



СИБИРСКИЙ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

SIBERIAN
FEDERAL
UNIVERSITY

Химия

Практикум

Красноярск
СФУ
2011

УДК 546(075)
ББК 24.1я73
Х46

Рецензенты:

Н. П. Безрукова, доктор педагогических наук, кандидат химических наук, профессор КГПУ им. В. П. Астафьева;

В. А. Востриков, кандидат технических наук, начальник отделения АПиП ОАО «Красцветмет»

Х46 Химия [Электронный ресурс]:практикум/ авт. : Н. М. Вострикова, Е. А. Салькова, Г. А. Королева и др.; разработ. : Центр обучающих систем ИнТК СФУ. – Версия 1.0. – Электрон.дан. (2 Мб). – Красноярск : СФУ, 2011. – 1 электрон.опт. диск (CD). – Систем.требования : *IntelPentium* (или аналогичный процессор других производителей) 1 ГГц ; 512 Мб оперативной памяти ; 50 Мб свободного дискового пространства ; привод *CD* ; операционная система *MicrosoftWindows XP / Vista / 7*. – № гос. регистрации 0321103109.
ISBN 978-5-7638-2443-8

Рассматриваются примеры решения задач, выполнения тестовых заданий по основным разделам общей и неорганической химии. Каждая глава практикума содержит краткий теоретический материал, блок тестовых заданий и задач, состоящий из десяти вариантов, позволяющих провести самоконтроль усвоения теоретического материала.

Предназначен для студентов технических специальностей вузов.

Учебное издание

Вострикова Наталья Михайловна, **Салькова** Елена Алексеевна, **Королева** Галина Анатольевна, **Дубова** Ирина Владимировна, **Королев** Геннадий Тимофеевич, **Корытцева** Любовь Николаевна, **Лавор** Ирина Владимировна, **Сурсякова** Виктория Викторовна

© Н. М. Вострикова, Е. А. Салькова,
Г. А. Королева, И. В. Дубова,
Г. Т. Королев, Л. Н. Корытцева,
И. В. Лавор, В. В. Сурсякова, 2011

© Разработка и оформление электронного образовательного ресурса: Центр обучающих систем Информационно-телекоммуникационного комплекса СФУ, 2011

© Сибирский федеральный университет, 2011

ISBN978-5-7638-2443-8

Содержимое ресурса охраняется законом об авторском праве. Несанкционированное копирование и использование данного продукта запрещается. Встречающиеся названия программного обеспечения, изделий, устройств или систем могут являться зарегистрированными товарными знаками тех или иных фирм.

Подписано к использованию 12.08.2011

Объем 2 Мб. Заказ № 5120

Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 82а

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ	6
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ	7
1.1. Понятия и определения.....	7
1.2. Основные законы химии	10
1.3. Тестовые задания по теме: «Основные понятия и законы химии».....	17
2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	25
2.1. Основные положения химической термодинамики	25
2.2. Химическая кинетика	32
2.3. Химическое равновесие.....	36
2.4. Тестовые задания по теме: «Закономерности протекания химических реакций».....	39
3. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	50
3.1. Положения квантово-механической теории строения атома	50
3.2. Химическая связь.....	52
3.3. Тестовые задания по теме «Периодическая система элементов и химическая связь»	59
4. РАСТВОРЫ	66
4.1. Способы выражения концентрации растворов.....	66
4.2. Растворы неэлектролитов	69
4.3. Растворы электролитов.....	71
4.4. Тестовые задания по теме: «Растворы»	77
5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ	84
5.1. Положения электронной теории ОВР	84
5.2. Методы составления ОВР	87
5.3. Эквиваленты окислителей и восстановителей	90



5.4. Направление ОВР	92
5.5. Тестовые задания по теме: «Окислительно-восстановительные процессы»	93
6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ	102
6.1. Гальванический элемент	102
6.2. Коррозия металлов	107
6.3. Электролиз.....	111
6.4. Тестовые задания по теме: «Электрохимические системы»...	116
7. НЕМЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ	125
7.1. Общая характеристика неметаллов.....	125
7.2. Химические свойства неметаллов	129
7.3. Тестовые задания по теме: «Неметаллы и их соединения».....	131
8. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	140
8.1. Основные понятия координационной теории.....	140
8.2. Классификация комплексных соединений	143
8.3. Номенклатура координационных соединений.....	144
8.4. Равновесие в растворах комплексных соединений	145
8.5. Пространственное строение комплексов (метод валентных связей)	145
8.6. Тестовые задания по теме: «Комплексные соединения»	147
9. МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ	155
9.1. Химические свойства металлов.....	155
9.2. Способы получения металлов	161
9.3. Тестовые задания по теме: «Металлы и их соединения»	163
10. ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ И АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВ	172
10.1. Химическая идентификация вещества	172
10.2. Титриметрический анализ	175
10.3. Физико-химические методы анализа.....	180
10.4. Тестовые задания по теме «Химическая идентификация и анализ веществ»	185

ПРИЛОЖЕНИЕ 1	194
Тестовые задания по теме «Классификация и номенклатура неорганических соединений»	199
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	206
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	209
ПРИЛОЖЕНИЕ 4	210
ПРИЛОЖЕНИЕ 5	211
ПРИЛОЖЕНИЕ 6	219
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	221

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый сборник задач и тестовых заданий составлен в соответствии с программой по химии, зарегистрированной ФГУП НТЦ «ИНФОРМРЕГИСТР», согласно утвержденным Госстандартам. Содержание данного учебного пособия ориентировано на студентов технических специальностей высших учебных заведений. В пособии отражены разделы программы, соответствующие как теоретической части курса, так и специальной, содержащей задания по свойствам химических элементов – металлов и неметаллов. В теоретической части рассматривается структура атомов и Периодический закон, с применением элементов термодинамики описаны химические равновесия, уделено внимание расчетам концентраций растворов, электрохимическим процессам. Изложены законы и закономерности, управляющие поведением газообразных веществ, их взаимодействием друг с другом и растворами, а также основы координационной теории.

Особенность данного учебного пособия – краткое изложение теоретических вопросов в виде схем и таблиц и подробное описание способов решения тестовых заданий и типовых задач. В пособии для самостоятельной работы студентов предложено более 700 различных задач и тестовых заданий, разных по уровню и степени сложности, что дает возможность преподавателю выбрать тот минимум, который соответствует программе специальности. Основное назначение кратких пояснений – показать, как положения теоретической химии используются при выполнении практических заданий. Последовательность изложения материала в рассматриваемом пособии отвечает содержанию лекционного курса.

Изучив теорию соответствующего раздела пособия, студенты знакомятся с предлагаемым решением задач и закрепляют материал самостоятельной работой. В пособие включены справочные данные.

С целью актуализации школьных знаний по химии в пособии кратко изложен материал по классификации неорганических соединений и основным законам химии. Тестовые задания этих разделов могут использоваться как входной тест-контроль для студентов.

Тестовые задания состоят из семи пунктов. Обязательным минимумом является выполнение пяти заданий. Шестое и седьмое задание соответствует повышенному уровню сложности.

Разделы, выполненные преподавателями: Вострикова Н. М. (2,6), Салькова Е. А. (7, приложение), Королева Г. А. (8), Дубова И. В.(3,4), Королев Г. Т. (10), Корытцева Л. Н. (9), Лавор И. В.(1,5), Сурсякова В. В. (6).



1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Изучение данной темы позволит студенту

знать:

- основные понятия: химический элемент, химическая формула, атом, относительная атомная масса, молекула, относительная молекулярная масса, молярная масса, количество вещества;
- основные законы: закон сохранения массы веществ, закон постоянства состава, закон кратных отношений, закон эквивалентов;
- газовые законы: закон Бойля-Мариотта, закон Гей-Люссака, закон Клапейрона, закон Клапейрона-Менделеева, закон объемных отношений, закон Авогадро;

уметь:

- применять основные законы понятия и законы химии для решения задач.

1.1. Понятия и определения

Химия – одна из естественных наук о веществах, закономерностях их превращений, сопровождающихся изменением состава и структуры, а также об энергетике и кинетике этих процессов.

Химический элемент (Э) – это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядер.

Химическая формула – это условная запись состава вещества с помощью **химических знаков и индексов**. Химическая формула показывает, атомы каких элементов и в каком соотношении соединены между собой в молекуле (например: молекула карбоната кальция (CaCO_3) состоит из одного атома кальция (Ca), одного атома углерода (C) и трех атомов кислорода (O)).

Молекула – наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами. Молекулы состоят из атомов.

Атом – это сложная электромагнитная система, состоящая из протонов и нейтронов, заключенных в ядре, а также электронов.

Некоторые химические элементы в свободном состоянии могут образовывать несколько простых веществ, различающихся по строению и свойствам, например: С (углерод) – алмаз, графит, лонсдейлит (найден в метеоритах и получен искусственно), карбин (с цепочечным строением молекул), фуллерены (имеют сферические молекулы C_{60} , C_{70} и C_{84}).

Это явление называется **аллотропией**, а различные простые вещества, образованные одним и тем же химическим элементом, **аллотропическими видоизменениями** этого элемента.

Атомная единица массы (а. е. м.) равна $1/12$ массы изотопа $^{12}_6\text{C}$ – основного изотопа природного углерода ($1 \text{ а. е. м.} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$).



Относительная атомная масса (A_r) химического элемента – величина, равная отношению среднего значения масс всех его природных изотопов к $1/12$ массы атома изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$:

$$A_r(X) = \frac{m_{\Sigma}}{m_{^{12}\text{C}} \cdot 1/12}, \quad (1.1)$$

где m_{Σ} – среднее значение масс всех изотопов данного элемента с учетом их процентного содержания в природе; $m_{^{12}\text{C}}$ – масса атома изотопа углерода ^{12}C .

Абсолютная масса атома элемента m_{Σ} равна его относительной атомной массе, умноженной на а. е. м.

Например: $A_r(\text{Mg}) = 24,305$, тогда абсолютная масса магния:

$$m_{\text{Mg}} = 24,305 \cdot 1,66057 \cdot 10^{-24} = 4,036 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

Относительная молекулярная масса M_r – безразмерная величина, показывающая, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше $1/12$ массы атома углерода ^{12}C .

$$M_r(X) = \frac{m_{\text{одной молекулы вещества}}}{m_{^{12}\text{C}} \cdot 1/12}. \quad (1.2)$$

Задача 1. Рассчитайте относительную молекулярную массу оксида бора (B_2O_3):

Решение:

$$M_r(\text{B}_2\text{O}_3) = 2 \cdot A_r(\text{B}) + 3 \cdot A_r(\text{O}) = 2 \cdot 10,810 + 3 \cdot 15,999 = 69,617.$$

Ответ: 69,617.

Абсолютная масса молекулы равна относительной молекулярной массе, умноженной на а. е. м.

Количество вещества – это число структурных элементов (атомов, молекул, ионов и др.) в системе. Единица измерения – **моль**.

Моль (n) – количество вещества, содержащее столько структурных элементов (молекул, атомов, ионов, электронов и др.), сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода – 12 (^{12}C).

Количество частиц в 1 моле любого вещества одно и то же и равно $6,022 \cdot 10^{23}$ (постоянная Авогадро, N_A , с размерностью – моль $^{-1}$).

Масса 1 моля вещества называется его молярной массой (обозначается M , измеряется в г/моль). Она равна отношению массы вещества ($m_{\text{в}}$) к соответствующему количеству молей вещества (n):

$$M = \frac{m_{\text{вещества}}}{n}. \quad (1.3)$$

С помощью вышеприведенной формулы, зная молярную массу вещества M , можно вычислить количество молей вещества (n):

$$n = \frac{m_{\text{вещества}}}{M}. \quad (1.4)$$

Тестовое задание 1. Количество молей CuS в 0,96 кг минерала

- 1) 7,00
- 2) 10,0
- 3) 22,4
- 4) 32,0

Решение:

1. Рассчитаем молярную массу сульфида меди:

$$M(\text{CuS}) = A(\text{Cu}) + A(\text{S}) = 64 + 32 = 96 \text{ г/моль.}$$

2. Для расчета используем отношение:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{m(\text{CuS})}{M(\text{CuS})} = \frac{960}{96} = 10 \text{ моль.}$$

Ответ: 2.

Тестовое задание 2. Объем (л) 68 г сероводорода при н. у. _____.

Решение:

1. Рассчитаем молярную массу сероводорода:

$$M(\text{H}_2\text{S}) = 2 \cdot A(\text{H}) + A(\text{S}) = 2 \cdot 1 + 32 = 34 \text{ г/моль.}$$

2. Рассчитаем количество вещества, содержащееся в 68 г H_2S :

$$n = \frac{m(\text{H}_2\text{S})}{M(\text{H}_2\text{S})} = \frac{68}{34} = 2 \text{ моль.}$$

3. Объем 1 моля газа при н. у. составляет 22,4 л, значит объем 2-х молей газа будет в два раза больше, т. е. составит 44,8 л.

Ответ: 44,8.

Задача 2. Рассчитайте истинную массу молекулы AlCl_3 .

