3(\text{ж})}$

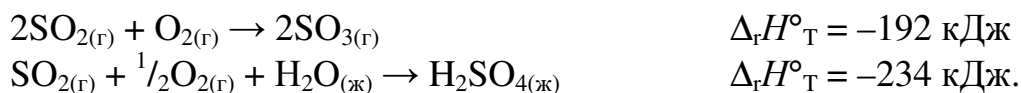
4-14. Вычислите $\Delta_f H^\circ_{298}$ выделенных веществ по данным об энтальпиях реакций (для остальных веществ $\Delta_f H^\circ_{298}$ взять из справочника):

- 1) $\text{SiO}_{2(\text{кр})} + \text{CO}_{(\text{г})} \rightarrow \underline{\text{SiO}}_{(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ $\Delta_r H^\circ_{298} = +52.5 \text{ кДж/0.1 моль CO};$
- 2) $\text{BaO}_{(\text{кр})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \underline{\text{BaO}_2}_{(\text{кр})}$ $\Delta_r H^\circ_{298} = -6.7 \text{ кДж/л O}_2;$
- 3) $\underline{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}_{(\text{г})} \rightarrow \text{FeCl}_{2(\text{кр})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$ $\Delta_r H^\circ_{298} = -0.112 \text{ кДж/г FeCl}_2.$

4-15. Вычислите $\Delta_f H^\circ_{298}$ выделенных веществ по данным об энтальпиях реакций (для остальных веществ $\Delta_f H^\circ_{298}$ взять из справочника):

- 1) $\text{SnCl}_{4(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})} + \text{NH}_{3(\text{г})} \rightarrow \underline{(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6}_{(\text{кр})}$ $\Delta_r H^\circ_{\text{T}} = -23.4 \text{ кДж/0.1 моль HCl}$
- 2) $\underline{\text{SF}_4}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow \text{SO}_{2(\text{г})} + \text{HF}_{(\text{г})}$ $\Delta_r H^\circ_{\text{T}} = -5.7 \text{ кДж/л SO}_2$
- 3) $\text{NH}_{3(\text{г})} + \text{AlCl}_{3(\text{г})} \rightarrow \underline{\text{AlN}}_{(\text{кр})} + \text{HCl}_{(\text{г})}$ $\Delta_r H^\circ_{\text{T}} = +0.92 \text{ кДж/г AlN}$

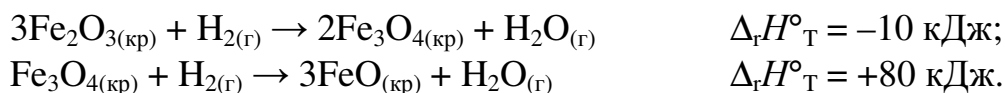
4-16. Определите $\Delta_r H^\circ_{\text{T}}$ реакции $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{SO}_{3(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}$ по следующим данным:



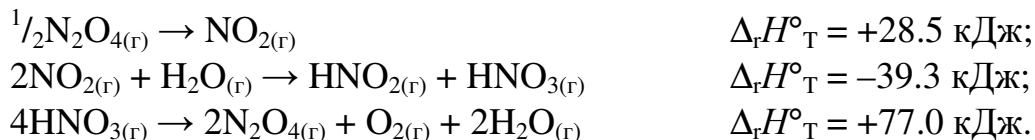
4-17. Определите $\Delta_r H^\circ_{\text{T}}$ реакции $\text{COCl}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$ по следующим данным:



4-18. Определите $\Delta_r H^\circ_{\text{T}}$ реакции $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{кр})} + \text{FeO}_{(\text{кр})} = \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{кр})}$ по следующим данным:



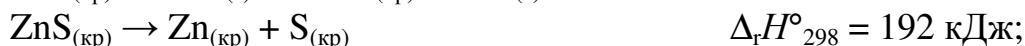
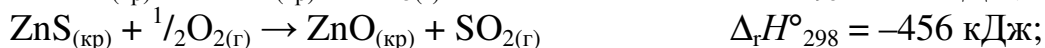
4-19. Определите $\Delta_r H^\circ_{\text{T}}$ реакции $\text{HNO}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{HNO}_{3(\text{г})}$ по следующим данным:



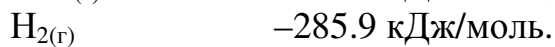
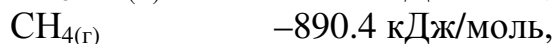
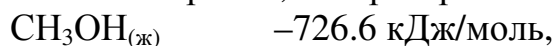
4-20. Определите $\Delta_f H^\circ_T$ превращения твердой серы в двухатомные газообразные молекулы по следующим данным:



4-21. Определите $\Delta_f H^\circ_{298}$ твердого сульфата цинка по следующим данным:



4-22. Определите $\Delta_f H^\circ_T$ реакции $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})} + \text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_{4(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, исходя из энтальпий сгорания, которые равны:



Как изменится значение $\Delta_f H^\circ_T$, если образуется не жидкая, а газообразная вода (энтальпия испарения воды 44.0 кДж/моль)?

4-23. Энтальпия сгорания бензола с образованием CO_2 и жидкой воды составляет -3301.5 кДж/моль . Рассчитайте энтальпию образования бензола из простых веществ.

4-24. Энтальпия сгорания мочевины равна -635 кДж/моль . Рассчитайте энтальпию ее образования из простых веществ.

4-25. Реакция горения термита (восстановления оксида железа(III) алюминием) используется, в частности, для сварки рельсов. Оцените температуру продуктов этой реакции, если $\Delta_f H^\circ_{298}$ оксидов железа и алюминия составляют -822 и -1676 кДж/моль , а теплоемкости образовавшихся веществ 142 и $66 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$.

4-26. Приведите примеры процессов атомизации простых веществ, гомоядерных молекул, бинарных соединений, кислородсодержащих кислот и их солей.

4-27. Исходя из $\Delta_f H^\circ_{298}$, вычислите среднюю энергию связи ($E_{\text{ср}}$) в молекулах следующих веществ:



4-28. Используя табличные данные, рассчитайте энтальпии атомизации следующих кристаллических соединений:



4-29. Используя табличные данные, рассчитайте энергии кристаллической решетки для следующих веществ:



4-30. Не пользуясь табличными данными и полагая, что связь в соединениях чисто ионная, расположите следующие соединения в ряд в порядке возрастания энергии кристаллической решетки:



4-31. Энергии кристаллических решеток CuCl и CuCl_2 соответственно равны 856 и 2764 кДж/моль . Взяв недостающие данные из таблиц, рассчитайте первый и второй потенциалы ионизации меди.

4-32. Средняя энергия связи N–O в молекуле NO₂ составляет 466 кДж/моль, средняя энергия связи Se–O в молекуле SeO₂ на 42 кДж/моль меньше. Однако селен горит в кислороде с выделением тепла, а реакция образования NO₂ из азота и кислорода эндотермична. Как это объяснить?

Ответы. 4-11. 1) 50.2 кДж/моль Fe₂O₃. 4-14. 1) –103.0 кДж/моль. 4-16. –138 кДж. 4-22. –122.1 кДж/моль; –78.1 кДж/моль. 4-27. 3) SiF₄ 596 кДж/моль. 4-28. 1) CaCl₂ 1216.3 кДж/моль. 4-29. 1) CaCl₂ 2256.3 кДж/моль.

5. Энтропия и свободная энергия Гиббса

Приступая к изучению данной темы, Вы должны уметь дать определения следующих основных понятий: *открытая, закрытая и изолированная система; энтропия вещества; стандартная энтропия; изменение энтропии в реакции; энтропия образования сложного вещества; свободная энергия Гиббса; свободная энергия образования сложного вещества; стандартное изменение свободной энергии Гиббса.*

Вопросы

5-1. Почему, в отличие от энтальпии, для энтропии возможно определить абсолютное значение?

5-2. Может ли энтропия вещества быть величиной:

1) отрицательной; 2) положительной; 3) равной нулю?

5-3. Может ли изменение энтропии в реакции быть величиной:

1) отрицательной; 2) положительной; 3) равной нулю?

5-4. Каков знак $\Delta_r S^\circ_T$ процесса плавления вещества?

5-5. Каков знак $\Delta_r S^\circ_T$ процесса конденсации паров какого-либо вещества?

5-6. Учитывая то, что энтропия складывается из поступательной, вращательной, колебательной и электронной составляющих, объясните, почему энтропия жидкого вещества существенно меньше его энтропии в газообразном состоянии.

5-7. Почему функция G называется «свободной энергией»?

5-8. В чем различие между $\Delta_r G_T$ и $\Delta_r G^\circ_T$?

5-9. Процесс протекает при стандартных условиях. Как Вы это себе представляете? Как осуществить такой процесс?

5-10. Какую информацию о реакции дает величина $\Delta_r G^\circ_{298}$?

5-11. Объясните, почему величину $\Delta_r G^\circ_T$ можно вычислить с использованием значений $\Delta_r H^\circ_{298}$ и $\Delta_r S^\circ_{298}$? Какое допущение при этом делается?

Задачи

5-12. Вычислите $\Delta_f S^\circ_{298}$ образования следующих соединений из простых веществ по табличным данным:

1) HCl_(г), H₂O_(г), H₂O_(ж), CO_{2(г)}, BaCl_{2(кр)}

2) SO_{3(г)}, N₂O_{4(г)}, NO_(г), CO_(г), BeO_(кр)

3) NaCl_(кр), BaSO_{4(кр)}, HNO_{3(г)}, COCl_{2(г)}

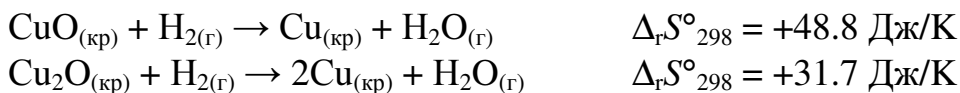
5-13. Вычислите $\Delta_r S^\circ_{298}$ реакций по табличным данным:

- 1) $\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{CO}_{2(г)}$
- 2) $\text{SiCl}_{4(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{SiO}_{2(кр)} + \text{Cl}_{2(г)}$
- 3) $\text{Fe}_2\text{O}_{3(кр)} + \text{Al}_{(кр)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3(кр)} + \text{Fe}_{(кр)}$
- 4) $\text{SiF}_{4(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightarrow \text{SiO}_{2(кр)} + \text{HF}_{(г)}$
- 5) $\text{CaO}_{(кр)} + \text{CO}_{2(г)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(кр)}$
- 6) $\text{CuO}_{(кр)} + \text{H}_{2(г)} \rightarrow \text{Cu}_{(кр)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$

5-14. Вычислите $\Delta_r S^\circ_{298}$ реакций по табличным данным:

- 1) $\text{CH}_{4(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightarrow \text{C}_{(кр)} + \text{HCl}_{(г)}$
- 2) $\text{HCN}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)} + \text{N}_{2(г)}$
- 3) $\text{TiCl}_{4(г)} + \text{Mg}_{(кр)} \rightarrow \text{Ti}_{(кр)} + \text{MgCl}_{2(кр)}$
- 4) $\text{PCl}_{5(г)} \rightarrow \text{PCl}_{3(кр)} + \text{Cl}_{2(г)}$
- 5) $\text{SnO}_{2(кр)} \rightarrow \text{SnO}_{(кр)} + \text{O}_{2(г)}$
- 6) $\text{Fe}_{(кр)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_{4(кр)} + \text{H}_{2(г)}$

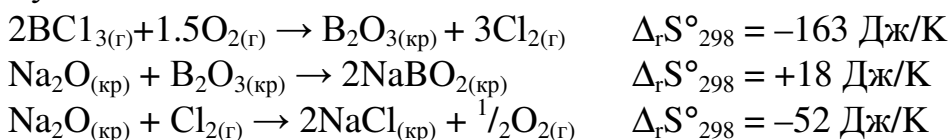
5-15. Определите $\Delta_r S^\circ_{298}$ реакции $\text{Cu}_2\text{O}_{(кр)} \rightarrow \text{CuO}_{(кр)} + \text{Cu}_{(кр)}$ по следующим данным:



5-16. Определите $\Delta_r S^\circ_{298}$ реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(г)}$ по следующим данным:



5-17. Определите $\Delta_r S^\circ_{298}$ реакции $\text{NaBO}_2_{(кр)} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl}_{(кр)} + \text{BCl}_{3(г)} + \text{O}_{2(г)}$ по следующим данным:



5-18. Не пользуясь табличными данными, определите знак $\Delta_r S^\circ_T$ в реакциях:

- 1) $\text{NO}_{2(г)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(г)}$
- 2) $\text{COCl}_{2(г)} \rightarrow \text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)}$
- 3) $\text{Al}_{(кр)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3(кр)}$

5-19. Не пользуясь табличными данными, определите знак $\Delta_r S^\circ_T$ в реакциях:

- 1) $\text{CO}_{(г)} \rightarrow \text{C}_{(кр)} + \text{CO}_{2(г)}$
- 2) $\text{KMnO}_{4(кр)} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_{4(кр)} + \text{MnO}_{2(кр)} + \text{O}_{2(г)}$
- 3) $\text{COCl}_{2(г)} + \text{WO}_{3(кр)} \rightarrow \text{WO}_2\text{Cl}_{2(кр)} + \text{CO}_{2(г)}$

5-20. Не пользуясь табличными данными, определите знак $\Delta_r S^\circ_T$ в реакциях:

- 1) $\text{NH}_4\text{Cl}_{(кр)} \rightarrow \text{NH}_{3(г)} + \text{HCl}_{(г)}$
- 2) $\text{NH}_{3(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{NO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$
- 3) $\text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightarrow \text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)}$
- 4) $n\text{-C}_4\text{H}_{10(г)} \rightarrow \text{изо-C}_4\text{H}_{10(г)}$
- 5) $\text{MoO}_3_{(кр)} + \text{H}_{2(г)} \rightarrow \text{Mo}_{(кр)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$
- 6) $\text{Zn}_{(кр)} + \text{S}_{(кр)} \rightarrow \text{ZnS}_{(кр)}$

5-21. Не пользуясь табличными данными, определите, для какой из трех реакций $\Delta_r S^\circ_{298}$ имеет наибольшее значение в расчете на 1 моль исходного вещества:

- 1) $\text{FeCl}_3_{(кр)} \rightarrow \text{FeCl}_{2(кр)} + \text{Cl}_{2(г)}$;
 $\text{Ni}(\text{CO})_{4(ж)} \rightarrow \text{Ni}_{(кр)} + \text{CO}_{(г)}$;

- $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} \rightarrow \text{NO}_{2(\text{г})}$.
- 2) $\text{CaCO}_{3(\text{кр})} \rightarrow \text{CaO}_{(\text{кр})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$;
 $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_{6(\text{г})} \rightarrow \text{SnCl}_{4(\text{г})} + \text{NH}_{3(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})}$;
 $\text{P}_4\text{O}_{10(\text{г})} \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{6(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$.
- 3) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{кр})} \rightarrow \text{N}_{2(\text{г})} + \text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{кр})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$;
 $\text{C}_3\text{H}_{8(\text{г})} \rightarrow \text{C}_{(\text{кр})} + \text{H}_{2(\text{г})}$;
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{кр})} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{кр})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$.

5-22*. Простое тело элемента X реагирует с фтором, серой, кислородом, азотом, образуя соединения, в которых элемент X имеет одну и ту же степень окисления. Если исходные вещества находятся в стандартном состоянии, а продукты реакций - кристаллические, то как соотносятся между собой энтропии этих реакций? Определите, для какой из них изменение энтропии наибольшее. Подтвердите правильность Ваших рассуждений каким-либо конкретным примером. Покажите, что изменится, если во всех случаях продукты реакций будут газообразны.

5-23. Вычислите $\Delta_r G^\circ_T$ реакций при 298 и 1000 К по табличным данным для $\Delta_f H^\circ_{298}$ и S°_{298} . Оцените температуру, при которой $\Delta_r G^\circ_T = 0$.

- 1) $\text{MnO}_{2(\text{кр})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{Mn}_{(\text{кр})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
- 2) $\text{Na}_{(\text{кр})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{NaCl}_{(\text{кр})}$
- 3) $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{кр})} \rightarrow \text{NH}_{3(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})}$

5-24. Вычислите $\Delta_r G^\circ_T$ реакций при 298 и 1000 К по табличным данным для $\Delta_f H^\circ_{298}$ и S°_{298} . Оцените температуру, при которой $\Delta_r G^\circ_T = 0$.

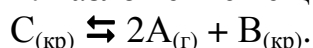
- 1) $\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{NO}_{2(\text{г})}$
- 2) $\text{Al}_{(\text{кр})} + \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{кр})} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{кр})} + \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{кр})}$
- 3) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$

5-25. Не пользуясь табличными данными, определите знак $\Delta_r G^\circ_T$ следующих реакций:

- | | |
|--|----------------------------|
| 1) $\text{KClO}_{3(\text{кр})} \rightarrow \text{KCl}_{(\text{кр})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ | $\Delta_r H^\circ_T < 0$; |
| 2) $\text{Au}_{(\text{кр})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{Au}_2\text{O}_{3(\text{кр})}$ | $\Delta_r H^\circ_T > 0$; |
| 3) $\text{KBr}_{(\text{кр})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{KBrO}_{(\text{кр})}$ | $\Delta_r H^\circ_T > 0$; |
| 4) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{кр})} \rightarrow \text{N}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{кр})}$ | $\Delta_r H^\circ_T < 0$; |
| 5) $\text{O}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_{(\text{г})}$ | $\Delta_r H^\circ_T > 0$; |
| 6) $\text{CS}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{SO}_{2(\text{г})}$ | $\Delta_r H^\circ_T < 0$. |

5-26. Для реакции $\text{A} + 2\text{B}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{AB}_4$ при 1000 К $\Delta_r G^\circ_T = 0$. Оцените значение $\Delta_r H^\circ_T$ этой реакции.

5-27. Разложение вещества протекает обратимо по схеме:

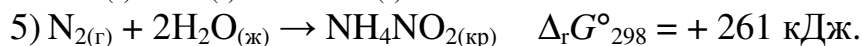


Правильны ли утверждения:

- 1) $\Delta_r G^\circ_T$ этой реакции отрицательно при любых температурах;
- 2) $\Delta_r G^\circ_T$ положительно при любых температурах;
- 3) При некоторой температуре $\Delta_r G^\circ_T$ меняет знак.

5-28. Можно ли подобрать катализатор для перечисленных реакций, протекающих при стандартных условиях:

- 1) $\text{N}_{2(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ $\Delta_r G^\circ_{298} = + 67.0 \text{ кДж}$;



5-29. Охарактеризуйте термодинамическую возможность превращения кислорода в озон во всей области температур. Объясните факт образования озона из кислорода при электрических разрядах.

Ответы. 5-12. 1) HCl 10.1 Дж/(К·моль). **5-13.** 1) -86.3 Дж/(К·моль CO_2); 4) 77.2 Дж/(К·моль SiF_4). **5-15.** -17.1 Дж/(К·моль). **5-23.** 1) $\Delta_r G^\circ_{298} = 9.5$ кДж/моль MnO_2 ; $\Delta_r G^\circ_{1000} = -57.4$ кДж/моль MnO_2 ; $T = 398$ К.

6. Скорость химических реакций

Приступая к изучению данной темы, Вы должны уметь дать определения следующих основных понятий: *скорость химической реакции; кинетическое уравнение реакции; константа скорости химической реакции; порядок химической реакции; молекулярность реакции; механизм химической реакции; элементарная стадия; последовательные и параллельные реакции; лимитирующая стадия механизма реакции; путь реакции; переходное состояние; температурный коэффициент скорости реакции; энергия активации; катализ, катализатор; промотор; каталитический яд; ингибитор.*

Вопросы

6-1. Какие из следующих факторов влияют на скорость химической реакции (дайте пояснения):

- 1) природа реагирующих веществ;
- 2) концентрация реагирующих веществ в растворе;
- 3) объём раствора;
- 4) природа растворителя;
- 5) температура;
- 6) присутствие катализатора.

6-2. Как известно, скорость химической реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. При каких ограничениях это справедливо?

6-3. Запишите кинетические уравнения для реакции, протекающей по схеме $A + B \rightarrow AB$, если:

- 1) A и B – газообразные вещества,
- 2) A и B – жидкости, смешивающиеся в любых отношениях;
- 3) A и B – вещества, находящиеся в растворе;
- 4) A – твердое вещество, B – газ или вещество, находящееся в растворе.

6-4. От каких факторов зависит константа скорости химической реакции? Почему эту величину называют «константой»?

6-5. Какую размерность имеет константа скорости химической реакции?