Решение:

1. Найдем молярную массу хлорида алюминия:

$$M(\text{AlCl}_3) = A(\text{Al}) + 3 \cdot A(\text{Cl}) = 26,981 + 3 \cdot 35,453 = 133,34 \text{ г/моль.}$$

Окончание табл. 1.1

Закон	Формулировка
<p>Закон постоянства состава Ж. Пруст, 1808 г.</p> $W_X = \frac{n \cdot A_r(\text{Э})}{M_r} \cdot 100\%$	<p>Все индивидуальные химические вещества имеют постоянный качественный и количественный состав и определенное химическое строение независимо от способа получения</p> <p>Массовая доля элемента (W_X) – показывает, какую часть составляет масса данного элемента (X) от всей массы вещества</p>
<p>Закон кратных отношений Д. Дальтон, 1803 г.</p>	<p>Если два химических элемента образуют между собой несколько различных соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходится такие массы другого, которые относятся между собой как целые числа</p>
<p>Закон эквивалентов И. Рихтер, 1809 г.</p> $\frac{m_{e1}}{m_{e2}} = \frac{M_{\text{Э}1}}{M_{\text{Э}2}}$ $\frac{m_{e1}}{m_{e2}} = \frac{V_{\text{Э}1}}{V_{\text{Э}2}}$	<p>Из закона постоянства состава следует, что химические элементы соединяются друг с другом в строго определенных количественных и массовых соотношениях</p> <p>Эквивалент – реальная или условная частица вещества, которая способна замещать, присоединять, высвобождать или просто быть равноценной одному иону водорода в кислотно-основных и ионно-обменных реакциях</p> <p>Масса одного моля эквивалентов вещества называется молярной массой эквивалентов $M_{\text{Э}}$, г/моль. Она показывает, сколько граммов вещества при химических превращениях соответствует (прямо или косвенно) 1 г водорода (H_2) или 8 г кислорода (O_2)</p> <p>Молярная масса эквивалентов для различных веществ может быть рассчитана по следующим формулам:</p> $M_{\text{Э}}(\text{кислоты}) = \frac{M_r}{n \cdot \text{H}^+}, \text{ где } n\text{H}^+ \text{ – количество замещенных ионов водорода в кислоте}$ $M_{\text{Э}}(\text{основания}) = \frac{M_r}{n \cdot \text{OH}^-}, \text{ где } n\text{OH}^- \text{ – количество замещенных гидроксид-ионов в основании}$ $M_{\text{Э}}(\text{соли}) = \frac{M_r}{n_{\text{М}} \cdot \text{В}_{\text{М}}}, \text{ где } n_{\text{М}} \text{ – количество атомов металла в соли, } \text{В}_{\text{М}} \text{ – валентность атомов металла в соли, } M_r \text{ – молярная масса соответствующего вещества}$

Задача 3. Рассчитайте массовую долю лития в минерале амблигоните $\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}$ в пересчете на оксид.

Решение:

1. Выпишем из Периодической таблицы атомную массу лития и рассчитаем молярную массу минерала и оксида лития:

$$A(\text{Li}) = 7 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}) = 148 \text{ г/моль};$$



$$M(\text{Li}_2\text{O}) = 30 \text{ г/моль.}$$

Процентное содержание лития в минерале:

$$W(\text{Li}) = \frac{7}{148} \cdot 100 \% = 4,7 \%$$

2. Составим пропорцию, учитывая, что формула оксида – Li_2O :

2·7 ед.массы 2Li соответствует 30 ед.массы Li_2O .

4,7 ед.массы Li соответствует X ед.массы Li_2O .

$$x = \frac{4,7 \cdot 30}{2 \cdot 7} = 10,07 \% \text{ Li}_2\text{O}.$$

Ответ: 10,07 %.

Задача 4. Запишите простейшую формулу оксида ванадия, если известно, что при восстановлении его 1,8188 г металлическим кальцием и последующим растворением образовавшегося CaO в соляной кислоте было получено 1,0188 г чистого ванадия.

Решение:

1. Запишем общую формулу оксида V_xO_y .
2. Найдем массу кислорода в навеске оксида: $1,8188 - 1,0188 = 0,8$ г.
3. Зная атомные массы кислорода ($A_r(\text{O}) = 16$) и ванадия ($A_r(\text{V}) = 50,94$), найдем их количество в оксиде:

$$x = \frac{1,0188}{50,94} \cdot 100 \% = 2; \quad y = \frac{0,8}{16} \cdot 100 \% = 5$$

Следовательно, простейшая формула оксида ванадия – V_2O_5 .

Ответ: V_2O_5 .

Задача 5. Определите молярную массу эквивалентов магния, если при сгорании 4,6 г Mg на воздухе образуется 7,6 г оксида магния (MgO).

Решение:

В 7,6 г MgO на долю кислорода приходится $7,6 - 4,6 = 3$ г. Молярная масса эквивалентов кислорода = 8 г/моль. В соответствии с законом эквивалентов:



$$\frac{m_{\text{Mg}}}{m_{\text{O}}} = \frac{M_{\text{Э(Mg)}}}{M_{\text{ЭO}}} \Rightarrow M_{\text{ЭMg}} = \frac{m_{\text{Mg}} \cdot M_{\text{Э(O)}}}{m_{\text{O}}} = \frac{4,6 \cdot 8}{3} = 12,15 \text{ г/моль.}$$

Ответ: 12,15 г/моль.

Тестовое задание 4. Массовые доли (%) натрия, кислорода и водорода в NaOH...

- 1) 57,5 % Na, 40,0 % O, 2,50 % H
- 2) 62,6 % Na, 23,5 % O, 13,9 % H
- 3) 65,2 % Na, 28,1 % O, 6,7 % H
- 4) 69,6 % Na, 28,7 % O, 1,7 % H

Решение:

Выпишем из периодической таблицы атомные массы всех атомов, входящих в состав молекулы и рассчитаем молярную массу гидроксида натрия.

$$A(\text{O}) = 16 \text{ г/моль}$$

$$A(\text{H}) = 1 \text{ г/моль}$$

$$A(\text{Na}) = 23 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$$

Для расчета используем формулу:

$$W_x = \frac{n \cdot A_r(\text{Э})}{M_r} \cdot 100 \%$$

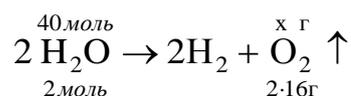
$$W_{\text{Na}} = \frac{23}{40} \cdot 100 \% = 57,5 \% ; W_{\text{O}} = \frac{16}{40} \cdot 100 \% = 40 \% ; W_{\text{H}} = \frac{1}{40} \cdot 100 \% = 2,5 \%$$

Ответ: 1.

Задача 6. Рассчитайте массовую долю выхода (%) кислорода при электролизе 40 моль воды, если известно, что образовалось 620 г кислорода.

Решение:

1. Рассчитаем теоретическую массу выделившегося кислорода:



$$x = \frac{40 \cdot 2 \cdot 16}{2} = 640 \text{ г.}$$

2. Рассчитаем массовую долю выхода: обозначим за 100 % теоретический выход – это 640 г кислорода, тогда Y % будет практический выход – это 620 г кислорода.

$$Y = \frac{100 \cdot 620}{640} = 96,9 \%$$

Ответ: 96,9 %.

Тестовое задание 5. Соответствие уравнений реакций молярной массе эквивалентов $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($M_r(\text{Al}(\text{OH})_3) = 78$ г/моль):

- | | |
|---|---------|
| 1) $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ | а) 78 |
| 2) $\text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{AlO}(\text{HCl})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | б) 26 |
| 3) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ | в) 39 |
| | г) 19,5 |

Решение:

Для расчета используем формулу:

$$M_{\text{Э}}(\text{основания}) = \frac{M_r}{n \cdot \text{OH}^-}$$

В реакции 1) в молекуле $\text{Al}(\text{OH})_3$ замещены все гидроксид-ионы, значит:

$$M_{\text{Э}} = \frac{78}{3} = 26 \text{ г/моль};$$

В реакции 2) замещены два гидроксид-иона, следовательно:

$$M_{\text{Э}} = \frac{78}{2} = 39 \text{ г/моль};$$

В реакции 3) замещен один гидроксид-ионы, следовательно:

$$M_{\text{Э}} = \frac{78}{1} = 78 \text{ г/моль}.$$

Ответ: 1 – б, 2 – в, 3 – а.

Газовые законы

Законы и уравнения	Формулировка
Закон Бойля-Мариотта Р. Бойль, 1662 г., Э. Мариотт, 1676 г.	Для данной массы газа при постоянной температуре произведение давления и его объема остается постоянной величиной: $p_1V_1 = p_2V_2$ или $pV = \text{const}$ ($m = \text{const}$, $T = \text{const}$)
Закон Гей-Люссака 1802 г.	$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ или $\frac{V}{T} = \text{const}$ ($m = \text{const}$, $p = \text{const}$)
Уравнение Клапейрона	$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}$ или $\frac{pV}{T} = \text{const}$
Уравнение Клапейрона-Менделеева	$pV = nRT = \frac{m}{M}RT$, где $R = 8,31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная
Закон объемных отношений Гей-Люссак, 1808 г.	Объемы газов, вступающих в химические реакции, и объемы газов, образующихся в результате реакции, относятся между собой как небольшие целые числа Следствие: стехиометрические коэффициенты в уравнениях химических реакций для молекул газообразных веществ показывают, в каких объемных отношениях реагируют или получаются газообразные вещества
Закон Авогадро 1811 г. $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$, где $\frac{m_1}{m_2} = D$ и называется относительной плотностью первого газа по второму	В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температура, давление) содержится одинаковое число молекул Следствия: 1. Одинаковое число молекул различных газов при одинаковых условиях занимает одинаковые объемы 2. Один моль газов при одинаковых условиях занимает одинаковый объем. При нормальных условиях ($0\text{ }^\circ\text{C} = 273\text{ K}$, $1\text{ атм} = 101,3\text{ кПа}$) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л, т. е. молярный объем газа $V_m = 22,4\text{ л/моль}$ (н. у.) 3. Отношение объемов реагирующих газов, измеренных при одинаковых условиях, равно отношению стехиометрических коэффициентов, т. е. равно отношению количеств веществ 4. При одинаковых температуре и давлении отношение масс одинаковых объемов газов равно отношению их молярных масс

Тестовое задание 6. Молекулярная масса газа (а. е. м.), если известно, что относительная плотность этого газа по воздуху равна 2,45_____.

Решение:

Для расчета используем закон Авогадро:



$$D = \frac{M_1}{M_2},$$

где M_2 – средняя молярная масса воздуха, равная 29 г/моль. Из закона выразим M_1 :

$$M_1 = M_2 \cdot D = 29 \cdot 2,45 = 71,07 \text{ г/моль},$$

что соответствует молекулярной массе 71,07 а. е. м.

Ответ: 71,07.

Задача 7. Рассчитайте эквивалентную массу металла в реакции взаимодействия 1,4 г этого металла с водой, если известно, что выделилось 4,2 л водорода, измеренного при температуре 298 К и давлении 103 кПа.

Решение:

1. Рассчитаем объем газа при нормальных условиях, используя уравнение Клапейрона:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} \Rightarrow V_0 = \frac{pVT_0}{Tp_0} = \frac{103 \cdot 4,2 \cdot 273}{293 \cdot 101,3} = 3,98 \text{ л}.$$

2. По закону Авогадро рассчитаем эквивалентный объем $V_{\text{Э}}$ водорода: 1 моль вещества занимает объем 22,4 л (н. у.). 1 эквивалент занимает объем $V_{\text{Э}}$.

$$V_{\text{Э}} = \frac{m_{\text{э}} \cdot 22,4}{M} \Rightarrow \frac{1 \text{ г/моль} \cdot 22,4 \text{ л}}{2 \text{ г/моль}} = 11,2 \text{ л}.$$

3. Используя закон эквивалентов для газов, рассчитаем эквивалентную массу металла:

$$\frac{m_{\text{М}}}{V_0} = \frac{M_{\text{ЭМ}}}{V_{\text{Э}}} \Rightarrow M_{\text{ЭМ}} = \frac{m_{\text{М}} \cdot V_{\text{Э}}}{V_0} = \frac{1,4 \cdot 11,2}{3,98} = 3,94 \text{ г/моль}.$$

Ответ: 3,94 г/моль.

Тестовое задание 7. Молярная масса газа, имеющего массу $2,86 \cdot 10^{-3}$ кг при температуре 27 °С и давлении 0,1033 мПа _____.

Решение:

Для расчета используем уравнение Клапейрона-Менделеева:

$$pV = \frac{m}{M}RT.$$

Из уравнения выразим молярную массу:



$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{2,86 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot (237 + 27)}{0,1033 \cdot 10^6 \cdot 1,56 \cdot 10^{-3}} = 44,16 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль} = 44,16 \text{ г/моль.}$$

Задача 8. Найти истинную формулу соединения, если известно, что в его состав входят 82,64 % углерода и 17,36 % водорода. Плотность по водороду 27.

Решение:

1. Запишем общую формулу соединения C_xH_y .
2. Зная атомные массы углерода ($A_r(C) = 12$) и водорода ($A_r(H) = 1$), найдем их количество в соединении:

$$x = \frac{82,64}{12} = 6,88; \quad y = \frac{17,36}{1} = 17,36.$$

$$x : y = 6,88 : 17,36 \text{ поделим на меньшее значение: } x : y = \frac{6,88}{6,88} : \frac{17,36}{6,88}.$$

Получим отношение 1:2,5, так как количество атомов не может быть дробным, то удвоим данное отношение: 2:5.

Следовательно, простейшая формула соединения – C_2H_5 .

3. Рассчитаем молярную массу соединения, используя плотность по водороду:

$$M_1 = M_2 \cdot D = 2 \cdot 27 = 54 \text{ г/моль.}$$

4. Рассчитаем молярную массу полученного соединения:

$$M(C_2H_5) = 24 + 5 = 29 \text{ г/моль,}$$

она оказалась в два раза меньше, следовательно, удваиваем количество атомов углерода и водорода и получаем истинную формулу соединения C_4H_{10} .

Ответ: C_4H_{10} .

1.3. Тестовые задания по теме: «Основные понятия и законы химии»

Вариант 1

1. Химическая формула вещества, процентный состав которого Fe (72,41) и O (27,59) ...

- 1) FeO
- 2) Fe₂O₃
- 3) Fe₃O₄
- 4) FeO₃

2. Молярный объем газа при нормальных условиях _____ л.