- 6-6.** Как экспериментально определяют концентрационный порядок реакции по данному веществу?
- 6-7.** В чем отличие между общим порядком реакции и порядком по данному веществу?
- 6-8.** Может ли порядок реакции быть равен нулю? Может ли порядок реакции быть дробной величиной?
- 6-9.** Как изменяется концентрация продукта реакции со временем, если реакция имеет нулевой порядок?
- 6-10.** Отличаются ли порядок и молекулярность реакции? Могут ли они быть равны?
- 6-11.** Обсудите правильность следующих утверждений:
- 1) Молекулярность реакции первого порядка равна нулю;
 - 2) Молекулярность реакции зависит от ее механизма, тогда как порядок реакции от механизма не зависит.
- 6-12.** Как различаются энергии активации прямой и обратной реакций? Должны ли они различаться по знаку? Может ли энергия активации быть отрицательной величиной? Может ли она быть равной нулю? Может ли она быть равной энергии связи?
- 6-13.** Может ли температурный коэффициент скорости химической реакции быть отрицательным?
- 6-14.** Обсудите правильность утверждения: «Поскольку катализатор не записывается как реагент в суммарном химическом уравнении реакции, концентрация катализатора не может входить в кинетическое уравнение».
- 6-15.** Можно ли ингибитор назвать антикатализатором? В чем заключается механизм действия ингибитора?

Задачи

- 6-16.** Предскажите, как изменятся скорости газовых реакций при увеличении общего давления в системе в 2 раза?
- 1) $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ $v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$
 - 2) $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ $v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}]^2$
 - 3) $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ $v = k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$
 - 4) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$
 - 5) $\text{F}_2 + 2\text{ClO}_2 \rightarrow 2\text{FClO}_2$ $v = k \cdot [\text{F}_2] \cdot [\text{ClO}_2]$
 - 6) $4\text{H}_2 + 2\text{NO}_2 \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ $v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{NO}_2]^2$
- 6-17.** Реакция $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ является реакцией второго порядка, для которой зависимость концентрации от времени выражается уравнением:
- $$1/C = 1/C_0 + kt.$$
- Если исходные концентрации равны, то реакция проходит на 20 % за 500 сек. За какое время она пройдет на 60 %?
- 6-18.** Превращение перекиси бензоила в диэтиловый эфир – реакция первого порядка, для которой зависимость концентрации от времени выражается уравнением:

$$\ln C = \ln C_0 - kt.$$

При температуре 60 °С за 10 минут превращение прошло на 75.2 %. Вычислите константу скорости химической реакции.

6-19. Кинетика реакции первого порядка, в которой происходило образование кислоты, изучалась путем периодического отбора проб реакционной смеси и их титрования одним и тем же раствором щелочи. Объёмы щелочи, которые пошли на титрование в разные моменты после начала реакции:

Время, мин	0	27	60	Через 5 дней
Объём, мл	0	18.1	26.0	29.7

а) Покажите, что реакция имеет первый порядок;

б) Рассчитайте период полупревращения.

6-20. Определите порядок реакции относительно каждого реагента и суммарный порядок для реакции: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ на основе следующих кинетических данных:

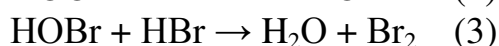
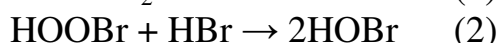
Начальная концентрация Fe^{3+} , моль/л	Начальная концентрация Sn^{2+} , моль/л	Начальная скорость реакции
C	C	v
$2C$	$2C$	$8v$
$2C$	C	$4v$

6-21. В реакции $A + B \rightarrow AB$ получены следующие начальные скорости:

Начальная концентрация A , моль/л	Начальная концентрация B , моль/л	Начальная скорость реакции
1.0	1.0	0.025
0.1	1.0	0.0025
1.0	0.1	0.00025

Напишите кинетическое уравнение реакции.

6-22. Окисление бромоводорода кислородом в газовой фазе $4\text{HBr} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}_2$ можно представить стадиями:



Известно, что увеличение концентрации HBr в 2 раза приводит к увеличению скорости в 2 раза. Увеличение концентрации кислорода в 2 раза также увеличивает скорость в 2 раза. Какая стадия самая медленная?

6-23. Если реакция $2A + 2B \rightarrow A_2B_2$ протекает по следующему механизму:

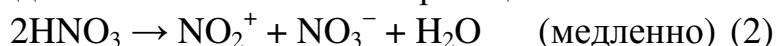


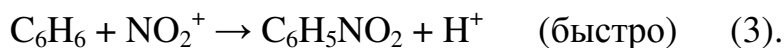
то какова зависимость общей скорости реакции от концентрации веществ A и B ?

6-24. Экспериментально найдено, что реакция нитрования бензола большим избытком раствора азотной кислоты в уксусной кислоте имеет нулевой порядок:



Покажите, что этот экспериментальный результат согласуется со следующим предложенным механизмом реакции:





6-25. Кинетические измерения показали, что реакция



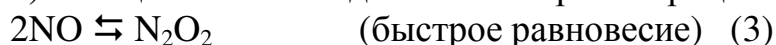
имеет третий порядок, а ее скорость определяется уравнением

$$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] \quad (2)$$

для этой реакции предложены два механизма:

1) Реакция происходит в результате тримолекулярных столкновений двух молекул NO и одной молекулы O₂.

2) Реакция включает два элементарных процесса:



Покажите, что оба механизма согласуются с кинетическим уравнением (2).

Экспериментально найдено, что скорость реакции уменьшается с повышением температуры. Согласуются ли предложенные механизмы с этим экспериментальным фактом? В пользу какого механизма следует сделать выбор?

6-26. При повышении температуры на 50 °С скорость химической реакции возросла в 1200 раз. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции.

6-27. Для реакции $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, $\gamma = 3.6$. Как изменится скорость реакции при увеличении температуры на 25 °С?

6-28. Для некоторой реакции $\gamma = 3.6$. Как надо изменить температуру ее проведения, чтобы скорость изменилась в 81 раз?

6-29. При проведении некоторой химической реакции при 20 °С через 24 часа была достигнута степень конверсии 95 %. Оцените сколько времени потребуется, чтобы достигнуть той же степени конверсии, если проводить реакцию при 80 °С. Примите температурный коэффициент скорости реакции равным 3.

6-30. Определите энергию активации реакции, для которой при повышении температуры от 295 до 305 К скорость удваивается.

6-31. В некоторой реакции константа скорости при 35 °С в два раза больше, чем при 25 °С. Вычислите энергию активации реакции.

6-32. В таблице приведена зависимость константы скорости щелочного гидролиза этилиодида от температуры в интервале 20-80 °С.

Температура, °С	20	30	40	50	60	70	80
$k \cdot 10^3$,	0.100	0.336	1.410	3.060	8.130	21.10	50.10
$\text{Дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$							

Определите графически энергию активации реакции.

6-33. Ниже приведены величины энергий активации (E_a , кДж) и предэкспоненциальных множителей (A , л/(моль·с)) для двух газофазных реакций:

Реакция	E_a	A
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	20.9	$9.4 \cdot 10^7$
$\text{NO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2$	209.2	$2.0 \cdot 10^{11}$

На основании этих данных найдите константы скоростей при 25 °С и ответьте на следующие вопросы:

- 1) Какая из реакций протекает быстрее?
- 2) При какой температуре константа скорости медленной реакции будет равна константе скорости быстрой, определенной при 0 °С?
- 3) Можно ли, меняя концентрации, добиться равенства скоростей обеих реакций при какой-либо одной температуре?

6-34. Разложение вещества А происходит по двум параллельным стадиям:



Какова разница в энергиях активации этих стадий, если при 10 °С $k_1/k_2 = 389.5$, а при 50 °С $k_1/k_2 = 177.3$. Какая из реакций имеет более высокую энергию активации?

Ответы. 6-17. 3000 секунд. 6-28. увеличить на 34.3 °С. 6-30. 51.8 кДж/моль.

6-34. $E_A(2) - E_A(1) = 15.0$ кДж/моль.

7. Химическое равновесие

Приступая к изучению данной темы, Вы должны уметь дать определения следующих основных понятий: *обратимая химическая реакция; химическое равновесие; константа равновесия; равновесная концентрация вещества; гомогенное и гетерогенное равновесие; смещение химического равновесия.*

Вопросы

7-1. Почему химическое равновесие называется динамическим?

7-2. От каких факторов зависит константа химического равновесия? Можно ли вызвать сдвиг равновесия:

- 1) Сохранив постоянной константу равновесия;
- 2) Сохранив постоянной одну из равновесных концентраций;
- 3) Введя в систему катализатор.

7-3. Чем отличаются по форме записи выражения для констант гомо- и гетерогенных равновесий?

7-4. Обсудите правильность следующих утверждений:

- 1) Константа равновесия есть отношение констант скоростей прямой и обратной реакций;
- 2) Константа равновесия есть отношение констант скоростей прямой и обратной реакций для лимитирующей стадии.

7-5. Как Вы понимаете выражение: «Обратимая реакция протекает в неравновесных условиях»? Можно ли при этом провести реакцию до конца?

7-6. Как сказывается присутствие катализатора на состоянии химического равновесия?

7-7. Как для гомогенной газофазной реакции соотносятся между собой значения K_p , K_c , K_x ? Какую размерность они имеют?

7-8. Перечислите признаки истинного химического равновесия.

7-9. Сформулируйте принцип Ле-Шателье.

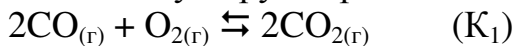
Задачи

7-10. Приведите в общем виде примеры равновесий, для которых:

- 1) $K_P = P$; 2) $K_a = a_2/a_1$; 3) $K_P = P_2^2/P_1^3$;
4) $K_P = P_1 \cdot P_2$; 5) $K_C = C_1 \cdot C_2$; 6) $K_X = \chi_1 \cdot \chi_2 / \chi_3$

Какие из этих равновесий обязательно должны быть гетерогенными?

7-11. Выразите константу равновесия $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$ через константы двух других равновесий:



7-12. Начальные концентрации азота и водорода в смеси, находящейся в запаянном сосуде при изотермических условиях, равны, соответственно, 2.00 и 6.00 моль/л. Как изменится давление к моменту установления равновесия $\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(г)}$, наступившего, когда прореагировало 10 % первоначального количества азота?

7-13. Определите равновесные концентрации хлора и фосгена в находящейся в запаянном сосуде системе $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(г)}$, если исходные концентрации оксида углерода и хлора равны, соответственно, 0.030 и 0.020 моль/л, а равновесная концентрация CO равна 0.021 моль/л.

7-14. Константа равновесия реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(г)}$, протекающей в запаянном сосуде, равна 2.20. Равновесная концентрация оксида азота равна 0.02 моль/л, а диоксида 0.03 моль/л. Определите исходную концентрацию кислорода.

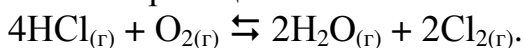
7-15. При некоторой температуре константа равновесия реакции $\text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ равна 1. В каких объёмных отношениях были смешаны CO_2 и H_2 , если к моменту равновесия 90 % водорода превратились в пары воды?

7-16. Реакция $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(г)}$ протекает в запаянном сосуде ёмкостью 1 л. Исходная концентрация CO равна 0.05 моль/л, а хлора 0.06 моль/л. Вычислите исходное давление и давление в момент, когда 50 % CO прореагирует, если начальная температура 20 °C, а конечная 50 °C.

7-17. Константа равновесия реакции $\text{A}_{(г)} + \text{B}_{(г)} \rightleftharpoons \text{C}_{(г)} + \text{D}_{(г)}$, протекающей в запаянном сосуде, равна 1. Начальные концентрации A и B равны соответственно 0.02 и 0.1 моль/л. Какое количество вещества A подверглось превращению при данных условиях?

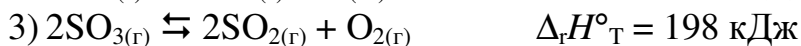
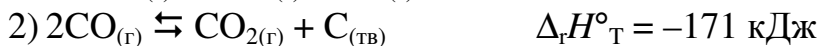
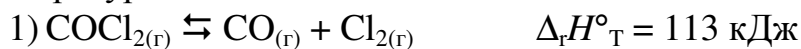
7-18. Константа равновесия реакции $\text{Fe}_2\text{O}_{3(кр)} + 3\text{CO}_{(г)} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_{(кр)} + 3\text{CO}_{2(г)}$, протекающей в запаянном сосуде, при температуре T равна 0.50. Исходная концентрация CO равна 0.03 моль/л. Найдите равновесные концентрации. Каковы станут равновесные концентрации после введения в систему 0.10 моль CO_2 при той же температуре?

7-19*. При взаимодействии 1.00 моль HCl и 0.48 моль O_2 образовалось 0.40 моль хлора. Давление в системе стало равно 1 атм. Определите константу равновесия реакции

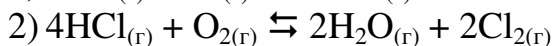
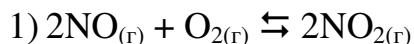


7-20*. Если при давлении 10.0 атм нагреть до 387 °С смесь, состоящую из 1.00 моль азота и 3.00 моль водорода, равновесная смесь будет содержать 3.85 мольных % аммиака. Найдите константу равновесия.

7-21. В каком направлении произойдет смещение равновесия при повышении температуры в системах:



7-22. В каком направлении произойдет смещение равновесия при повышении давления в системах:



Ответы. 7-12. Уменьшится в 1.05 раз. 7-16. $P_1=2.64$ атм; $P_2=2.25$ атм. 7-19*. $K_p = 73.1$. 7-20*. $K_p = 1.64 \cdot 10^{-4}$.

8. Вычисление константы равновесия из термодинамических характеристик системы

Вопросы

8-1. Какие значения могут иметь $\Delta_r G_{\text{T}}$ и $\Delta_r G^\circ_{\text{T}}$, характеризующие систему, находящуюся в состоянии равновесия?

8-2. Запишите уравнение изотермы химической реакции $a\text{A}_{(\text{г})} + b\text{B}_{(\text{г})} \rightleftharpoons c\text{C}_{(\text{г})} + d\text{D}_{(\text{г})}$. Является ли выражение под знаком логарифма константой равновесия?

8-3. Каким образом константа равновесия зависит от температуры? Можно ли определить стандартную энтальпию реакции, не измеряя тепловых эффектов?

Задачи

При проведении расчетов в заданиях 8-4, 8-7, 8-10, 8-11 и 8-14 зависимостью энтальпии и энтропии от температуры пренебречь.

8-4. Используя табличные термодинамические данные, оцените, при какой температуре константа равновесия $\text{SO}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{SO}_{3(\text{г})}$ равна 1.

8-5. Определите $\Delta_r G^\circ_{\text{T}}$ для реакции $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ при 680 °С, если давление диссоциации CaCO_3 при этой температуре равно 0.553 атм.

8-6. Используя табличные термодинамические данные, оцените температуру, при которой давление диссоциации CaCO_3 достигнет 1 атм. Какое допущение используется при этой оценке?

8-7. Используя табличные термодинамические данные, рассчитайте равновесное давление кислорода в реакции разложения оксида никеля на металл и кислород при 1000 °С и сделайте заключение о том, будет ли в открытом сосуде при этой температуре происходить процесс разложения NiO .

8-8. Определите $\Delta_r G^\circ_T$ для реакции: $\text{H}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ при 1000 К, если степень диссоциации водяного пара при этой температуре и давлении 1 атм составляет $7 \cdot 10^{-7}$.

8-9. Определите константу равновесия реакции $\text{SO}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{SO}_{3(\text{г})}$ при 700 К, если известно, что при 500 К константа равновесия равна $2.138 \cdot 10^5$, а энтальпия реакции в этом температурном интервале равна -97.8 кДж.

8-10. При 180 °С равновесное давление хлора для реакции термического разложения твердого ReCl_5 на твердый ReCl_3 и газообразный хлор равно $26.3 \cdot 10^{-3}$ атм. Стандартная энтальпия образования ReCl_3 составляет -263.6 кДж/моль. Стандартные энтропии $\text{ReCl}_{5(\text{кр})}$ и $\text{ReCl}_{3(\text{кр})}$ равны 267.8 и 184.1 Дж/(моль·К) соответственно. Определите энтальпию образования $\text{ReCl}_{5(\text{кр})}$.

8-11. Константа равновесия K_P реакции $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{кр})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})}$ при 25 °С равна 10^{-16} ; ΔH°_{298} реакции = 177.1 кДж. Найдите температуру, при которой давление диссоциации достигнет 1 атм.

8-12. При 1000 К константа равновесия K_P реакции $2\text{CO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ равна 10^{-20} . Вычислите константу равновесия при 2000 К, если $\Delta_r H^\circ = 561.9$ кДж.

8-13. Константа равновесия реакции $2\text{HI}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})}$ при 360 °С равна 0.0124, а при 445 °С равна 0.0153. Вычислите $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ процесса диссоциации иодоводорода.

8-14*. В сосуд объемом 1.00 л поместили 10.00 г карбоната кальция. Сосуд запаяли под вакуумом и нагрели до температуры 750 °С. Чему равно давление в сосуде? Каким станет давление в сосуде, если при той же температуре в сосуд дополнительно ввести 0.12 г углерода? Используя табличные данные, рассчитайте равновесный состав газовой смеси (в объемных %) после введения углерода.

Ответы. 8-4. 1037 К. 8-5. 4.7 кДж/моль. 8-6. 982 К. 8-7. $P_{\text{O}_2} = 1.54 \cdot 10^{-10}$ атм; не будет. 8-8. -179.5 кДж/моль. 8-9. 257. 8-10. -340.40 кДж/моль. 8-11. 591 К. 8-12. $4.8 \cdot 10^{-6}$. 8-13. $\Delta_r H^\circ = 9.4$ кДж/моль; $\Delta_r S^\circ = -21.7$ Дж/(К·моль). 8-14. 140 мм рт. ст.; увеличится до 635 мм рт. ст.; CO 78 %, CO₂ 22 %.

9. Растворы. Способы выражения концентраций растворов.

Приступая к изучению данной темы, Вы должны уметь дать определения следующих основных понятий: *раствор*; *растворимость*; *насыщенный раствор*; *ненасыщенный раствор*; *пересыщенный раствор*; *разбавленный раствор*; *концентрированный раствор*; *концентрация раствора*; *массовая доля растворенного вещества (процентная концентрация)*; *молярная концентрация*; *молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация)*; *моляльность*; *молярная доля компонента раствора*.

Вопросы

9-1. Может ли насыщенный раствор быть одновременно разбавленным?

9-2. Как влияет изменение температуры на растворимость?

9-3. Докажите, что молярная концентрация эквивалента (нормальность) раствора не может быть меньше его молярной концентрации.

9-4. Докажите, что при диссоциации соли AB_x молярная концентрация анионов B^- будет всегда больше, чем катионов A^{x+} . Во сколько раз различаются эти концентрации? Как соотносятся нормальные концентрации анионов и катионов?

9-5. Что такое идеальный раствор? Почему очень сильно разбавленный раствор можно считать хорошим приближением к идеальному раствору?

Задачи

В условиях задач значение плотности раствора ρ дано в г/мл.

9-6. Чему равна молярная концентрация 1н растворов

1) NaOH; 2) H_2SO_4 ; 3) $Al_2(SO_4)_3$?

9-7. Какова молярная концентрация эквивалента (нормальность) 0.1 М раствора Na_3PO_4 ?

9-8. Определите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента ионов K^+ и SO_4^{2-} в 0.1 н растворе сульфата калия, считая диссоциацию соли полной.

9-9. Определите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента ионов K^+ , Al^{3+} , SO_4^{2-} в 0.2 М растворе квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

9-10. Определите молярную концентрацию раствора дихромата калия, вступившего в реакцию ионного обмена, если молярная концентрация эквивалента ионов $Cr_2O_7^{2-}$ составляет 0.05 моль/л.

9-11. Рассчитайте мольные доли спирта и воды в 60 % (по массе) растворе этилового спирта в воде. Какое вещество следует считать растворителем, а какое – растворенным веществом?

9-12. Приведите примеры веществ, для растворов которых:

1) молярная концентрация равна молярной концентрации эквивалента;

2) молярная концентрация равна $\frac{1}{2}$ молярной концентрации эквивалента;

3) молярная концентрация эквивалента в 3 раза больше молярной концентрации раствора.

9-13. К 500 мл 28 % раствора аммиака ($\rho = 0.90$) прибавили 1 литр воды. Какова массовая доля аммиака в полученном растворе?

9-14. Какой объём 12 % раствора KOH ($\rho = 1.10$) можно приготовить из 2.00 л 44 % раствора KOH ($\rho = 1.46$)?

9-15. Какой объём воды нужно прибавить к 500 мл 40 % азотной кислоты ($\rho = 1.25$) для получения 16 % кислоты?

9-16. Вычислите массовую долю растворенного вещества в растворе, полученном при сливании 100 мл 10 % ($\rho = 1.05$) и 150 мл 20 % ($\rho = 1.12$) растворов азотной кислоты.

9-17. Определите молярную концентрацию серной кислоты, полученной смешением 30 мл 94 % ($\rho = 1.83$) раствора H_2SO_4 , 70 г раствора с мольной долей H_2SO_4 5 % ($\rho = 1.03$) и 110 мл 2 М раствора H_2SO_4 .