3. Последовательность соединений алюминия по увеличению массовой доли алюминия:

- 1) $AlCl_3$
- 2) Al_2O_3
- 3) AlF_3
- 4) Na_3AlO_3

4. Соответствие формул кислот и выражений молярной массы эквивалента:

- | | |
|--------------|------------------|
| 1) HCl | а) $2 \cdot M$ |
| 2) H_2SO_3 | б) M |
| 3) H_3PO_4 | в) $1/2 \cdot M$ |
| | г) $1/3 \cdot M$ |

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 –

5. Объем (л) при н. у., занимаемый 5 л газа, находящегося под давлением 500 кПа и при температуре 373 К _____.

6. Масса (г) гидроксида калия, образующегося при взаимодействии 3,9 г калия с водой ...

- 1) 2,8
- 2) 11,2
- 3) 1,4
- 4) 5,6

7. Массовая доля (%) карбоната кальция в известняке (при условии, что карбонатов других металлов не содержится), если известно, что при прокаливании 40 г природного известняка потеря в весе составила 11 г _____.

Вариант 2

1. Массовая доля оксида кальция в перовските $CaTiO_3$...

- 1) 48,28
- 2) 51,72
- 3) 63,28
- 4) 75,00

2. Значения температуры и давления при нормальных условиях ...

- 1) 101,325 кПа
- 2) 273,15 К
- 3) 298 К
- 4) 109,325 кПа

3. Последовательность металлов в порядке увеличения их истинных масс:

- 1) V
- 2) Mo
- 3) W
- 4) Cr

4. Относительная плотность углекислого газа по водороду...

- 1) 22
- 2) 44

- 3) 66
4) 88
5. Объем (л), занимаемый 88 г оксида углерода (IV) при давлении 100 кПа и температуре 300 К _____.
6. Масса карбоната кальция, необходимая для получения 224 т CaO...
1) 224
2) 350
3) 400
4) 432
7. Масса (кг) руды, необходимая для получения 1 т чугуна, содержащего 0,7 % Mn, если степень восстановления марганца (переход из руды в чугун) равна 60 %, а содержание пиролюзита MnO₂ в марганцевой руде 57 % _____.

Вариант 3

1. Химическая формула минерала, процентный состав которого Cu (34,6), Fe (30,4) и S (35) ...
1) Cu₂FeS
2) CuFe₂S
3) CuFeS₂
4) Cu₂Fe₂S
2. Вещества, 1 моль которых занимают молярный объем 22,4 л (н. у.):
1) CO₂
2) SO₃
3) S
4) NaCl
3. Соответствие количества вещества (моль) гидроксида натрия (M_(NaOH) = 40 г/моль) его занимаемой массе (г):
1) 0,1 а) 16
2) 0,2 б) 12
3) 0,3 в) 8
 г) 4

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 –

4. Объем (л) 10 г кислорода...
1) 7,00
2) 10,0
3) 22,4
4) 32,0
5. Молекулярная масса некоторого газа, если известно, что его объем 0,25 л имеет массу 0,19 г _____.
6. Масса (т) CaO полученного из 500 т известняка, в котором массовая доля примесей составляет 20 % _____.
7. Масса концентрата (кг), содержащего 60 % V₂S₅, необходимого для получения 100 кг ванадия без учета производственных потерь _____.

Вариант 4

1. Химическая формула минерала, процентный состав которого

Mg (8,7), K (8,7), Cl (38,3), H (4,4), O (34,5) ...

1) $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$

2) $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 5H_2O$

3) $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 4H_2O$

4) $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 3H_2O$

2. Название постоянного значения $1,66 \cdot 10^{-24}$ г...

1) атомная единица массы

2) постоянная Авогадро

3) абсолютная масса атома химического элемента

4) абсолютная атомная масса

3. Соответствие массы (г) железа количеству моль вещества ($M_{r(Fe)} = 56$ г/моль):

1) 1,2

а) 0,04

2) 2,4

б) 0,10

3) 5,6

в) 0,02

г) 0,13

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 –

4. Эквивалентная масса цинка, если известно, что при сжигании 1,635 г Zn в струе кислорода получено 2,035 г его оксида _____.

5. Объем, занимаемый 63 г парами воды под давлением 110 кПа и при температуре 375 К _____ л.

6. Масса (т) жженой извести (с массовой долей CaO 90 %), полученная из 800 т карбоната кальция...

1) 497,8

2) 521,3

3) 638,2

4) 682,4

7. Содержание (%) углерода в стали, если при сжигании 10 г ее в токе кислорода собрано 0,2 л CO_2 при 21°C и 1,2 атм _____.

Вариант 5

1. Химическая формула минерала, процентный состав которого Fe (18,4), W (60,5), O (21,1) ...

1) $FeWO_4$

2) $FeWO_3$

3) $Fe_2(WO_4)_3$

4) $Fe_2(WO_3)_3$

2. Название постоянного значения $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ ...

1) атомная единица массы

2) постоянная Авогадро

3) абсолютная масса атома химического элемента

4) абсолютная атомная масса

3. Соотношение массовых долей в KOH...

- 1) 60,00 % К, 30,00 % О, 10,00 % Н
 - 2) 62,64 % К, 23,57 % О, 13,79 % Н
 - 3) 65,23 % К, 28,00 % О, 6,77 % Н
 - 4) 69,64 % К, 28,57 % О, 1,79 % Н
4. Эквивалент марганца в оксиде, если известно, что при восстановлении 4,34 г Mn_2O_3 алюминием получено 3,4 г Al_2O_3 _____.
5. Объем (л), занимаемый 128 г кислорода под давлением 50 кПа и при температуре 323 К _____.
6. Масса (кг) нитрата кальция, полученная при взаимодействии гашеной извести с 3,15 кг чистой HNO_3 , если практический выход составил 98 % от теоретического...
- 1) 4,02
 - 2) 10,2
 - 3) 20,5
 - 4) 32,6
7. Состав (%) смеси железа и магния, если известно, что при растворении 16 г этой смеси выделилось 8,96 л водорода (н. у.) _____.

Вариант 6

1. Химическая формула минерала, процентный состав которого Ca (23,2), S (18,7), H (2,3), O (55,8) ...
- 1) $CaSO_3 \cdot 2H_2O$
 - 2) $CaSO_4 \cdot 5H_2O$
 - 3) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
 - 4) $CaSO_3 \cdot 3H_2O$
2. Закон, математическое выражение которого:

$$p_1V_1 = p_2V_2 \quad (pV = \text{const}, m = \text{const}, T = \text{const}) \dots$$

- 1) Бойля-Мариотта
 - 2) объемных отношений
 - 3) Авогадро
 - 4) Гей-Люссака
3. Масса (т) алюминия в 1 т Al_2O_3 _____.
4. Соответствие ионов металлов эквивалентной массе:
- | | |
|--------------|-------|
| 1) K^+ | а) 39 |
| 2) Mg^{2+} | б) 9 |
| 3) Al^{3+} | в) 12 |
| | г) 4 |

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 –

5. Объем (л) газа при н. у., если при температуре 300 К и давлении 300 кПа газ занимает объем 48 л _____.
6. Практический выход (%) в реакции гашения 140 т жженой извести, если получено 182 т $Ca(OH)_2$...
- 1) 53,62
 - 2) 75,36

3) 83,64

4) 98,38

7. Состав (%) сплава алюминия с цинком, при растворении 5,4 г которого в соляной кислоте выделилось 3,8 л водорода (н. у.) _____.

Вариант 7

1. Название соединения, процентный состав которого Ca (40), C (12), O (48) _____.

2. Закон, математическое выражение которого:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \left(\frac{pV}{T} = \text{const} \right) \dots$$

1) Бойля-Мариотта

2) Клапейрона

3) Авогадро

4) Нернста

3. Масса (г) железа в 200 т минерала ильменита $\text{FeTiO}_3 \dots$

1) 56,00

2) 73,68

3) 152,0

4) 200,0

4. Соответствие уравнения реакции и молярной массы эквивалентов $\text{Bi}(\text{OH})_3$, если $M(\text{Bi}(\text{OH})_3) = 260$ г/моль:

1) $\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{BiCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ а) 260

2) $\text{Bi}(\text{OH})_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{BiOHCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ б) 86,7

3) $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ в) 130

г) 520

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 –

5. Относительная молекулярная масса газа, если известно, что плотность по воздуху $D = 1,17$ _____.

6. Масса (г) BaSO_4 , выпавшего в осадок при сливании двух растворов, один из которых содержит 522 г нитрата бария, а второй – 500 г сульфата калия _____.

7. Объем (м^3) хлора, необходимый для хлорирования 1 т концентрата, содержащего 80 % ZrO_2 , 2 % Fe_2O_3 , 16 % SiO_2 , 2 % нехлорируемых примесей _____.

Вариант 8

1. Химическая формула минерала, процентный состав которого Na (32,9), Al (12,9), F (54,2) _____.

2. Наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами ...

1) молекула

2) атом

- 3) анион
4) катион
3. Последовательность соединений в порядке увеличения массовой доли железа:
- 1) FeO
 - 2) Fe₂O₃
 - 3) FeSO₄
 - 4) Na₂FeO₄
4. Масса (кг) оксида меди (II), в котором содержится 3 кг меди...
- 1) 3,75
 - 2) 6,20
 - 3) 10,5
 - 4) 12,6
5. Относительная молекулярная масса озона, если известно, что 1 л (н. у.) весит 2,143 г _____.
6. Масса (кг) нитрата натрия, образованного при сливании 630 кг раствора HNO₃ с массовой долей 50 %, с 170 кг раствора NaOH с массовой долей 40 % ...
- 1) 144,5
 - 2) 150,2
 - 3) 170,0
 - 4) 200,0
7. Объем (м³) хлора, необходимый для хлорирования 1 т концентрата, содержащего 75 % ZrO₂, 5 % Fe₂O₃, 16 % SiO₂, 2 % нехлорируемых примесей _____.

Вариант 9

1. Название и формула минерала, процентный состав которого Cu (62), C (5,9), O (31,1), H (1) _____, _____.
2. Наименьшая электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и электронов...
- 1) молекула
 - 2) атом
 - 3) анион
 - 4) катион
3. Соответствие формул для расчета эквивалентных масс сложным веществам:
- | | |
|--|--------------|
| 1) $M_{\text{Э}} = \frac{M}{n \cdot \text{H}^+}$ | а) основание |
| 2) $M_{\text{Э}} = \frac{M}{n \cdot \text{OH}^-}$ | б) кислота |
| 3) $M_{\text{Э}} = \frac{M}{n_{\text{M}} \cdot \text{B}_{\text{M}}}$ | в) соль |
| | г) оксид |
- Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 –

4. Молярная масса эквивалента двухвалентного металла, если известно, что на восстановление 7,09 г его оксида потребовалось 2,24 л водорода _____.

5. Объем (л) при н. у., занимаемый 20 г паров воды, находящейся под давлением 101,3 кПа и при температуре 300 К _____.

6. Массовая доля выхода (%) в реакции сплавления Fe массой 11,2 г с избытком серы, в результате чего образовался сульфид железа массой 13,2 г _____.

7. Объем ацетилена при 24 °С и $P = 780$ мм.рт.ст., полученного из 340 г карбида кальция, содержащего 5 % примесей _____.

Вариант 10

1. Химическая формула минерала, процентный состав которого Sn (64,8), S (35,2) ...

- 1) SnS₂
- 2) SnS₃
- 3) SnS
- 4) Sn₂S

2. Количество вещества, которое соединяется с 1 молем атома водорода или замещает тоже количество атомов водорода в химической реакции _____.

3. Последовательность увеличения истинных масс атомов металлов:

- 1) Na
- 2) K
- 3) Rb
- 4) Cs

4. Соответствие уравнения реакции и молярной массы эквивалентов кислоты H₃PO₄, если $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98$ г/моль:

- | | |
|---|---------|
| 1) $\text{KOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | а) 98 |
| 2) $2\text{KOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | б) 32,7 |
| 3) $3\text{KOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ | в) 49 |
| | г) 196 |

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 –

5. Объем (л) при н. у., занимаемый 300 г озона, находящегося под давлением 50 кПа и при температуре 1000 К _____.

6. Масса (г) магнезия для реакции взаимодействия с кислородом, в результате чего был получен оксид массой 18,4 г, массовая доля выхода составила 92 % _____.

7. Объем (л) гремучего газа, взятого при 24 °С и 747 мм.рт.ст., необходимого сжечь для получения воды _____.

2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Изучение данной темы позволит студенту

знать:

- основные понятия: тепловой эффект реакции, термохимическое уравнение, термодинамические функции: внутренняя энергия, стандартная энтальпия образования вещества, энтальпия химической реакции, энтропия, энергия Гиббса;

- основные понятия: скорость химической реакции, константа скорости, коэффициент Вант-Гоффа, энергия активации, химическое равновесие, константа равновесия;

- законы: первый, второй и третий закон термодинамики, Гесса, действующих масс, Вант-Гоффа. Принцип Ле-Шателье;

уметь:

- определять принципиальную возможность протекания процесса;
- записывать математические выражения ЗДМ, константы равновесия через концентрации веществ и производить по ним расчеты;
- определять направление смещения химического равновесия реакции при изменении условий их проведения, руководствуясь принципом Ле-Шателье.

2.1. Основные положения химической термодинамики

Вещество или несколько веществ, находящихся во взаимодействии и отделенных от окружающей среды реальной или воображаемой поверхностью, в химии принято называть *системой*. Свойства систем описывают *термодинамическими параметрами* – давлением p , температурой T , концентрацией C , объемом V и др., и некоторыми термодинамическими *функциями состояния* – внутренней энергией U , энтальпией H , энтропией S и энергией Гиббса G , которые зависят только от начального и конечного состояния системы, но не от пути и способа, которым это состояние достигнуто.

Внутренняя энергия – общая энергия системы (U , кДж) складывается из *кинетической энергии* движения составляющих ее атомов (атомных частиц, молекул, ядер и т. п.) и *потенциальной энергии* их взаимодействия.

Любые энергетические изменения в системе подчиняются *закону сохранения энергии* (первый закон термодинамики): *теплота* (Q), поглощенная системой, *затрачивается на изменение внутренней энергии системы* (ΔU) *и на совершение системой работы над окружающей средой* (W):

$$Q = \Delta U + W. \quad (2.1)$$



Под W подразумевается работа против сил внешнего давления (*работа расширения*), равная $W = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$. Тогда выражение 2.1 имеет следующий вид:

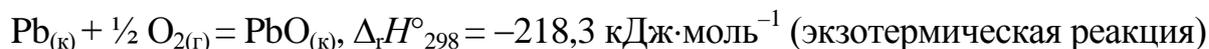
$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (2.2)$$

Сумму $U + pV = H$ называют *энтальпией*. Для изобарного процесса ($p = \text{const}$) *теплота, подведенная к системе, равна изменению энтальпии* в системе, называемой *энтальпией реакции*: $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$. Для изохорного процесса ($V = \text{const}$) выделение или поглощение теплоты связано только с изменением внутренней энергии системы $Q_V = \Delta U$.

Тепловой эффект химической реакции (Q или q) – количество теплоты, выделенное или поглощенное системой в ходе протекания химической реакции при постоянном давлении. Выражают тепловой эффект реакции, внутреннюю энергию и энтальпию в Дж, кДж, ккал (1 кал = 4,18 Дж).

Экзотермические процессы протекают с выделением энергии ($\Delta U < 0$, $\Delta H < 0$), а *эндотермические* – с поглощением энергии ($\Delta U > 0$, $\Delta H > 0$).

Химические уравнения, в которых указаны изменения энтальпии (тепловые эффекты) реакций, называют *термохимическими уравнениями*. В них указывается фазовое состояние и полиморфная модификация компонентов реакции: (к) – кристаллическое, (ж) – жидкое, (г) – газообразное, (т) – твердое, (р) – растворимое и т. д.:



В термохимии уравнения записывают через тепловой эффект реакции:



Тестовое задание 1. Химические процессы, протекающие с поглощением тепла:

1. $\text{Cu}_{(к)} + \text{ZnO}_{(к)} = \text{CuO}_{(к)} + \text{Zn}_{(к)}, \Delta_r H^\circ = +188,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
2. $2\text{Mg}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} = 2\text{MgO}_{(к)} + \text{C}_{(\text{графит})}, \Delta_r H^\circ = -810,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
3. $\text{TiO}_{2(к)} + 2\text{C}_{(\text{графит})} = \text{Ti}_{(к)} + 2\text{CO}_{(г)} - 722,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
4. $\text{PbO}_{(к)} + \text{CO}_{(г)} = \text{Pb}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} + 64 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$

Решение:

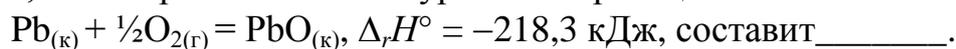
Эндотермические реакции протекают с поглощением тепла ($Q < 0$ или $\Delta_r H^\circ > 0$).

Ответ: 3,1.

Энтальпия реакции в термохимическом уравнении соответствует количеству веществ, образовавшихся или вступивших в реакцию.



Тестовое задание 2. Тепловой эффект реакции (кДж) образования 2 моль PbO , если термохимическое уравнение реакции



Решение:

Из уравнения реакции видно, что образование 1 моль $\text{PbO}_{(\text{к})}$ протекает с выделением 218,3 кДж тепла, в то время как при образовании 2 моль $\text{PbO}_{(\text{к})}$ выделится тепла в 2 раза больше, т. е. 436,6 кДж.

Ответ: 436,6.

Сравнение тепловых эффектов (энтальпий) химических реакций принято относить к 1 моль веществ, находящихся в стандартных условиях (ст. у.).

Стандартное состояние – это состояние чистого вещества, при температуре 298 К и давлении, равном 1 бар (101,3 кПа или 760 мм рт. ст.).

Стандартные энтальпии (теплоты) образования веществ ($\Delta_f H^\circ$), представляют собой *тепловой эффект образования 1 моль сложного вещества из простых веществ, находящихся в стандартных состояниях.*

ИЮПАК рекомендовано их обозначение верхним индексом $^\circ$, а нижним индексом – вид превращения или процесс.

Реакция	реагенты → продукты	$\Delta_r H^\circ$
---------	---------------------	--------------------

Образование	простые вещества → соединение	$\Delta_f H^\circ$
-------------	-------------------------------	--------------------

(*f* – от англ. *formation*)

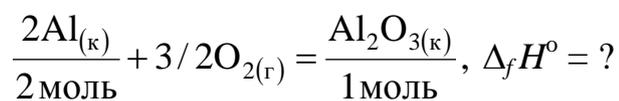
Энтальпии образования *простых веществ*, устойчивых в стандартных состояниях (графит, ромбическая сера, жидкий бром, кристаллический йод и т. д.), принимают равными нулю.

Тепловой эффект реакции можно рассчитать по массе (объему, количеству вещества) исходных веществ или продуктов реакции.

Тестовое задание 3. Стандартная энтальпия образования ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) Al_2O_3 , если при взаимодействии 9 г Al с кислородом выделяется 279,7 кДж _____.

Решение:

1. Термохимическое уравнение реакции:



показывает, что на образование 1 моль Al_2O_3 расходуется 2 моль Al.

2. Количество Al, соответствующее 9 г алюминия:

$$v_{\text{Al}} = \frac{m_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}}} = \frac{9}{27}, \text{ моль,}$$

где $M(\text{Al}) = 27 \text{ г/моль}$.

3. Рассчитаем стандартную энтальпию образования 1 моль Al_2O_3 :

9/27 моль Al выделяет 279,7 кДж

2 моль Al – x, кДж

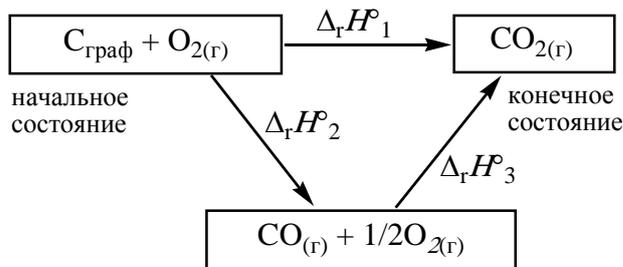
Откуда: $x = 1678,2$ кДж.

4. Полученная величина является тепловым эффектом реакции. Стандартная энтальпия образования Al_2O_3 противоположна по знаку этой величине.

Ответ: $-1678,2$.

Основой термохимических расчетов служит **закон Гесса** (1840 г.): *тепловой эффект реакции зависит лишь от природы и физического состояния реагентов и продуктов реакции и не зависит от пути ее протекания.*

Например, реакция окисления графита кислородом до CO_2 может протекать через две стадии:



- 1) $C_{\text{граф}} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$, $\Delta_r H^\circ_1 = -393,5$ кДж
- 2) $C_{\text{граф}} + 1/2 O_{2(г)} = CO_{(г)}$, $\Delta_r H^\circ_2 = ?$
- 3) $CO_{(г)} + 1/2 O_{2(г)} = CO_{2(г)}$, $\Delta_r H^\circ_3 = -283,0$ кДж

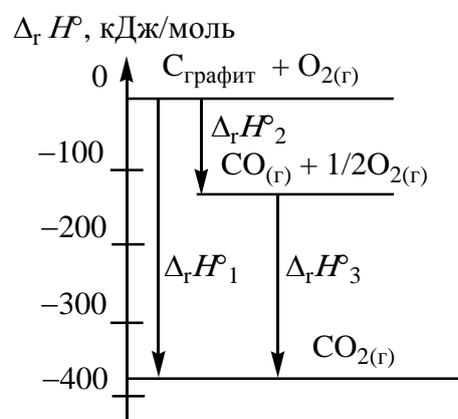


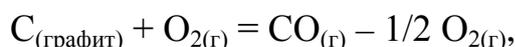
Рис. 2.1. Энтальпийная диаграмма окисления графита

Графическое изображение энергетической диаграммы процесса (рис. 2.1) показывает, что суммарный тепловой эффект равен сумме тепловых эффектов отдельных стадий:

$$\Delta_r H^\circ_1 = \Delta_r H^\circ_2 + \Delta_r H^\circ_3.$$

Обычно энтальпию образования CO ($\Delta_r H^\circ_2$) измерить невозможно, так как при горении угля в условиях недостатка кислорода образуется CO и CO_2 , но можно рассчитать по известным значениям $\Delta_r H^\circ_1$ и $\Delta_r H^\circ_3$.

Для получения уравнения (2) необходимо из уравнения (1) вычесть уравнение (3):



или

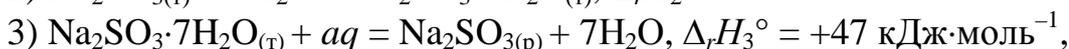
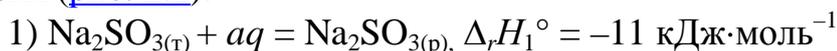


что соответствует $\Delta_r H^\circ_2 = \Delta_r H^\circ_1 - \Delta_r H^\circ_3 = -393,5 - (-283) = -110,5$ кДж.

Задача 1. Вычислить теплоту реакции перевода безводного сульфита натрия в кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, если теплоты растворения безводного и семиводного сульфитов натрия равны соответственно -11 и $+47$ кДж·моль $^{-1}$.

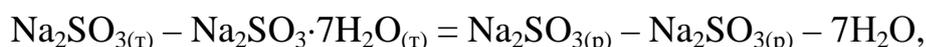
Решение:

1. Запишем термохимическое уравнение процессов и представим графически (рис. 2.2):

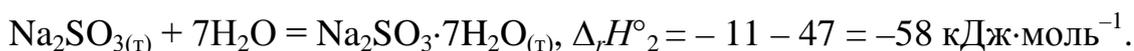


где aq – большое количество воды.

2. Превращение безводной соли в кристаллогидрат описывает уравнение (2), полученное вычитанием уравнения (3) из уравнения (1) (рис. 2.2):



или



Ответ: $\Delta_r H^\circ_2 = -58$ кДж·моль $^{-1}$.

Следствие **закона Гесса:**

1) для обратимых реакций энтальпия прямой реакции равна энтальпии обратной реакции, взятой с противоположным знаком, например:

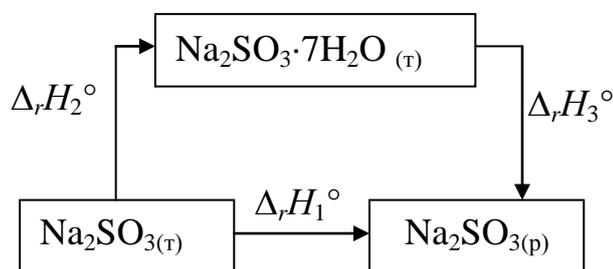
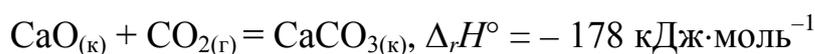
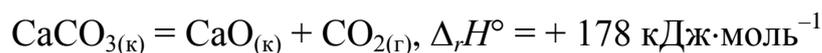


Рис. 2.2. Схема растворения безводного сульфита натрия Na_2SO_3

2) тепловой эффект реакции равен разности сумм энтальпий образования продуктов реакции и сумм энтальпий образования реагентов с учетом

стехиометрических коэффициентов (i, j) в уравнении реакции:

$$\Delta_r H^\circ = \sum i \Delta_f H^\circ_{\text{продукты реакции}} - \sum j \Delta_f H^\circ_{\text{реагенты}} \quad (2.3)$$

Тестовое задание 4. Тепловой эффект реакции промышленного способа получения вольфрама $\text{WO}_{3(\text{к})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = \text{W}_{(\text{к})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ при стандартных условиях равен _____ ккал.

Решение:

1. Воспользуемся табличными значениями стандартных энтальпий образования веществ ([прил. 2](#)): $\Delta_f H^\circ$ кДж/моль ($\text{WO}_{3(\text{к})} = -842,7$), ($\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = -241,8$). Энтальпии образования ($\text{H}_{2(\text{г})}$ и $\text{W}_{(\text{к})}$) равны нулю.

2. Рассчитаем изменение энтальпии реакции ([2.3](#)):

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_{298} &= [\Delta_f H^\circ(\text{W}_{(\text{к})}) + 3 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})})] - [\Delta_f H^\circ(\text{WO}_{3(\text{к})}) + 3 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{H}_{2(\text{г})})] = \\ &= -241,8 - (-842,7) = 600,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

3. Протекание данной реакции при ст. у. сопровождается увеличением энтальпии 600,9 кДж и протекает с поглощением тепла ($Q = -600,9$ кДж), т. е. является эндотермической. Зная, что 1 кал = 4,18 Дж, тогда 600,9 кДж составит 143,8 ккал.

4. Термохимическое уравнение:



Ответ: 143,8.

Второй закон термодинамики и **энтропия** определяют, какие из процессов будут происходить *самопроизвольно*. *Энтропия* – термодинамическая функция состояния (S), которая является *мерой неупорядоченности любой равновесной термодинамической системы*.

Самопроизвольно в изолированной системе протекают процессы, характеризующиеся увеличением энтропии, $\Delta S > 0$.

По Р. Клаузиусу энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру ($\Delta S = \Delta Q/T$), т. е. размерность энтропии Дж/моль·К.

Третий закон термодинамики «при абсолютном нуле энтропия идеального кристалла равна нулю» позволяет определить абсолютное значение энтропии веществ и ее изменение в химической реакции:

$$\Delta_r S^\circ = \sum i S^\circ_{\text{продукты реакции}} - \sum j S^\circ_{\text{реагенты}}, \quad (2.4)$$

где S° – энтропия одного моля вещества в его стандартном состоянии, называемая *стандартной энтропией*.