9-18. Какой объём 5 % раствора NaOH ($\rho = 1.05$) надо добавить к 100 мл 20 % раствора NaOH ($\rho = 1.22$), чтобы получить 15 % раствор?

9-19. Определите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, моляльность, а также мольную долю растворенного вещества для следующих растворов:

1) 70 % серной кислоты ($\rho = 1.62$)

2) 40 % едкого натра ($\rho = 1.44$)

3) 20 % фосфорной кислоты ($\rho = 1.11$)

9-20. Какой объём 92 % серной кислоты ($\rho = 1.83$) следует взять для приготовления 3.0 л 0.5 н раствора?

9-21. Определите массовую долю растворенного вещества в:

1) 4.94 н растворе серной кислоты ($\rho = 1.15$)

2) 0.90 М растворе азотной кислоты ($\rho = 1.03$).

9-22. Какой объём 0.20 М раствора хлорида бария вступит в реакцию с 20 мл 0.30 М раствора сульфата алюминия?

9-23. Какую массу кристаллогидрата $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ необходимо растворить в 50 мл раствора NH_4Cl с массовой долей соли 2.5 % ($\rho = 1.01$), чтобы молярная концентрация ионов аммония удвоилась?

9-24. В воде растворили 29 г нитрата аммония, 54 г сульфата калия, 58 г нитрата натрия. При этом получили 800 г раствора. Этот же раствор приготовили растворением сульфата аммония, нитрата калия и сульфата натрия. Какие массы солей потребовались для приготовления 800 г раствора во втором случае?

9-25. Какой минимальный объём 0.15 М раствора фосфорной кислоты потребуется для осаждения свинца из 20 мл 0.05 М раствора его нитрата?

9-26. При титровании 0.2275 г химически чистого Na_2CO_3 затрачено 22.36 мл раствора соляной кислоты. Какова молярная концентрация эквивалента кислоты?

9-27. На полную нейтрализацию 0.943 г фосфористой кислоты израсходовано 10 мл 2.30 н раствора щелочи. Определите основность кислоты. Почему не указана природа щелочи?

9-28. Слиты равные массы растворов едкого натра и серной кислоты с массовой долей каждого из растворенных веществ 10 %. Какое вещество взято в избытке?

9-29. Для нейтрализации 0.10 М раствора HCl к нему добавлен 0.10 М раствор NaOH . Определите молярную концентрацию полученного раствора NaCl .

9-30. Для нейтрализации 0.010 М раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ к нему добавлен 0.010 н раствор HBr . Определите молярную концентрацию полученного раствора бромида кальция.

9-31. Слиты растворы 400 мл 0.5 М KOH и 100 мл 2 М H_2SO_4 . Определите молярные концентрации продуктов реакции.

9-32. Имеются растворы NH_3 и HBr с одинаковой массовой долей растворенного вещества. В каком растворе мольная доля воды больше?

9-33. Имеются растворы HCl и KOH с одинаковой молярной концентрацией. В каком из растворов массовая доля растворенного вещества больше?

9-34*. Водка представляет собой 40 % (по объёму) раствор этилового спирта в воде. Рассчитайте молярную концентрацию, моляльность, массовую и мольную долю спирта в водке. Какие объёмы абсолютного (100 %) спирта и воды нужно взять для приготовления 1 литра водки? Как правильно приготовить водку? Примечание. При 20 °C плотность водки равна 0.9500; плотность C₂H₅OH 0.7893. Учтите, что при смешении спирта и воды происходит контракция (уменьшение объёма системы).

Ответы. **9-6(1).** 1 моль/л. **9-7.** 0.3 н. **9-8.** K⁺: 0.1 М; 0.1 н; SO₄²⁻: 0.05 М; 0.1 н. **9-11.** 0.37 C₂H₅OH и 0.63 H₂O. Растворитель – вода. **9-13.** 8.7 %. **9-14.** 9.7 л. **9-15.** 937.5 мл. **9-16.** 16.2 %. **9-17.** 4.4 М. **9-18.** 58 мл. **9-19(1).** 11.6 М; 23.2 н; 23.8 моль/кг H₂O; 0.3. **9-20.** 43,7 мл. **9-21.** 1) 21 %. **9-22.** 90 мл. **9-23.** 4.6 г. **9-24.** 23.91 г (NH₄)₂SO₄; 94.62 г KNO₃; 22.47 г Na₂SO₄. **9-25.** 4.4 мл. **9-26.** 0.2 н. **9-29.** 0.05 М. **9-30.** 0.0033 М. **9-31.** 0.4 М KHSO₄. **9-34*.** 6.86 М; 10.82 моль/кг; 0.332 или 33.2 %; 0.163. 400.0 мл абсолютного спирта и 634.4 мл воды.

10. Растворы сильных электролитов.

Произведение растворимости.

Приступая к изучению данной темы, Вы должны уметь дать определения следующих основных понятий: *электролит; электролитическая диссоциация; сильный электролит; диссоциация солей; произведение растворимости; донная фаза; активность иона в растворе; кажущаяся степень диссоциации; ионное произведение электролита; ионное уравнение реакции; молекулярное уравнение реакции.*

Вопросы

10-1. Какие вещества относятся к сильным электролитам?

10-2. Можно ли экспериментально определить энтальпию растворения вещества? Суммарную энергию гидратации ионов растворяемого сильного электролита? Отдельных ионов, на которые диссоциирует электролит?

10-3. Напишите в общем виде равновесие, константа которого называется «произведение растворимости» (K_s).

10-4. Можно ли утверждать, что K_s является характеристикой малорастворимых солей? Можно ли использовать понятие K_s при рассмотрении кислот и оснований?

10-5. В каких случаях K_s может быть выражено через концентрации ионов, а в каких нужно использовать их активности?

Задачи

10-6. Смешаны попарно растворы Na₃PO₄, CuSO₄, ZnCl₂ и K₂S (всего 6 комбинаций). Укажите, в каких случаях произойдут химические реакции, приведите соответствующие ионные уравнения.

- 10-7.** Смешивают попарно растворы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Na_2S , NiSO_4 и KI (всего 6 комбинаций). В каких случаях произойдут химические реакции? Составьте для них молекулярные и ионные уравнения.
- 10-8.** Напишите выражения для K_s следующих веществ: AgCl , AgN_3 , BaSO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Ag_2S , Bi_2S_3 , $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Считая молярную концентрацию соли равной x , выразите через x K_s каждого вещества.
- 10-9.** Вычислите $K_s(\text{CaCO}_3)$, если при 20°C в 100 мл насыщенного раствора содержится $6.5 \cdot 10^{-3}$ г этой соли.
- 10-10.** Вычислите молярную концентрацию насыщенного раствора сульфата свинца (II), для которого $K_s = 1.6 \cdot 10^{-8}$.
- 10-11.** Произведения растворимости хлорида, хромата и ортофосфата серебра при 20°C соответственно равны $1.8 \cdot 10^{-10}$, $1.0 \cdot 10^{-12}$ и $1.3 \cdot 10^{-20}$. Вычислите концентрацию ионов серебра в насыщенных растворах этих солей. В каком из растворов концентрация выше?
- 10-12.** Определите произведение растворимости BaC_2O_4 при 291 К, если известно, что в литре его раствора, насыщенного при этой температуре, содержится $4.0 \cdot 10^{-4}$ моль $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$?
- 10-13.** Чему равно $K_s(\text{PbI}_2)$ при 298 К, если в 1.00 л его насыщенного раствора при этой температуре содержится 0.254 г иодид-ионов?
- 10-14.** Выпадет ли осадок CaCO_3 после сливания равных объёмов 0.001 н растворов нитрата кальция и карбоната натрия при 298 К?
- 10-15.** При 298 К $K_s(\text{BaSO}_4) = 1.1 \cdot 10^{-10}$, $K_s(\text{CaSO}_4) = 6.1 \cdot 10^{-5}$. Сульфат какого металла начнет осаждаться первым при добавлении сульфата натрия к раствору, в 2 л которого содержится 0.00010 моль хлорида бария и 2.0 эквивалента нитрата кальция?
- 10-16.** Раствор содержит нитраты бария, кальция и свинца (II). Чему равна минимальная концентрация каждой из этих солей, если при внесении в 1.0 л такого раствора 1.0 мл 0.20 н раствора серной кислоты началось выделение в осадок всех трех сульфатов одновременно?
- 10-17.** В растворе содержатся хлориды кальция, стронция и бария в равных молярных концентрациях. Какой их ионов металлов первым начнет переходить в осадок при добавлении к раствору серной кислоты?
- 10-18.** Выпадет ли осадок CaCO_3 , если смешать равные объёмы 0.0001 М растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 ?
- 10-19.** Произведение растворимости $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равно $2 \cdot 10^{-7}$. Выпадет ли осадок при смешении равных объёмов 0.01 н растворов AgNO_3 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?
- 10-20.** $K_s(\text{PbI}_2) = 8.7 \cdot 10^{-9}$. Выпадает ли осадок, если смешать равные объёмы растворов, содержащих 3 г/л $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 1 г/л KI ?
- 10-21.** Изменится ли растворимость AgCl , если к его насыщенному раствору, находящемуся в равновесии с донной фазой, добавить нитрат натрия?
- 10-22.** Осадок K_2SiF_6 (2.00 г) промыли 250 мл воды. Какая масса соли осталась на фильтре? $K_s(\text{K}_2\text{SiF}_6) = 8.00 \cdot 10^{-5}$.
- 10-23.** В природе встречаются минералы кальцит (CaCO_3) и галенит (PbS). Каким объёмом воды переносятся 1.00 г кальцита и 1.00 г галенита при 25°C ?

10-24. Растворимость некоторых сульфидов так мала, что в применении к их растворам понятие концентрации является абсурдным. Например, K_s сульфидов меди (II), ртути (II) и платины (II) соответственно равны $6 \cdot 10^{-36}$, $4 \cdot 10^{-52}$ и $8 \cdot 10^{-73}$. Оцените, в каком объеме воды содержится один ион соответствующего металла в насыщенном растворе его сульфида.

Ответы. **10-9.** $4.2 \cdot 10^{-7}$. **10-10.** $1.3 \cdot 10^{-4}$ М. **10-11.** $1.3 \cdot 10^{-5}$ М; $1.3 \cdot 10^{-4}$ М; $1.41 \cdot 10^{-5}$ М. **10-14.** да. **10-16.** $1.1 \cdot 10^{-6}$ М; 0.34 М; $1.6 \cdot 10^{-4}$ М. **10-17.** 1.3 г. **10-22.** 0.51 г. **10-23.** 182 л; $3.73 \cdot 10^{11}$ л. **10-24.** $7 \cdot 10^{-7}$ л; 83 л; $2 \cdot 10^{12}$ л.