Тестовое задание 5. Знак изменения энтропии при протекании реакции $\text{CaCO}_{3(\text{к})} = \text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \dots$

1) > 0

2) < 0

3) $= 0$

Решение:

1. В результате реакции образуется газ, поэтому энтропия реакции должна увеличиваться, т. е. $\Delta_r S^\circ > 0$.

2. Подтвердим свой прогноз расчетами. Из [прил.2](#) находим S°_{298} , Дж/моль · К для ($\text{CaCO}_{3(\text{к})} = 88$), ($\text{CaO}_{(\text{к})} = 38,1$), ($\text{CO}_{2(\text{г})} = 213,6$).

3. Запишем выражение 2.4 для реакции. Получим:

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= S^\circ(\text{CaO}_{(\text{к})}) + S^\circ(\text{CO}_{2(\text{г})}) - S^\circ(\text{CaCO}_{3(\text{к})}) = \\ &= 38,1 + 213,6 - 88,6 = 163,1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Ответ: > 0 .

Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) объединяет два фактора (энергетический $\Delta_r H^\circ$ и энтропийный $T \cdot \Delta_r S^\circ$) в оценке возможности совершения процесса уравнением:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ. \quad (2.5)$$

Изменение стандартной энергии Гиббса в системе в ходе протекания химической реакции определяется аналогично $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$:

$$\Delta_r G^\circ = \sum i \Delta_f G^\circ_{\text{продукты реакции}} - \sum j \Delta_f G^\circ_{\text{реагенты}}, \quad (2.6)$$

где $\Delta_f G^\circ$ – стандартная энергия Гиббса образования 1 моль соединения из соответствующих простых веществ, находящихся в стандартных состояниях (кДж/моль). При этом $\Delta_f G^\circ$ образования простого вещества в их стандартных состояниях равна нулю.

1. Все самопроизвольные химические превращения идут в направлении уменьшения энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ < 0$.

2. Самопроизвольно протекают процессы в *обратном направлении*, для которых $\Delta_r G^\circ > 0$.

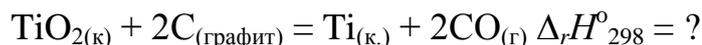
3. Система находится в состоянии равновесия, если $\Delta_r G^\circ = 0$.

Задача 2. Определите термодинамическую возможность самопроизвольного протекания процесса восстановления диоксида титана до свободного металла и оксида углерода (II) при 298 и 2500 К. Какова температура, при которой может протекать процесс? Зависимостью $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ от температуры пренебречь.

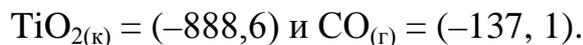
Решение:



1. Напишем уравнение процесса:



2. В [прил.2](#) находим $\Delta_r G^{\circ}$ (кДж·моль⁻¹) для



Тогда для реакции:

$$\Delta_r G^{\circ} = -137,1 \cdot 2 - (-888,6) = 614,4 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Так как $\Delta_r G^{\circ} > 0$ восстановление $\text{TiO}_{2(\text{к})}$ углеродом при 298 К невозможно.

3. Для расчета $\Delta_r G^{\circ}_{2500}$ по уравнению 2.6 необходимо рассчитать изменение энтальпии и энтропии реакции при стандартных условиях:

$$\Delta_r H^{\circ}_{298} = 2 \cdot \Delta_f H^{\circ}(\text{CO}_{(\text{г})}) - \Delta_f H^{\circ}(\text{TiO}_{2(\text{к})}) =$$

$$= 2(-110,5) - (-943,9) = 722,9 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

$$\Delta_r S^{\circ}_{298} = [S^{\circ}(\text{Ti}_{(\text{к})}) + 2 \cdot S^{\circ}(\text{CO}_{(\text{г})})] - [S^{\circ}(\text{TiO}_{2(\text{к})}) + 2 \cdot S^{\circ}(\text{C}_{(\text{графит})})] =$$

$$= 30,6 + 2 \cdot 197,5 - 50,3 - 2 \cdot 5,7 = 425,6 - 61,7 = 363,9 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

или $\Delta_r S^{\circ} = 0,363 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

4. Энергия Гиббса реакции при 2500 К:

$$\Delta_r G^{\circ}_{2500} = 722,9 - 2500 \cdot (363,9/1000) = 722,9 - 909,8 = -186,9 \text{ кДж}.$$

5. Температура, при которой меняется знак энергии Гиббса:

$$T = \Delta_r H^{\circ} / \Delta_r S^{\circ} = 722,9 / (0,3639) = 1986,5 \text{ К}.$$

Ответ: Принципиально возможно протекание реакции в прямом направлении при 2500 К ($\Delta_r G^{\circ}_{2500} < 0$) и принципиально невозможно при температурах $< 1986,5$ К.

2.2. Химическая кинетика

Реакционная способность вещества проявляется в скорости его химического превращения, т. е. в изменении его количества во время реакции.

Скорость *гомогенной реакции* (реагирующие вещества находятся в одной фазе) определяют как изменение концентрации одного из реагирующих веществ во времени:

$$V = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \quad (2.7)$$

где V – средняя скорость реакции за данный промежуток времени $\Delta \tau$.

Задача 3. Определите скорость растворения цинка в соляной кислоте, если концентрация ионов Zn^{2+} через 2 мин от начала реакции была равна 0,6 моль/л, а через 6 мин концентрация Zn^{2+} стала 1 моль/л.

Решение:

1. Обозначим за $C_1 = 0,6$ моль/л, $C_2 = 1$ моль/л, $\Delta \tau = 4$ мин.
2. Произведем расчет скорости по уравнению (2.7):

$$V = \pm \Delta C / \Delta \tau = (1 - 0,6) / 4 = 0,1 \text{ моль/л} \cdot \text{мин.}$$

Ответ: За 1 мин прореагировало 0,1 моль/л Zn.

Закон действующих масс (ЗДМ) определяет зависимость концентрации реагентов от скорости химического взаимодействия (*основной закон химической кинетики*): *скорость химических реакций, протекающих в однородной среде, пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ.*

Математически это положение для простой реакции:



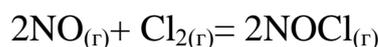
можно выразить следующим образом:

$$V = k \cdot C_A^{n_a} \cdot C_B^{n_b}, \quad (2.8)$$

где C_A , C_B – молярные концентрации веществ A и B , моль/л; k – коэффициент пропорциональности, называемый *константа скорости химической реакции*; n_a , n_b – показатели порядка реакции по веществу A и B , соответственно. Общий порядок реакции равен сумме порядков реакции по веществам: $n = n_a + n_b$. Он определяется экспериментально.

Константа скорости химической реакции зависит только от природы реагирующих веществ и температуры. Физический смысл константы – она равна скорости реакции, при концентрации реагирующих веществ равных 1 моль/л.

Тестовое задание 6. Кинетическое уравнение простой реакции:



1) $V = k \cdot C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{Cl}_2}$

2) $V = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{Cl}_2}$

3) $V = k \cdot C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{Cl}_2}^2$

4) $V = k \cdot C_{\text{NOCl}}^2$

Решение:

Применим закон действующих масс к данному уравнению.

Ответ: 2.

Тестовое задание 7. Изменение скорости реакции $2\text{SO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{SO}_{3(г)}$ при уменьшении объема газовой смеси в 2 раза, если порядок по веществу SO_2 равен 2, по кислороду 1 ...

1) увеличится в 8 раз

2) уменьшится в 8 раз

3) увеличится в 4 раза

4) уменьшится в 4 раза

Решение:

1. При уменьшении объема в системе в два раза, концентрации реагирующих веществ также возрастут, так как концентрация – это масса вещества в единице объема. В рассматриваемом примере массы веществ постоянны, а уменьшается объем, следовательно, концентрация этих веществ увеличится.

Согласно ЗДМ скорость реакции до изменения объема равна:

$$V = k \cdot C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$$

После уменьшения объема в два раза она станет равной:

$$V = k \cdot (2C_{\text{SO}_2})^2 \cdot 2C_{\text{O}_2} = 8 \cdot k \cdot C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2},$$

т. е. скорость реакции возрастет в 8 раз.

Ответ: 1.

Скорость *гетерогенной реакции* зависит от величины поверхности твердой фазы. Изучение этих реакций часто проводят в условиях постоянства их поверхности, которая не учитывается в законе действующих масс.

Тестовое задание 8. Изменение скорости реакции $\text{C}_{(\text{графит})} + \text{O}_{2(г)} = \text{CO}_{2(г)}$, если давление увеличить в четыре раза ...

1) увеличится в 16 раз

2) уменьшится в 16 раз

3) увеличится в 4 раза

4) уменьшится в 4 раза



Решение:

$C_{\text{(графит)}}$ – твердое вещество, концентрацию которого принимаем за единицу. Выражение ЗДМ для реакции имеет вид: $V = k \cdot C_{\text{O}_2}$.

Изменение давления равносильно изменению концентрации газообразных веществ: $V = k \cdot 4C_{\text{O}_2} = 4 \cdot k \cdot C_{\text{O}_2}$, т. е. скорость реакции возрастет в 4 раза.

Ответ: 3.

Правило Вант-Гоффа определяет влияние температуры на скорость реакции: *повышение температуры на каждые 10 °С увеличивает скорость реакции в 2÷4 раза, т. е.*

$$V_{T_2} = V_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (2.9)$$

где V_{T_1} и V_{T_2} – скорость реакции, соответственно, при температурах T_1 и T_2 ; γ – температурный коэффициент, равный для большинства реакций 2 ÷ 4.

Тестовое задание 9. Две реакции протекают при 20 °С с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2,0, а второй – 4,0. Отношение скоростей этих реакций при 70 °С составит _____.

Решение:

1. Пусть скорости этих реакций при 20 °С равны соответственно V_{20} и V_{20}^1 ; по условию задачи $V_{20} = V_{20}^1$.

2. Изменение температуры $\Delta T = T_2 - T_1 = 70 - 20 = 50$ °С.

3. Скорости реакций при 70 °С:

$$V_{70} = V_{20} \cdot 2^{\frac{50}{10}} = 32 \cdot V_{20} \quad \text{и} \quad V_{70}^1 = V_{20}^1 \cdot 4^{\frac{50}{10}} = 1024 \cdot V_{20}^1.$$

4. Отношение скоростей второй реакции к скорости первой реакции составляет:

$$\frac{V_{70}^1}{V_{70}} = \frac{1024 \cdot V_{20}^1}{32 \cdot V_{20}} = 32.$$

Ответ: 32.

Более точно зависимость скорости реакции от температуры описывает уравнение Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{\text{актив}}}{RT}}, \quad (2.10)$$

где k – константа скорости реакции; A – предэкспоненциальный множитель, учитывающий число столкновений молекул в единицу времени; e – основание натурального логарифма; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · К); T – абсолютная температура (К); E – энергия активации, т.

е. энергия, которую необходимо сообщить молю вещества для перевода молекул в активное состояние, кДж/моль.

Тестовое задание 10. Если константа скорости некоторой реакции при 20 °С равна $2 \cdot 10^{-2}$, а при 40°С $3,6 \cdot 10^{-1}$, то энергия активации реакции составит _____ кал.

Решение:

1. Преобразуем уравнение Аррениуса (2.10):

$$\lg\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (2.11)$$

2. Выразим температуру в абсолютной шкале и подставим данные в формулу:

$$E_a = 4,58 \cdot \lg\left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}\right) \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1}$$

или

$$E_a = 4,58 \cdot \lg\left(\frac{3,6 \cdot 10^{-1}}{2 \cdot 10^{-2}}\right) \cdot \frac{293 \cdot 313}{20} = 26380 \text{ кал}$$

Ответ: 26380.

2.3. Химическое равновесие

Реакции, которые протекают в одном направлении и протекают до конца, называют *необратимыми*. Большинство реакций являются *обратимыми*, т. е. протекают в противоположных направлениях и не идут до конца.

Состояние системы, когда скорости прямой и обратной реакции равны между собой, называют *химическим равновесием*. Оно характеризуется константой химического равновесия.

Для обратимой реакции, записанной в общем виде: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ в соответствии с законом действующих масс имеем:

$$K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{об}}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}, \quad (2.12)$$

где $\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{об}}}$ – обозначается K и называется *константой химического равновесия*;

$[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – равновесные концентрации веществ, моль/л.

Константа равновесия зависит только от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от их концентраций. Она показывает,

во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции при концентрации исходных веществ, равных единице (*физический смысл*).

Задача 4. Для процесса $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, протекающего при постоянной температуре, известны равновесные концентрации газов (в моль/л): $[\text{SO}_2] = 0,04$; $[\text{O}_2] = 0,06$; $[\text{SO}_3] = 0,02$. Найти константу равновесия и начальные концентрации SO_2 и O_2 .

Решение:

1. Подставим численные значения равновесных концентраций веществ в выражение константы равновесия:

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{[0,02]^2}{[0,04]^2 \cdot [0,06]} = 4,16.$$

2. Выразим начальные концентрации (C) веществ через равновесные. Пусть x – число молей O_2 , израсходованное в реакции. Тогда $[\text{O}_2] = C_{\text{O}_2} - x$.

По уравнению 1 моль O_2 взаимодействует с 2 молями SO_2 , и равновесная $[\text{SO}_2] = C_{\text{SO}_2} - 2x$. При взаимодействии 1 моля O_2 образуется 2 моля SO_3 , x молей O_2 дают $2x$ молей SO_3 , т. е. $[\text{SO}_3] = 2x$.

3. По условию задачи $[\text{SO}_3] = 0,02$. Поэтому $x = 0,01$ моль/л. Следовательно,

$$C_{\text{O}_2} = [\text{O}_2] + 0,01 = 0,06 + 0,01 = 0,07 \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{SO}_2} = [\text{SO}_2] + 2x = 0,04 + 2 \cdot 0,01 = 0,06 \text{ моль/л}.$$

Ответ: $K = 4,16$. $C_{\text{O}_2} = 0,07$ моль/л; $C_{\text{SO}_2} = 0,06$ моль/л.

Константа равновесия может быть рассчитана из изотермы Вант-Гоффа при $\Delta_r G^\circ = 0$, являющимся термодинамическим условием химического равновесия, если известно стандартное значение энергии Гиббса:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln K = -2,3 RT \cdot \lg K \quad (2.13)$$

или

$$\Delta_r G^\circ = -5,69 \cdot \lg K.$$

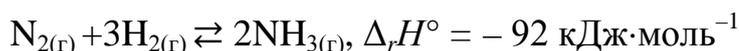
Смещение химического равновесия определяется правилом *Ле-Шателье*: *если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое-либо воздействие (изменение C , t , p), то равновесие сместится в сторону того процесса, который ослабляет произведенное воздействие.*

1. Увеличение концентрации исходных веществ и удаление продуктов из сферы реакции смещает равновесие реакции в сторону прямой реакции (вправо).

2. Повышение температуры сдвигает равновесие реакции в сторону поглощения тепла (эндотермической реакции $\Delta_r H^\circ > 0$), понижение температуры в сторону – выделения тепла (экзотермической $\Delta_r H^\circ < 0$).

3. Увеличение давления смещает равновесие реакции в сторону меньшего числа молей газообразных веществ, уменьшение давления – в сторону большего числа молей газообразных веществ.

Задача 5. Определите направление смещения равновесия реакции

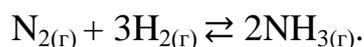


при увеличении температуры и концентрации аммиака, уменьшении давления.

Решение:

1. Уравнение реакции показывает, что прямая реакция экзотермична, а обратная – эндотермична. Увеличение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, для которой ($\Delta_r H^\circ > 0$), т. е. в сторону исходных веществ, влево.

2. Для определения влияния давления необходимо подсчитать объем газообразных веществ в обеих частях уравнения:



$$1 \text{ моль} + 3 \text{ моль} = 2 \text{ моль}.$$

Понижение давления сдвигает равновесие в сторону большего числа молей веществ, т. е. влево, так как число молей левой части уравнения (4) больше числа молей правой части (2).

3. Повышение концентрации продуктов реакции (NH_3) сдвигает равновесие реакции в сторону исходных веществ, в сторону уменьшения $\text{C}(\text{NH}_3)$, т. е. влево.

Тестовое задание 11. Факторы, позволяющие сместить равновесие системы $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{к})} = 2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{Q}$ в сторону продуктов реакции:

- 1) уменьшить концентрацию CO_2
- 2) добавить катализатор
- 3) уменьшить давление
- 4) понизить температуру

Решение:

В соответствии с принципом смещения химического равновесия *Ле-Шателье* сместить равновесие реакции в сторону продуктов реакции, т. е. вправо, можно, если:

- уменьшить давление системы, так как равновесие реакции сместится в сторону большего числа молей, вправо. Число молей газообразных веществ в уравнении следующее $1(\text{CO}_{2(\text{г})}) = 2(\text{CO}_{(\text{г})})$;

• понизить температуру процесса, так как протекание прямой реакции сопровождается выделением тепла – экзотермическая реакция (+Q, а $\Delta_r H^\circ < 0$).

Концентрацию $\text{CO}_{2(\text{г})}$ необходимо увеличить, а в ответе предлагается ее уменьшить. Этот ответ не подходит.

Катализатор одинаково ускоряет прямую и обратную реакции обратимого процесса, т. е. он лишь ускоряет достижение состояния равновесия.

Ответ: 3, 4.

Тестовое задание 12. Равновесная смесь в объеме 100 л содержит 1,6 г H_2 ; 93,6 г I_2 и 377,6 г HI . Значение константы равновесия реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} = 2\text{HI}_{(\text{г})}$ _____.

Решение:

Рассчитаем молярные равновесные концентрации веществ:

$$[\text{H}_2] = \frac{1,6}{2 \cdot 100} = 0,008 \text{ моль};$$

$$[\text{I}_2] = \frac{93,6}{254 \cdot 100} = 0,04 \text{ моль};$$

$$[\text{HI}] = \frac{377,6}{256 \cdot 100} = 0,016 \text{ моль}.$$

Подставим значения в выражение константы равновесия:

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{[0,016]^2}{[0,008] \cdot [0,004]} = 8 \cdot 10^{-1}$$

Ответ: 0,8.

2.4. Тестовые задания по теме:

«Закономерности протекания химических реакций»

Вариант 1

1. Последовательность металлов в порядке увеличения их твердости, если энтропия S° ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) для $\text{Be} = (9,5)$; $\text{Mg} = (32,6)$; $\text{Ca} = (41,7)$; $\text{Sr} = (52,3)$:

- 1) Be
- 2) Mg
- 3) Ca
- 4) S

2. Изменение скорости реакции $\text{F}_2 + 2\text{ClO}_{2(\text{г})} = 2\text{ClO}_2\text{F}_{(\text{г})}$ при увеличении давления в 2 раза, если реакция имеет первый порядок по фтору и по диоксиду хлора

- 1) увеличится в 8 раз
- 2) уменьшится в 8 раз

- 3) увеличится в 4 раза
 4) увеличится в 2 раза
 3. Значение скорости реакции при 60 °С, если при 30 °С скорость реакции равна 0,48 моль/л·с, а $\gamma = 3$ _____ моль/л·с.

4. Способы, снижающие выход NH_3 в реакции $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$, $\Delta_r H^\circ < 0$:

- 1) увеличение температуры
- 2) увеличение концентрации азота
- 3) уменьшение объема
- 4) уменьшение давления

5. Выражение константы равновесия реакции $\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{г})} \dots$

1) $K = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{O}_2] \cdot [\text{NO}]}$

2) $K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{O}_2] \cdot [\text{NO}]}$

3) $K = \frac{[\text{O}_2] \cdot [\text{NO}]}{[\text{NO}_2]^2}$

4) $K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{O}_2]^2 \cdot [\text{NO}]}$

6. Числовое значение стандартной энтальпии образования карбоната магния ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), исходя из трех термохимических уравнений:



составит _____.

7. Значение константы равновесия реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{(\text{г})}$, если равновесная смесь в объеме 10 л содержит 16 г H_2 ; 28,4 г I_2 и 292 г HI _____.

Вариант 2

1. Верными являются утверждения, если для реакции $\Delta_r G^\circ < 0 \dots$

- 1) в равновесной смеси преобладают исходные вещества
- 2) константа равновесия реакции больше единицы
- 3) константа равновесия реакции меньше единицы
- 4) в равновесной смеси преобладают продукты реакции

2. Числовое значение скорости реакции $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{CO}_{(\text{г})} = 2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{CO}_{2(\text{г})}$, константа скорости которой 0,5, а исходная концентрация CO – 3 моль/л _____.

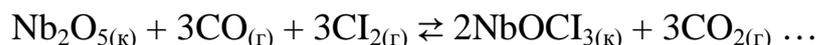
3. На сколько градусов повысится температура, чтобы скорость реакции увеличилась в 27 раз, если $\gamma = 3$ _____.



4. Способы увеличения выхода HCl в реакции:



- 1) уменьшение давления
- 2) увеличение температуры
- 3) увеличение концентрации хлора
- 4) уменьшение температуры
5. Выражение константы равновесия реакции:



$$1) K = \frac{[\text{Nb}_2\text{O}_5] \cdot [\text{CO}]^3 \cdot [\text{Cl}_2]^3}{[\text{CO}_2]^3 \cdot [\text{NbOCl}_3]}$$

$$2) K = \frac{[\text{CO}]^3 \cdot [\text{Cl}_2]^3}{[\text{CO}_2]^3 \cdot [\text{NbOCl}_3]}$$

$$3) K = \frac{[\text{NbOCl}_3]^2 \cdot [\text{CO}_2]^3}{[\text{CO}]^3 \cdot [\text{Nb}_2\text{O}_5]^2 \cdot [\text{Cl}_2]^3}$$

$$4) K = \frac{[\text{CO}_2]^3}{[\text{CO}]^3 \cdot [\text{Cl}_2]^3}$$

6. При взаимодействии 10 г оксида натрия с водой выделяется 36,46 кДж теплоты. Количество теплоты, выделившееся при образовании 200 г гидроксида натрия, составит _____ кДж·моль⁻¹.

7. Если 75 % O₂ превратилось в O₃ в реакции 3O₂ ⇌ 2O₃ при исходной концентрации кислорода 1,2 моль/л, то числовое значение константы равновесия реакции равно _____.

Вариант 3

1. Последовательность галогеноводородов, в порядке увеличения их устойчивости, если стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ (кДж·моль⁻¹) для HF = (271), HCl = (92), HBr = (36), HI = (24):

- 1) HCl
- 2) HF
- 3) HI
- 4) HBr

2. Численное значение скорости реакции



если порядок реакции по цианиду калия и кислороду равен 1, константа скорости 0,05, концентрация исходных веществ 1 моль/л _____.

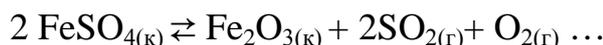
3. На сколько градусов надо повысить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 16 раз ($\gamma = 2$) _____.

4. Соответствие воздействия и направления смещения равновесия реакции: $2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$, $\Delta_r H^\circ < 0$:

- | | |
|--------------------------|--------------------------------|
| 1) повышение температуры | а) в сторону продуктов реакции |
| 2) уменьшение объема | б) в сторону исходных веществ |
| | в) не сместится |

Ответ: 1 – ..., 2 –

5. Выражение константы равновесия реакции:



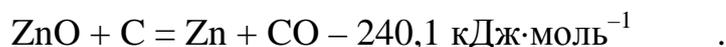
1) $K = \frac{[\text{Fe}_2\text{O}_3] \cdot [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{FeSO}_4]^2}$

2) $K = [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$

3) $K = \frac{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{FeSO}_4]^2}$

4) $K = \frac{1}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$

6. Количество теплоты (кДж), которое необходимо затратить на взаимодействие 15,77 г оксида цинка с углеродом, по реакции



7. Начальные концентрации H_2 и I_2 в реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ составляли по 0,03 моль/л, а равновесная концентрация $\text{HI} = 0,04$ моль/л. Значения равновесной концентрации $[\text{H}_2]$ _____ и $[\text{I}_2]$ _____ моль/л.

Вариант 4

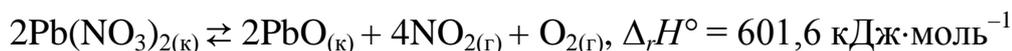
1. Последовательность металлов в порядке увеличения твердости, если значения стандартных энтропий (S° , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) металлов Ti, Pb, Cs, Bi, соответственно, равны: 30,6; 64,8; 84,4; и 56,9:

- 1) Ti
- 2) Bi
- 3) Pb
- 4) Cs

2. Во сколько раз скорость реакции $\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} = 2\text{CO}_{(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})}$ возрастет, если давление в системе увеличить с 1 до 4 атм _____.

3. Значение скорости реакции при 65°C, если при температуре 25°C скорость реакции равна 0,16 моль/л с, а $\gamma = 2$ _____.

4. Воздействия, приводящие к смещению равновесия реакции



вправо:

- 1) понижение давления
- 2) увеличение температуры
- 3) увеличение концентрации кислорода
- 4) уменьшение объема системы
5. Выражение константы равновесия реакции $2\text{NH}_{3(\text{г})} \rightleftharpoons 3\text{H}_{2(\text{г})} + \text{N}_{2(\text{г})} \dots$

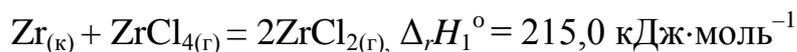
$$1) K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]}$$

$$2) K = [\text{NH}_3]^2$$

$$3) K = [\text{H}_2] \cdot [\text{N}_2]$$

$$4) K = \frac{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]}{[\text{NH}_3]^2}$$

6. Числовое значение стандартной энтальпии образования (кДж·моль⁻¹) газообразного хлорида циркония (II) исходя из двух термохимических уравнений:



составит _____.

7. Если при 930 К константа равновесия реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$ равна 1 и до реакции в смеси было по 1 молю $\text{CO}_{(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, тогда равновесная концентрация компонентов смеси равна _____ моль/л.

Вариант 5

1. Температура начала реакции (К), если $\Delta_r H^\circ = 45 \text{ кДж}$, $\Delta_r S^\circ = 172 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ _____.

2. Соответствие металла и наиболее устойчивой степени окисления, если:



- | | |
|-----------|-------|
| 1) золото | а) +1 |
| 2) таллий | б) +2 |
| 3) свинец | в) +3 |
| | г) +4 |

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 –

3. Концентрации (моль/л) веществ H_2 и O_2 , при которых скорость прямой реакции $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ численно равна константе скорости ...

- 1) 0,5 и 2
- 2) 0,5 и 4
- 3) 1 и 2
- 4) 5 и 0,2

4. Реакции, равновесия которых смещаются в сторону продуктов реакции при понижении температуры и уменьшении давления:

- 1) $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{г})} - 180 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
- 2) $2\text{CO} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(\text{г})} + 566 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
- 3) $4\text{NH}_{3(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 4\text{NO}_{(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 1169,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
- 4) $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})}$, $\Delta_r H^\circ = -98,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$

5. Выражение константы равновесия реакции: $\text{C}_{(\text{граф})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(\text{г})} \dots$

- 1) $K = \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{C}]}$
- 2) $K = \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{H}_2]^2}$
- 3) $K = \frac{[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{C}]}{[\text{CH}_4]}$
- 4) $K = \frac{[\text{H}_2]^2}{[\text{CH}_4]}$

6. Числовое значение энтальпии присоединения 2 моль воды к $\text{BaCl}_{2(\text{т})}$, если энтальпии растворения $\text{BaCl}_{2(\text{т})}$ и $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$ в воде соответственно равны -9 и 20 кДж/моль _____ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

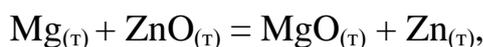
7. При некоторой температуре константа равновесия реакции $\text{C}_{(\text{к})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{г})}$ равна 1. Если начальная концентрация CO_2 равна 2 моль/л, а начальная концентрация O_2 8 моль/л, то равновесная концентрация кислорода _____ моль/л.