11. Растворы слабых электролитов. Водородный показатель.

Приступая к изучению данной темы, Вы должны уметь дать определения следующих основных понятий: *слабый электролит; степень диссоциации; константа диссоциации; ступенчатая диссоциация электролита; константа диссоциации воды и ионное произведение воды; водородный показатель; реакция нейтрализации; кислота, основание (по Аррениусу, Бренстеду-Лоури, Льюису); сопряжённые кислоты и основания.*

Вопросы

11-1. Объясните, в чем принципиальная разница между близкими по форме выражениями: K_s и K_w .

11-2. Какие факторы влияют на степень диссоциации воды? На константу диссоциации воды? На ионное произведение воды?

11-3. Может ли рН быть отрицательной величиной?

11-4. Сформулируйте закон разбавления Оствальда и выведите строгую и приближенную формулы, связывающие константу и степень диссоциации электролита.

11-5. Объясните, почему подавляющее большинство солей относится к сильным электролитам. Что означает понятие «кажущаяся степень диссоциации сильного электролита»?

11-6. Имеется кислота вида H_2A . Как должны соотноситься константы диссоциации такой кислоты по первой и второй ступени? Могут ли они быть равны?

Задачи

Если это не оговорено условиями задачи, необходимые при расчетах константы диссоциации слабых электролитов следует взять из справочника.

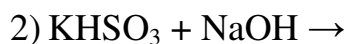
11-7. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, происходящих в растворах между:

1) гидрокарбонатом калия и едким кали;

2) гидроксидом железа (III) и азотной кислотой.

11-8. Закончите уравнения следующих реакций:

1) $CuCl_2 + NaOH \rightarrow$



Напишите соответствующие ионные уравнения.

11-9. Приведите ионные уравнения реакций растворения сульфида цинка ZnS и гидроксида цинка Zn(OH)_2 в соляной кислоте.

11-10. Приведите ионные уравнения реакций, происходящих при смешении раствора гидроксида бария Ba(OH)_2 с раствором хлорного железа FeCl_3 ; с раствором сернокислого магния MgSO_4 .

11-11. Чему равен pH 0.0005 М раствора серной кислоты? Как изменится pH этого раствора при разбавлении его в 100 раз, а затем еще в 1000 раз?

11-12. Чему равен pH 0.0001 М раствора гидроксида натрия?

11-13. pH раствора Ba(OH)_2 равен 12. Какова молярная концентрация основания в этом растворе?

11-14. Определите pH раствора, полученного при смешении 15 мл 0.1 М раствора NaOH и 5 мл 0.05 М раствора HCl .

11-15. Определите pH раствора, полученного при смешении 10 мл 0.02 н раствора H_2SO_4 и 2 мл 0.001 М раствора KOH .

11-16. Для слабых электролитов приближенная формула закона разбавления позволяет получить достаточно точные значения констант диссоциации. Рассчитайте, как велика может быть степень диссоциации электролита, чтобы значения константы его диссоциации в 0.1 М растворе, найденные по строгой и приближенной формулам, отличались не более чем на 10 %.

11-17. Определите степень диссоциации бромноватистой кислоты в 0.2 н растворе.

11-18. В 0.1 М растворе степень диссоциации уксусной кислоты равна 1.32 %, а кажущаяся степень диссоциации соляной кислоты равна 92 %. При какой концентрации раствора степень диссоциации уксусной кислоты достигнет 92 %?

11-19. Вычислите константу диссоциации селеноводородной кислоты по первой ступени, если степень ее диссоциации по первой ступени в 0.3 М растворе равна 0.0238.

11-20. Сколько воды надо прибавить к 300 мл 0.2 М раствора слабой (циановодородной) кислоты, чтобы степень диссоциации кислоты удвоилась? Объемным эффектом смешения пренебречь.

11-21. Как изменится степень диссоциации азотистой кислоты, если к 400 мл 0.08 М ее раствора добавить 200 мл воды? Объемным эффектом смешения пренебречь.

11-22. Раствор синильной кислоты имеет $\text{pH} = 6$. Какова молярная концентрация кислоты в этом растворе?

11-23. Раствор хлорноватистой кислоты имеет $\text{pH} = 4$. Какова молярная концентрация эквивалента этого раствора?

11-24. Определите pH раствора уксусной кислоты, если степень диссоциации ее в этом растворе составляет 2 %.

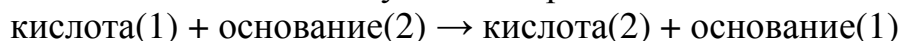
11-25*. Вычислите pH 10^{-8} М раствора бромоводородной кислоты.

11-26. Рассчитайте концентрацию ионов CH_3COO^- в растворе, литр которого содержит 1 моль уксусной кислоты и 0.1 моль соляной, считая диссоциацию последней полной.

11-27. Рассчитайте концентрацию цианид ионов в растворе полученном при взаимодействии 40 мл 0.2 М раствора KCN и 200 мл 0.1 М раствора HCl, считая диссоциацию HCl полной. Объемным эффектом смешения пренебречь.

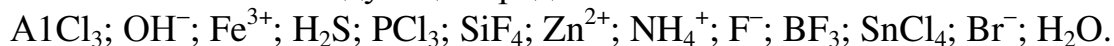
11-28. Имеются разбавленные растворы уксусной, йодноватой, азотистой и хлорноватистой кислот с одинаковой концентрацией. Константы диссоциации кислот равны $1.7 \cdot 10^{-5}$; $2 \cdot 10^{-1}$; $7 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 10^{-8}$, соответственно. Какой из растворов имеет максимальную электропроводность?

11-29. В теории Бренстеда-Лоури кислотно-основная реакция в общем виде может быть записана следующим образом:



Выразите константу этого равновесия через константы диссоциации двух кислотно-основных пар: K_{a1} и K_{a2} . Определите, при каком соотношении K_{a1} и K_{a2} исходные вещества прореагируют менее чем на 1 %.

11-30. Выпишите из следующего ряда кислоты Льюиса и основания Льюиса:



Ответы. **11-16.** 10 %. **11-17.** $1.02 \cdot 10^{-4}$. **11-18.** $1.7 \cdot 10^{-6}$. **11-19.** $1.74 \cdot 10^{-4}$. **11-20.** 900 мл. **11-21.** увеличится в 1.2 раза. **11-25.** 6.98. **11-26.** $1.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л. **11-27.** $3.27 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

12. Гидролиз

Приступая к изучению данной темы, Вы должны уметь дать определения следующих основных понятий: *реакция гидролиза; степень гидролиза; ступенчатый гидролиз; константа гидролиза; подавление гидролиза, взаимное усиление гидролиза.*

Вопросы

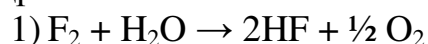
12-1. В чем различие между гидратацией иона и гидролизом иона? Какие факторы влияют на степень гидролиза?

12-2. Объясните, почему при ступенчатом гидролизе одного из ионов (или катиона или аниона) растворенной соли гидролиз в основном ограничивается первой стадией, тогда как при гидролизе обоих ионов (и катиона и аниона) он, как правило, доходит практически до конца.

12-3. Имеется раствор соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой. Покажите, что зная концентрацию соли и pH раствора, можно вычислить степень гидролиза.

12-4. Какие возможные механизмы гидролиза Вам известны? Какой из них представляется Вам более правильным?

12-5. Какие из перечисленных ниже реакций следует отнести к реакциям гидролиза:



- 3) $\text{KClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{KOH}$
- 4) $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$
- 5) $\text{PBr}_5 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HBr}$
- 6) $\text{PI}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HI}$

Обратимы ли реакции 4 и 5?

12-6. Какие из перечисленных ниже электролитов заметно гидролизуются в водных растворах:

- 1) K_2S , KOH , KHSO_4 , NaCN , NH_4NO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$;
- 2) AlCl_3 , H_2SO_4 , Na_2HPO_4 , RbNO_3 , Cs_2CO_3 , CaCl_2 , MgI_2 ;
- 3) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SrOHCl , $\text{BaOHCH}_3\text{COO}$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, H_3PO_4 .

12-7. Какую среду (нейтральную, кислую, щелочную) создают при растворении в воде следующие вещества:

- 1) KBr , NH_4Cl , KCN , NO_2 , NH_3 , $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$;
- 2) CaS , K_2CO_3 , NO_2 , N_2O , Na_2SO_3 , KHSO_4 , AgNO_3 .

Задачи

12-8. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций взаимодействия, протекающих в растворах:

- 1) между сернистым натрием и хлористым алюминием;
- 2) между хлористым аммонием и гидроксидом кальция;
- 3) между углекислым газом и метасиликатом натрия;
- 4) между гидросульфитом натрия и едким натром

Объясните сущность протекающих реакций.

12-9. Составьте в ионной и молекулярной форме уравнения всех стадий гидролиза следующих веществ:

- 1) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Rb_2CO_3 , Al_2S_3 ;
- 2) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Na_3PO_4 , K_2HAsO_4 , K_2SO_3 .

Главную стадию каждой реакции представьте в молекулярной форме.

12-10. Запишите выражения для констант гидролиза (по первой стадии) следующих солей: KNO_2 , KHCO_3 , NH_4Cl , AlCl_3 , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, AgNO_3 , Na_2HPO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, CuSO_4 . Покажите связь констант гидролиза с константами диссоциации слабых электролитов, принимающих участие в соответствующих реакциях гидролиза.

12-11. Определите степень гидролиза солей и pH для следующих растворов:

- | | | |
|--------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| 1) 1 М KCN | 2) 0.1 н $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ | 3) 3 н Na_3PO_4 |
| 4) 2 М NH_4Cl | 5) 0.03 М KN_3 | 6) 1 н CaS |
| 7) 2 М K_2SO_3 | 8) 0.1 н Rb_2CO_3 . | |

Необходимые для расчета константы равновесий возьмите из справочных таблиц. Учитывайте только первую стадию гидролиза.

12-12. Какова концентрация ионов S^{2-} в 0.1 М растворе Na_2S ?

12-13. В какую сторону и почему смещает равновесие гидролиза добавление в раствор ZnCl_2 следующих веществ: NaOH , HCl , Na_2CO_3 , NH_4Cl , Zn ?