Вариант 6

1. Выберите правильные утверждения:

- 1) чем мягче металл, тем больше стандартная энтропия кристаллических тел;
- 2) наименьшей энтропией из всех элементарных веществ обладает алмаз ($S^\circ_{298} = 2,37 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$), так как это самое твердое вещество;
- 3) чем тверже металл, тем больше стандартная энтропия кристаллических тел;
- 4) при повышении давления неупорядоченность частиц вещества уменьшается.

2. Изменение энтальпии ($\Delta_r H^\circ$, $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$) химической реакции



если

$$\Delta_f H^\circ(\text{ZnO}_{(т)}) = -350,6 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1},$$

а

$$\Delta_f H^\circ(\text{MgO}_{(т)}) = -601,8 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$$

составит

1) $-251,2$

2) $+251,2$

3) $+952,4$

4) $-952,4$

3. Концентрации (моль/л) веществ N_2 и H_2 , при которых скорость прямой реакции $\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(г)}$ численно равна константе скорости ...

1) 0,5 и 2

2) 1 и 1

3) 0,25 и 4

4) 0,2 и 5

4. Температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 40°C скорость возросла в 256 раз _____.

5. Соответствие воздействия и направления смещения равновесия реакции



1) повышение температуры

а) увеличит выход HCl

2) увеличение объема

б) уменьшит выход HCl

в) не сместится

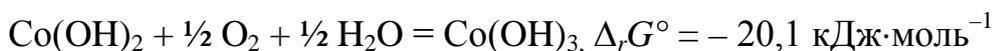
Ответ: 1 – ..., 2 –

6. Если при восстановлении 12,7 г оксида меди (II) углем (с образованием CO) поглощается 8,24 кДж, то энтальпия образования CuO составит _____ кДж·моль $^{-1}$.

7. Численное значение константы равновесия реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(г)}$, если исходные концентрации (моль /л) $\text{COCl}_2 = 0$, $\text{CO} = 2$, $\text{Cl}_2 = 4$, а к моменту равновесия прореагировало 70 % CO _____.

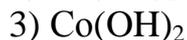
Вариант 7

1. Наиболее легко окисляется гидроксид ...

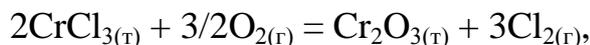


1) $\text{Ni}(\text{OH})_2$





2. Численное значение изменения энтропии ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) при 298 К реакции



если $\Delta_r H^\circ = -222,5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а $\Delta_r G^\circ = -57,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ _____.

3. Изменение скорости прямой реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ при увеличении давления в 2 раза ...

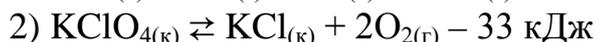
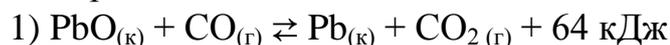
1) уменьшится в 2 раза

2) увеличится в 4 раза

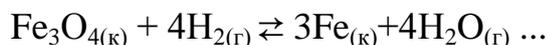
3) увеличится в 8 раз

4) уменьшится в 6 раз

4. Процессы, в которых увеличение температуры и уменьшение давления приведет к смещению химического равновесия в сторону образования продуктов реакции:



5. Выражение константы равновесия реакции водородотермического восстановления оксида железа (III):



1) $K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{H}_2]^4 \cdot [\text{Fe}_3\text{O}_4]}$

2) $K = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$

3) $K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^4 \cdot [\text{Fe}]^3}{[\text{H}_2]^4 \cdot [\text{Fe}_3\text{O}_4]}$

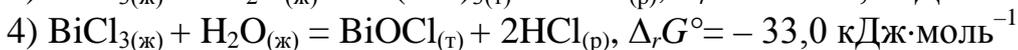
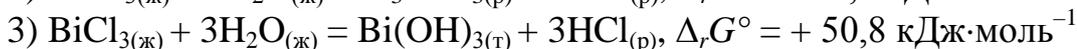
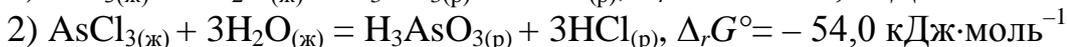
4) $K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{H}_2]^4}$

6. Энтальпия образования MgS , если при взаимодействии 0,5 моль Mg с избытком ромбической серы выделилось 173,6 кДж _____ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

7. Исходные концентрации йода и водорода в системе $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$, если равновесные концентрации (моль/л): $[\text{H}_2] = 0,025$; $[\text{I}_2] = 0,005$; $[\text{HI}] = 0,09$ _____, _____ моль/л.

Вариант 8

1. Последовательность уравнений реакций по увеличению степени гидролиза солей:



2. Если концентрацию CO увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию Cl₂ от 0,02 до 0,06 моль/л, то скорость прямой реакции CO + Cl₂ = COCl₂ возросла, в _____ раз.

3. Продолжительность реакции при 400 К, если при 500 К реакция заканчивается за 10 с, $\gamma = 2,3$ _____ с.

4. Способ уменьшения выхода CO в реакции:



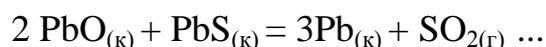
1) уменьшить давление

2) увеличить температуру

3) увеличить концентрацию CH₄

4) увеличить объем

5. Выражение константы равновесия реакции



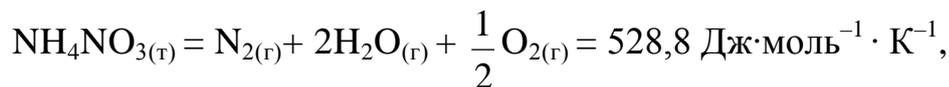
$$1) K = \frac{[\text{SO}_2] \cdot [\text{Pb}]^3}{[\text{PbO}]^2 \cdot [\text{PbS}]}$$

$$2) K = [\text{Pb}]^3 \cdot [\text{SO}_2]$$

$$3) K = \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{PbO}]^2 \cdot [\text{PbS}]}$$

$$4) K = [\text{SO}_2]$$

6. Значение стандартной энтропии нитрата аммония, если при 298 К изменение энтропии реакции



а

$$S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) = 188,72 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ _____ Дж}\cdot\text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

7. Численные значения константы равновесия реакции получения аммиака из водорода и азота при температурах 298 и 1000 К, если $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = -46,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а $\Delta_r S^\circ = -208 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \cdot \text{K}$ _____, _____.

Вариант 9

1. Изменение энтропии реакции сгорания 1 моль глюкозы $C_6H_{12}O_6$ до газообразных CO_2 и H_2O , если известны изменения $\Delta_r H^\circ = -2538,6$ кДж и энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ = -2818,6$ кДж реакции _____ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

2. Изменение скорости прямой реакции $Ti_{(ж)} + 2I_{2(г)} = TiI_{4(г)}$ при увеличении давления в системе в 2 раза ...

- 1) увеличится в 2 раза
- 2) увеличится в 3 раз
- 3) не изменится
- 4) увеличится в 4 раза

3. Температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 50 °С скорость возросла в 1024 раза _____.

4. Процессы, в которых увеличение температуры приведет к смещению химического равновесия в сторону исходных веществ:

- 1) $CO_{2(г)} + C_{(т)} \rightleftharpoons 2CO_{(г)} + Q$
- 2) $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons CO_{2(г)} + H_2 - Q$
- 3) $2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2SO_{3(г)} - Q$
- 4) $2HBr_{(г)} \rightleftharpoons H_{2(г)} + Br_{2(г)} + Q$

5. Выражение константы равновесия реакции



- 1) $K = \frac{[SO_2]^4}{[O_2]^7 \cdot [FeS]^4}$
- 2) $K = \frac{[SO_2]^4}{[O_2]^7}$
- 3) $K = \frac{[SO_2]^4 \cdot [Fe_2O_3]^2}{[O_2]^7 \cdot [FeS]^4}$
- 4) $K = \frac{[Fe_2O_3]^2}{[FeS]^4}$

6. Энтальпия образования (кДж·моль⁻¹) оксида магния, если при его восстановлении массой 8,9 г оксидом углерода (II), по реакции $MgO + CO = Mg + CO_2$, поглощается 69,9 кДж тепла, а энтальпии образования CO и CO_2 соответственно равны -111 и -395 кДж·моль⁻¹ _____.

7. Численное значение константы равновесия реакции $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, если начальная концентрация N_2O_4 составляла 0,08 моль/л, а к моменту наступления равновесия диссоциировало 50 % N_2O_4 _____.

Вариант 10

1. Карбонат, разложение которого возможно при 1000 °С ...



если

$$\Delta_r H^\circ = 178 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1};$$

$$\Delta_r S^\circ = 161 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$$



если

$$\Delta_r H^\circ = 118 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1};$$

$$\Delta_r S^\circ = 175 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$$



при увеличении давления в системе в 2 раза ...

1) увеличится в 4 раза

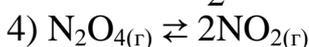
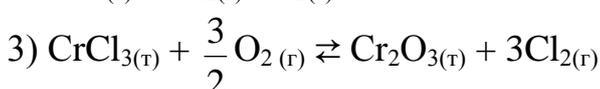
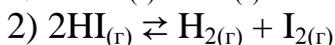
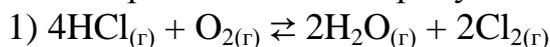
2) увеличится в 3 раз

3) не изменится

4) увеличится в 2 раза

3. Если константа скорости реакции разложения муравьиной кислоты на CO_2 и H_2 в присутствии катализатора при 413 К равна $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а при 458 К – $9,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, то температурный коэффициент скорости реакции равен _____.

4. Процессы, в которых увеличение давления приведет к смещению химического равновесия в сторону исходных веществ:



5. Выражение константы равновесия реакции $2\text{Cu}_{(\text{к})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{к})} \dots$

1) $K = \frac{[\text{Cu}_2\text{O}]}{[\text{O}_2]^{\frac{1}{2}} \cdot [\text{Cu}]^2}$

2) $K = \frac{[\text{SO}_2]^4}{[\text{O}_2]^7}$

3) $K = [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}$

4) $K = \frac{[\text{Cu}]^2 \cdot [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}}{[\text{Cu}_2\text{O}]}$

6. Значение стандартной энтальпии образования (кДж·моль⁻¹) $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})}$, если $\Delta_f H^\circ(\text{NiO}) = -239,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а энтальпия реакции восстановления оксида никеля алюминием $3\text{NiO}_{(\text{к})} + 2\text{Al}_{(\text{к})} = \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{Ni}$ равна $-956,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ _____.

7. Численное значение энергии активации некоторой реакции, если константа скорости ее равна 83,9 при 600 К и 407,0 при 640 К _____



3. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Изучение данной темы позволит студенту

знать:

- основные положения квантово-механической теории строения атома: квантовые числа, правила заполнения многоэлектронного атома (правило Гунда, принцип Паули, правило Клечковского);
- периодический закон и Периодическую систему элементов: взаимосвязь строения атома и положения элемента в Периодической системе;

уметь:

- составлять электронные формулы атомов;
- определять положения элемента в таблице по краткой электронной формуле;
- определять характерные степени окисления элементов и предсказывать их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства.

3.1. Положения квантово-механической теории строения атома

Движение электрона в атоме носит вероятностный характер.

*Околоядерное пространство, в котором с наибольшей вероятностью (0,90–0,95) может находиться электрон, называется **атомной орбиталью** (АО).*

Атомная орбиталь, как любая геометрическая фигура, характеризуется параметрами (координатами), получившими название квантовых чисел (n , l , m_l , m_s). Квантовые числа принимают не любые, а определенные, дискретные (прерывные) значения. Соседние значения квантовых чисел различаются на единицу. Квантовые числа определяют размеры (n), форму (l), ориентацию (m_l) атомной орбитали в пространстве.

Атомные орбитали, которым отвечают значения l , равные 0, 1, 2, 3, называются соответственно s -, p -, d - и f -орбиталями. Занимая ту или иную атомную орбиталь, электрон образует электронное облако, которое у электронов одного и того же атома может иметь различную форму.

Электронное облако характеризуется четырьмя квантовыми числами (n , l , m_l , m_s). Они связаны с физическими свойствами электрона:

- число n (главное квантовое число) характеризует энергетический (квантовый) уровень электрона;
- число l (орбитальное) – момент количества движения (энергетический подуровень);
- число m_l (магнитное) – магнитный момент;
- m_s – спин, возникает за счет вращения электрона вокруг собственной оси.

Согласно **принципу Паули**: *в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковым набором четырех квантовых чисел. По-*



этому в атомной орбитали могут находиться не более двух электронов, отличающихся своими спинами ($m_s = \pm 1/2$).

В [табл. 3.1](#) приведены значения и обозначения квантовых чисел, а также число электронов на соответствующем энергетическом уровне и подуровне.