12-14. Используя справочные данные, определите, водный раствор какой соли в каждом наборе будет иметь большее значение pH при одинаковых температуре и молярной концентрации:

1) KBrO, KClO, KCl

2) AlCl₃, FeCl₃, GaCl₃

3) NH₄NO₂, NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄

4) CsNO₂, CsCN, Cs₂CO₃

5) Cu(NO₃)₂, Fe(NO₃)₂, Ba(NO₃)₂

6) Na₂HPO₄, Na₃PO₄, NaH₂PO₄

7) Rb₂S, Rb₂SO₃, Rb₂CO₃

12-15. Что происходит при растворении соды в холодной воде и почему при нагревании этого раствора выделяются пузырьки газа? Ответ проиллюстрируйте уравнениями реакций.

12-16. Почему при сливании эквивалентных количеств K₂CO₃ и Al₂(SO₄)₃ выпадает белый осадок и выделяется газ?

12-17. Несмотря на высокую восстановительную активность, металлический магний в воде практически не растворяется вследствие образования на его поверхности защитной пленки плохо растворимого гидроксида. Однако если в воду внести хлористый аммоний, то магний растворяется. Чем объяснить это явление? Напишите уравнения реакций.

12-18. Почему марганец, не будучи способным растворяться в воде, вытесняет водород из раствора (NH₄)₂SO₄? Напишите уравнения соответствующих реакций.

12-19. Оцените (устно) степень гидролиза солей в следующих растворах.

1) 0.01 М CH₃COONa, pH = 8;

2) 0.3 н KCN, pH = 10;

3) 0.001 М KNO₂, pH = 8;

4) 0.01 н NH₄Cl, pH = 6.

12-20*. Приготовлены водные растворы карбоната, сульфита и нитрита натрия при 25 °С. Оказалось, что для всех растворов pH = 9. Не проводя расчета, расположите соли в порядке уменьшения их молярной концентрации.

12-21*. В некотором технологическом процессе используется 2 н раствор Zn(NO₃)₂, при этом для успешного его осуществления концентрация гидролизovaných ионов цинка не должна превышать 10⁻⁴ моль/л. Определите, какое минимальное количество HNO₃ надо добавить на 1 литр этого раствора, чтобы выполнялось требуемое условие.

Ответы. **12-11.** 1) $4.5 \cdot 10^{-3}$ (0.45 %); 11.7. **12-14.** 1) KBrO. **12-20.** NaNO₂, Na₂SO₃, Na₂CO₃. **12-21.** 0.067 моль.

13. Буферные растворы. Комплексообразование.

Конкурирующие реакции в растворах.

Приступая к изучению данной темы, Вы должны уметь дать определения следующих основных понятий: *буферный раствор; буферная ёмкость; комплексный ион; комплексное соединение; ступенчатое комплексообразование; внутренняя и внешняя координационная сфера комплекса; координационное число; общая и последовательные константы нестойкости и константы устойчивости комплекса.*

Вопросы

13-1. Опишите механизм действия буферных растворов.

13-2. Как соотносятся между собой общая и последовательные константы устойчивости комплекса? Может ли общая константа устойчивости быть равна одной из последовательных констант устойчивости?

Задачи

13-3. Вычислите концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов в растворе, полученном смешением 15 мл 0.10 М HCOOH и 12 мл 0.20 М HCOONa . $K_a(\text{HCOOH}) = 1.8 \cdot 10^{-4}$.

13-4. Какую массу CH_3COOH нужно добавить к 500 мл 1.00 н раствора CH_3COONa , чтобы раствор стал нейтральным?

13-5. Вычислите концентрацию гидроксид-ионов в растворе, содержащем 0.10 М NH_3 и 1.0 М NH_4Cl . $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

13-6. Какую массу формиата калия необходимо добавить к 100 мл 0.40 н раствора муравьиной кислоты, чтобы pH раствора стал 3.0?

13-7. К 100 мл 0.0375 М раствора CH_3COOH добавили 0.102 г ацетата калия. Определите pH полученного раствора.

13-8. Рассчитайте pH растворов, полученных смешением:

- 1) 10 мл 1.0 М CH_3COOH и 90 мл 0.050 М NaOH ;
- 2) 20 мл 0.10 М NaOH и 60 мл 0.20 М HNO_3 ;
- 3) 150 мл 1.0 М HCN и 50 мл 0.010 н KOH ;
- 4) 30 мл 0.10 н Na_2CO_3 и 15 мл 0.10 н NaHCO_3 ;
- 5) 50.0 мл 0.100 М KH_2PO_4 и 25.0 мл 0.200 М K_2HPO_4 ;
- 6) * 100 мл 0.90 н H_3PO_4 и 200 мл 0.4 М KOH .

13-9. В каком массовом соотношении следует взять дигидрофосфат калия и гидрофосфат натрия, чтобы pH буферного раствора был равен 6.0?

13-10. Определите pH раствора, полученного смешением равных объёмов 0.050 М раствора аммиака и 0.020 М раствора хлорида аммония. Как изменится pH, если к 1.0 л полученного раствора прибавить 10 мл 0.020 М NaOH или HCl ?

13-11. Как изменится pH буферного раствора, приготовленного смешением равных объёмов 0.10 М CH_3COOH и 0.10 М CH_3COONa , если к 1.0 л такого раствора прибавить 10 мл 0.010 М KOH или HCl ?

13-12*. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода, если к 1.0 л 0.2 М раствора CH_3COOH прибавить 0.10 моль ацетата натрия, кажущаяся

степень диссоциации которого в полученном растворе составляет 80 %? Объёмным эффектом растворения пренебречь.

13-13*. Определите буферную ёмкость (по кислоте и по щелочи) раствора, в 1 литре которого содержится 0.150 моль муравьиной кислоты и 0.100 моль формиата натрия.

13-14. Какой должна быть концентрация HCl в 0.1 н растворе ZnSO₄, чтобы предотвратить образование осадка α-ZnS при насыщении раствора сероводородом? Концентрацию сероводорода в его насыщенном растворе здесь и далее считать равной 0.1 моль/л.

13-15. Какая масса CdS выпадет в осадок из двух литров 0.1 н раствора Cd(NO₃)₂, pH которого равен 0, если насыщать этот раствор сероводородом? Какой будет остаточная концентрация ионов Cd²⁺ в растворе?

13-16. Определите минимальную концентрацию H₂SO₄, при которой в условиях насыщения сероводородом в 1 л раствора растворилось бы 0.2 эквивалента MnS?

13-17. Рассчитайте минимальное количество соды, которое нужно растворить в 1 л насыщенного раствора сульфата бария, чтобы 2.33 г осадка, находящегося в равновесии с этим раствором, превратилось бы в карбонат?

13-18.* Какую массу сульфата натрия надо добавить к 1 л насыщенного раствора PbCl₂, имеющего донную фазу, для того, чтобы после установления равновесия концентрация хлорид-ионов возросла в 5 раз? Объёмным эффектом растворения пренебречь.

13-19*. К 1 л насыщенного раствора сульфата серебра, находящегося в равновесии с донной фазой, добавили 14.3 г хлорида натрия. Определите, как изменится концентрация ионов SO₄²⁻ в полученном растворе после установления равновесия?

13-20. В какую сторону сместится равновесие:



если к раствору прибавить:

1) CH₃COONa

2) NaNO₃.

13-21. Можно ли из 0.1 М раствора K₂[Cd(CN)₄] полностью осадить^a кадмий в виде гидроксида кадмия или сульфида кадмия? (^aОстаточная суммарная концентрация ионов кадмия и тетрацианокадмат-анионов не должна превышать 10⁻⁶ М.)

13-22. При какой концентрации хлорид-ионов начнет выпадать осадок AgCl из 0.1 М раствора [Ag(NH₃)₂]NO₃, содержащего также 1 моль/л NH₃?

Ответы. **13-3.** [H⁺]=1.1·10⁻⁴ М; [OH⁻]=8.9·10⁻¹¹ М. **13-4.** 0.168 г. **13-8. 1)** 4.7; **5)** 7.2; **6)*** 12.6. **13-9.** 15.4:1. **13-11.** практически не изменится. **13-12*.** в 42 раза. **13-13*.** 0.117 моль по щелочи и 0.0844 моль по кислоте. **13-17.** 14.8 г. **13-18*.** 8.98 г. **13-19*.** Увеличится в 4.5 раза.

14. Окислительно-восстановительные реакции

Приступая к изучению данной темы, Вы должны уметь дать определения следующих основных понятий: *реакция обмена; окислительно-восстановительная реакция; степень окисления; окислитель; восстановитель; полуреакция восстановления; диспропорционирование; конпропорционирование; внутримолекулярное окисление-восстановление; эквивалент вещества в окислительно-восстановительной реакции (электрохимический эквивалент вещества); окислительная ёмкость вещества; восстановительная ёмкость вещества.*

Вопросы

14-1. Назовите основные типы окислительно-восстановительных реакций.

14-2. Приведите несколько примеров веществ и реакций с их участием при условии, что вещество обладает:

- 1) только восстановительными свойствами;
- 2) только окислительными свойствами;
- 3) как теми, так и другими в зависимости от партнера.

14-3. Можно ли написать правильно уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в растворе, если:

- 1) в левой части уравнения (исходные вещества) участвует только одно вещество;
- 2) в правой части уравнения (продукты реакции) получается только одно вещество.

14-4. Докажите, что любая кислота, независимо от того, какими элементами она образована, в принципе может быть как окислителем, так и восстановителем.

Задачи

14-5. Закончите и уравняйте следующие реакции, укажите окислитель и восстановитель:

- 1) $\text{PbS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{NO}_2 \dots$
- 2) $\text{K}_2\text{S} + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 \dots$
- 3) $\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 \dots$
- 4) $\text{SnCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + \text{CrCl}_3 \dots$
- 5) $\text{Al} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \dots$
- 6) $\text{NaBr} + \text{CaOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{CaCl}_2 \dots$
- 7) $\text{HNO}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBr} + \text{HNO}_3$

14-6. Закончите и уравняйте следующие реакции, укажите окислитель и восстановитель:

- 1) $\text{AgNO}_3 + \text{AsH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag} + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{HNO}_3$
- 2) $\text{SO}_2 + \text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Se} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- 3) $\text{MnSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} \dots$
- 4) $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \dots$
- 5) $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \dots$
- 6) $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \dots$
- 7) $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \dots$

14-7. Уравняйте приведенные ниже окислительно-восстановительные реакции. Укажите, к какому типу они относятся, определите окислитель и восстановитель:

- 1) $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{KIO}_3 \rightarrow \text{KI} + \text{O}_2$
- 4) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}$
- 5) $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$
- 6) $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2$
- 7) $\text{NO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 8) $\text{PCl}_5 \rightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$
- 9) $\text{HBrO}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 10) $\text{Se} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

14-8. Вычислите электрохимические эквиваленты следующих веществ:

- 1) бихромата калия в реакции 14-5, 4);
- 2) сульфата марганца в реакции 14-6, 3);
- 3) сульфида меди в реакции 14-6, 6).

14-9. Какой объём 0.2 н раствора иода можно восстановить прибавлением $\frac{1}{8}$ моль H_2S ?

Ответы. 14-8. 1) $\frac{1}{6}$.

15. Восстановительные потенциалы

Приступая к изучению данной темы, Вы должны уметь дать определения следующих основных понятий: *восстановительный потенциал; стандартный восстановительный потенциал; стандартная кислая среда; стандартная щелочная среда; окислительно-восстановительная реакция в стандартных условиях; диаграмма Латимера.*

Вопросы

15-1. Что представляет собой водородный электрод? Как он устроен?

15-2. Какова связь между разностью потенциалов и изменением свободной энергии Гиббса реакции?

15-3. Нужно ли для расчета ΔE° реакции учитывать стехиометрические коэффициенты?

15-4. От каких факторов зависит значение восстановительного потенциала? Сформулируйте в общем виде утверждение, для каких полуреакций восстановительный потенциал не зависит от pH и для каких зависит.

15-5. Сформулируйте в общем виде правила запрета.

15-6. Что такое перенапряжение выделения газа? Каким образом перенапряжение влияет на устойчивость соединений в растворе?

Задачи

При решении всех заданий температуру принимайте равной 25 °С.

15-7. Даны стандартные восстановительные потенциалы двух систем:



Напишите реакции, которые будут термодинамически разрешены в системе $A + B + C + D$, если:

1) $E^\circ_1 < E^\circ_2$

2) $E^\circ_1 > E^\circ_2$

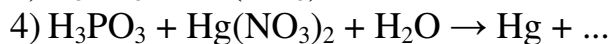
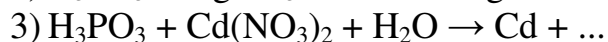
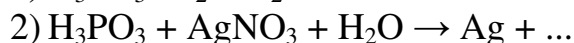
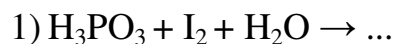
Докажите, что реакция $A + B \rightarrow C + D$ и обратная ей невозможны при любых значениях E°_1 и E°_2 .

15-8. В какую сторону пойдет процесс $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$

1) в стандартном кислом растворе;

2) в стандартном щелочном растворе.

15-9. Можно ли осуществить следующие процессы окисления фосфористой кислоты:



15-10. Какая кислота выполняет в реакции $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3 \rightarrow$ функцию окислителя, а какая – восстановителя?

15-11. Можно ли восстановить сульфат железа(III) в сульфат железа(II):

1) раствором сернистого газа в воде?

2) железными опилками?

15-12. Можно ли приготовить раствор, содержащий одновременно H_2SeO_3 и HI ?

15-13. Устойчивы ли растворы селенида и сульфида натрия при продувании через них воздуха? Если нет, то приведите уравнения протекающих реакций.

15-14. Раствор какого вещества является более сильным окислителем: HClO или NaClO ?

15-15. Можно ли получить соответствующий галогенид меди(I) при взаимодействии:



Если да, то в каких условиях следует проводить реакцию?

15-16. Устойчив ли в водном растворе ион Fe^{2+} ?

15-17. Можно ли приготовить стандартный кислый раствор

1) бромиды церия (IV)

2) иодида олова (II)?

3) фторида висмута (V)?

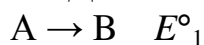
15-18. Что произойдет с феррат-ионом FeO_4^{2-} в водном растворе в кислой и щелочной среде?

15-19. Растворяется ли висмут в 1 н растворе сильной кислоты?

15-20. Металлический хром внесли в стандартный кислый раствор соли трехвалентного железа. Какие превращения должны при этом произойти?

15-21. Какие превращения претерпевает CrCl_2 в солянокислом растворе с $\text{pH} = 0$?

15-22. Даны стандартные потенциалы двух систем:



Как они должны соотноситься между собой, чтобы диспропорционирование вещества В:

1) было бы термодинамически разрешено;

2) было бы невозможно с позиций термодинамики.

15-23. Какие из приведенных состояний окисления будут обладать склонностью к диспропорционированию:

1)	MnO_4^-	E° 0.6	\rightarrow	MnO_4^{2-}	E° 2.3	\rightarrow	MnO_2	E° 0.3	\rightarrow	Mn^{3+}	E° 1.6	\rightarrow	Mn^{2+}	E° -1.2	\rightarrow	Mn
2)	TcO_4^-	E° 0.7	\rightarrow	TcO_3	E° 0.8	\rightarrow	TcO_2	E° 0.09	\rightarrow	Tc^{2+}	E° 0.4	\rightarrow	Tc			
3)	ReO_4^-	E° 0.7	\rightarrow	ReO_3	E° 0.4	\rightarrow	ReO_2	E° 0.2	\rightarrow	Re^{3+}	E° 0.3	\rightarrow	Re			

15-24. Пользуясь таблицей потенциалов, выберите несколько веществ, которые должны разлагать воду с выделением кислорода, и напишите соответствующие реакции:

1) для случая стандартного кислого раствора;

2) для случая стандартного щелочного раствора.

15-25. Пользуясь таблицей потенциалов, выберите несколько сложных веществ, которые должны выделять водород из стандартного кислого раствора.

15-26. Рассчитайте значение потенциала полуреакции:

1) $\text{NO}_3^-/\text{NH}_3$ при $\text{pH} = 7$

2) $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$ при $\text{pH} = 7$

3) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ при $\text{pH} = 3$

4) Mn^{2+}/Mn при $\text{pH} = 12$

5) Zn^{2+}/Zn при $\text{pH} = 13$

6) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ при $\text{pH} = 12$.

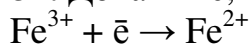
15-37. Рассчитайте восстановительный потенциал полуреакции $\text{SO}_{2(\text{p-p})}/\text{S}$, если концентрация SO_2 в его насыщенном растворе равна 0.02 М, а $\text{pH} = 0$.

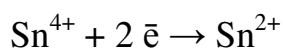
15-28. В какой среде медь является более сильным восстановителем: в растворе серной кислоты или в растворе синильной кислоты?

15-29. В каком растворе Co^{3+} является более сильным окислителем: в стандартном растворе серной или синильной кислоты?

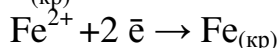
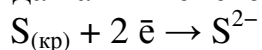
15-30. В каком случае легче восстановить золото из раствора: если оно содержится в форме $[\text{AuBr}_2]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ или Au^+ ? Выберите восстановители и напишите уравнения реакций.

15-31. Докажите, что ΔE системы





практически не меняется при небольшом разбавлении стандартной системы, тогда как ΔE системы



при разбавлении стандартной системы должен меняться.

15-32. Как изменится потенциал системы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ в 2 н растворе соляной кислоты по сравнению со стандартным?

15-33. Рассчитайте, как будет изменяться ΔE реакции $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ в зависимости от pH раствора.

Ответы. 15-10. H_2SeO_3 - окислитель. **15-17.** 3) Нельзя. **15-23.** 1) MnO_4^{2-} , Mn^{3+}
15-26. 1) 0.34 В. **15-29.** В растворе серной кислоты. **15-32.** Увеличится на 0.04 В.

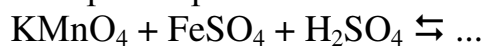
16. Окислительно-восстановительные равновесия в растворах

Приступая к изучению данной темы, Вы должны вспомнить определения следующих основных понятий: *химическое равновесие; константа равновесия; равновесная концентрация вещества; гомогенное и гетерогенное равновесие; смещение химического равновесия.*

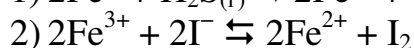
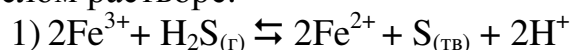
Задачи

При решении всех заданий температуру принимайте равной 25 °С.

16-1. Вычислите константу равновесия следующей реакции в стандартном кислом растворе:



16-2. Сопоставьте константы равновесия следующих систем в стандартном кислом растворе:



16-3. Чему равна константа равновесия реакции $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}$ в стандартном кислом растворе?

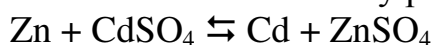
16-4. Вычислите константу равновесия в стандартном кислом растворе при 25 °С для реакции $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}$.

16-5. Вычислите равновесную концентрацию ионов Ag^+ в системе, полученной добавлением избытка тонко измельченного металлического серебра к 0.05 М раствору нитрата железа(III).

16-6. Закончите уравнения реакций, найдите константы равновесия при 25 °С:



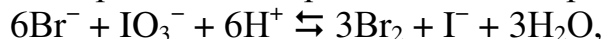
16-7. Вычислите константу равновесия системы



Какова равновесная концентрация ионов Cd^{2+} в этой системе, если при наличии в ней обеих твердых фаз концентрация ионов цинка составляет 1 моль/л?

16-8. Найдите равновесную концентрацию ионов Sn^{2+} в растворе, полученном после добавления избытка металлического олова к 0.1 М раствору ацетата свинца.

16-9. Определите направление, в котором будет протекать реакция:



если исходные концентрации бромид-, иодат-, иодид-ионов и молекулярного брома составляют 0.1, 0.001, 0.1 и 1 моль/л, соответственно, а pH раствора равен 1.

16-10. Для удаления лишней меди при производстве печатных плат в радиотехнике используют реакцию $\text{Cu} + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{FeCl}_2$.

Найдите константу равновесия и оцените порядок концентрации трихлорида железа в равновесной системе, полученной действием 1 М раствора FeCl_3 на избыток меди.

16-11. Стандартные восстановительные потенциалы переходов $\text{HVO}_3 \rightarrow \text{VO}^{2+}$ и $\text{Br}_{2(\text{ж})} \rightarrow 2\text{Br}^-$ соответственно равны $E^\circ(\text{HVO}_3/\text{VO}^{2+}) = 1.100$ В, $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.065$ В. Система, образованная этими веществами, пришла в равновесие из стандартного состояния, причем концентрация бромид ионов все время поддерживается равной 1 моль/л, а pH = 0. Рассчитайте в этих условиях концентрации соединений ванадия.

16-12*. Опишите процессы, протекающие в стандартном кислом растворе при введении в него:

1) по 1 молю ионов Co^{3+} и Co^{2+} ;

2) по 1 молю ионов $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Исходя из $E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})$, рассчитайте, при каком соотношении концентраций ионов $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ значение $E(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})$ станет равным нулю.

Ответы. **16-1.** $2.4 \cdot 10^{62}$ (реакция уравнена на 1 моль KMnO_4). **16-5.** 0.044 М.