Устойчивому (невозбужденному) состоянию многоэлектронного атома отвечает такое распределение электронов по атомным орбиталям, при котором энергия атома минимальна. Поэтому они заполняются в порядке последовательного возрастания их энергий. Этот порядок заполнения определяется **правилом Клечковского** (правило $n + l$):

- *заполнение электронных подуровней с увеличением порядкового номера атома элемента происходит от меньшего значения ($n + l$) к большему значению ($n + l$);*
- *при равных значениях ($n + l$) заполняются сначала энергетические подуровни с меньшим значением n .*

Последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней следующая:

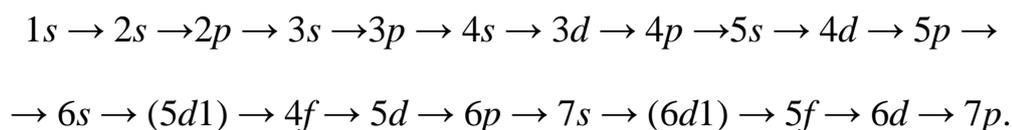


Таблица 3.1

Значения квантовых чисел и максимальное число электронов на квантовых уровнях и подуровнях

Квантовый				Магнитное квантовое число, m_l	Число квантовых состояний (орбиталей) в		Максимальное число электронов на	
Уровень		Подуровень			подуровне, $(2l + 1)$	уровне, n^2	подуровне, $2(2l + 1)$	уровне, $2n^2$
обозначение	главное квантовое число, n	обозначение	орбитальное квантовое число, l					
<i>K</i>	1	<i>s</i>	0	0	1	1	2	2
<i>L</i>	2	<i>s</i>	0	0	1	4	2	8
		<i>p</i>	1	-1, 0, +1	3		6	
<i>M</i>	3	<i>s</i>	0	0	1	9	2	18
		<i>p</i>	1	-1, 0, +1	3		6	
		<i>d</i>	2	-2, -1, 0, +1, +2	5		10	
<i>N</i>	4	<i>s</i>	0	0	1	16	2	32
		<i>p</i>	1	-1, 0, +1	3		6	
		<i>d</i>	2	-2, -1, 0, +1, +2	5		10	
		<i>f</i>	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7		14	

Электронная структура атома может быть изображена также в виде схем размещения электронов в квантовых (энергетических) ячейках, которые являются схематическим изображением атомных орбиталей.

Размещение электронов по атомным орбиталям в пределах одного энергетического уровня определяется **правилом Хунда (Гунда)**: электроны в пределах энергетического подуровня располагаются сначала по одному, а затем, если электронов больше, чем орбиталей, они заполняются уже двумя электронами, или чтобы суммарный спин был максимальным.

Задача 1. Какой энергетический подуровень будет заполняться раньше $3d$ или $4s$?

Решение:

В соответствии с принципом наименьшей энергии (правило Клечковского) энергетическому подуровню $3d$ соответствует сумма $n + l = 3 + 2 = 5$, а подуровню $4s - 4 + 0 = 4$. Следовательно, сначала заполнится подуровень $4s$, а затем $3d$.

Задача 2. Какую высшую и низшую степень окисления проявляют мышьяк, селен и бром? Составьте формулы кислородных и водородных соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

Высшую степень окисления элемента определяет номер группы периодической системы Д. И. Менделеева, в которой он находится.

Низшая степень окисления определяется тем условным зарядом, который приобретает атом при присоединении того количества электронов, которое необходимо для образования устойчивой восьмиэлектронной оболочки (ns^2np^6).

Данные элементы находятся соответственно в главных подгруппах V, VI, VII-групп и имеют структуру внешнего энергетического уровня s^2p^3 , s^2p^4 , s^2p^5 . Следовательно, степени окисления мышьяка, селена, брома в соединениях таковы:

As + 5 (высшая), -3 (низшая) --- As_2O_5 , AsH_3 ;

Se + 6 (высшая), -2 (низшая) --- SeO_3 , Na_2Se ;

Br + 7 (высшая), -1 (низшая) --- $KBrO_4$, KBr .

3.2. Химическая связь

Химической называют связь, возникающую при взаимодействии двух или более атомов, приводящем к снижению полной энергии системы.

Выделяют три основных типа химической связи: *ковалентную, ионную и металлическую*.

Основным типом химической связи является ковалентная.

Ковалентная связь – химическая связь между двумя атомами, осуществляемая общей для этих атомов парой электронов, перекрыванием электронных облаков взаимодействующих атомов.

Для описания механизма химической связи используют метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

Основные положения метода ВС:

1. Связь возникает в результате обобществления пары электронов, сопровождающегося перекрыванием электронных облаков двух взаимодействующих атомов, и является *двухэлектронной двуцентровой*.

2. В образовании связи участвуют либо неспаренные орбитали взаимодействующих атомов (обменный механизм), либо свободные орбитали одного атома и электронная пара другого (донорно-акцепторный механизм).

В зависимости от типа атомных орбиталей, участвующих в образовании связи, и симметрии их перекрывания относительно межъядерной оси различают σ -, π - и δ - ковалентные связи ([рис. 3.1](#)).

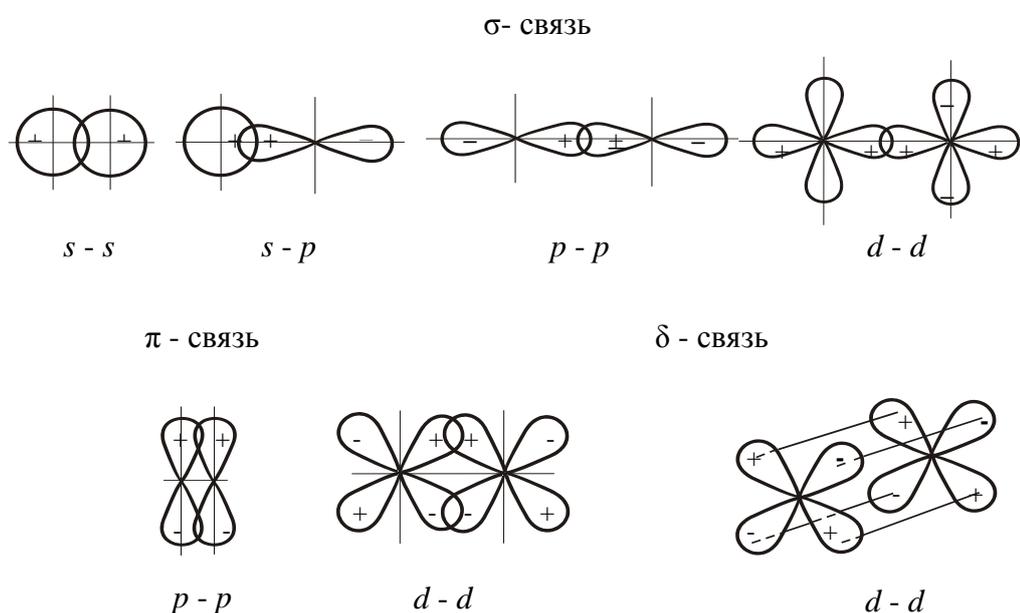


Рис. 3.1. Графические изображения σ -, π - и δ - связей

σ - связь – химическая связь, образующаяся при перекрывании электронных облаков вдоль линии связи.

Задача 3. Что такое гибридизация валентных орбиталей? Какое строение имеют молекулы типа AB_n , если связь в них образуется за счет sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридных орбиталей атома А?

Решение:

Теория валентных связей (ВС) предполагает участие в образовании ковалентных связей не только «чистых» АО, но и «смешанных», так называемых гибридных, АО. При гибридизации первоначальная форма и энергия орбиталей (электронных облаков) взаимно изменяются и образуются орбитали (облака) новой одинаковой формы и одинаковой энергии. Число гибридных орбиталей (q) равно числу исходных. Ответ на поставленный вопрос отражен в [табл. 3.2](#).

Гибридизация орбиталей и пространственная конфигурация молекул

Тип молекулы	Исходные орбитали атома А	Тип гибридизации	Число гибридных орбиталей атома А	Пространственная конфигурация молекулы
AB ₂	$s + p$	sp	2	Линейная
AB ₃	$s + p + p$	sp^2	3	Треугольная
AB ₄	$s + p + p + p$	sp^3	4	Тетраэдрическая

sp -гибридизация возникает при образовании атомом двух связей за счет электронов, находящихся на s - и p - орбиталях и обладающих близкой энергией, характерна для молекул типа AB₂ (BeCl₂). Форма молекулы – линейная, угол – 180°.

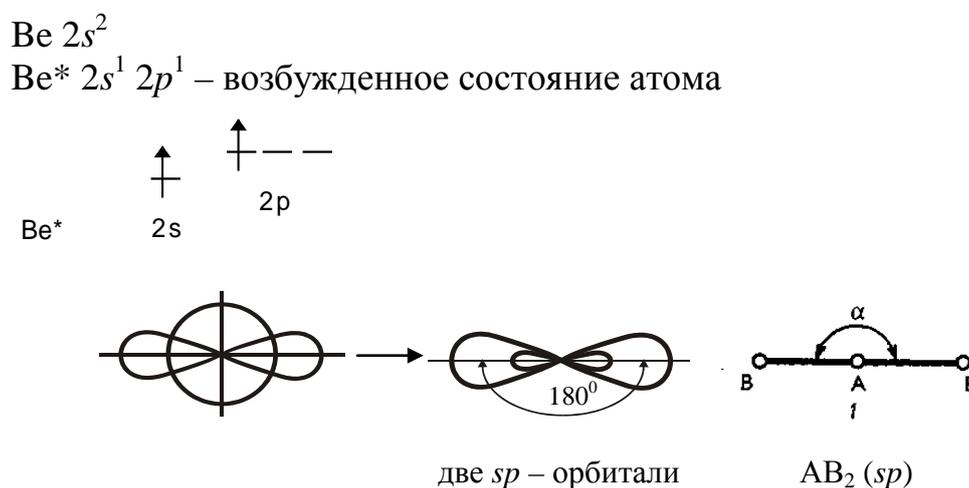
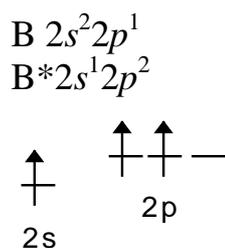


Рис. 3.2. Пространственное расположение sp -гибридных облаков

sp^2 -гибридизация имеет место в частицах состава AB₃ (BCl₃). Форма молекул и ионов — треугольная (плоская), угол связи – 120°.



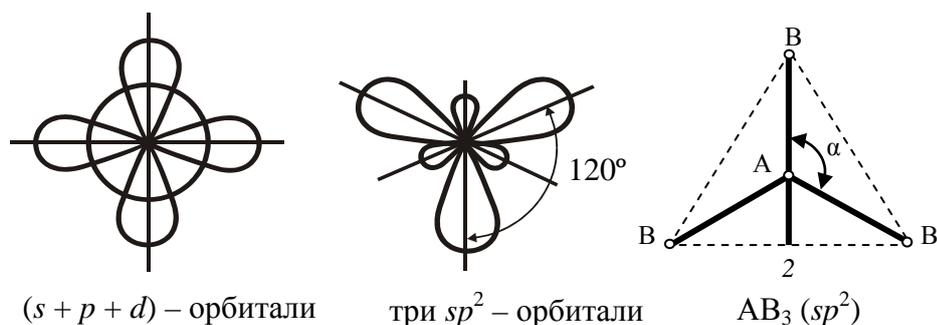


Рис. 3.3. Пространственное расположение sp^2 – гибридных облаков

sp^3 -гибридизация характерна для частиц состава AB_4 (CH_4). Форма – молекулы – тетраэдр, угол связи составляет $109^\circ 28'$.

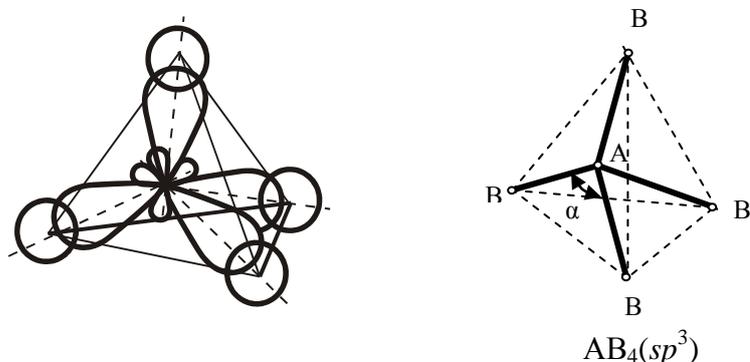
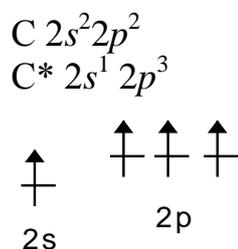


Рис. 3.4. Пространственное расположение sp^3 – гибридных облаков

Задача 4. Определите тип гибридизации и пространственное строение молекул и ионов: $COCl_2$, SO_4^{2-} .

Решение:

Для описания молекул или ионов по методу МВС можно предложить один из возможных алгоритмов.

1. Выделить центральный атом (ЦА) и определить его степень окисления (СО). Как правило, центральный атом занимает позицию, близкую к геометрическому центру атомной группировки. Он находится в относительно более высокой степени окисления.

2. По суммарному числу других атомов найти координационное число (КЧ) центрального атома.

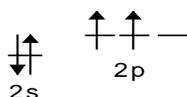
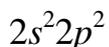
3. Составить электронно-графическую формулу ЦА в состоянии, соответствующем его степени окисления (число неспаренных электронов должно совпадать со степенью окисления).

4. По значению КЧ определить число σ - связей (они равны между собой) и число π - связей (по разности между СО и КЧ).

5. В электронно-графической формуле ЦА слева направо перечислить орбитали, участвующие в образовании σ - связей, и, в случае необходимости, неподеленные пары электронов. Определить тип гибридизации, предсказать форму частицы. Оставшиеся орбитали с неспаренными электронами участвуют в образовании π - связей.

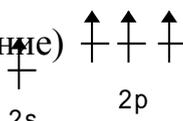


ЦА – атом С



СО ЦА = +4

(основное состояние)

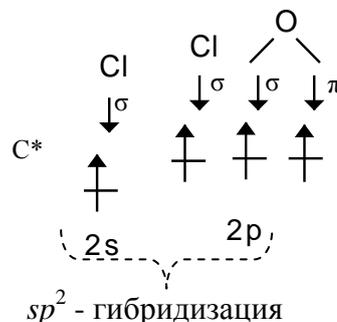


КЧ = 3

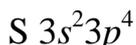


Число σ - св. = 3

Число π - св. = 1 (возбужденное состояние)



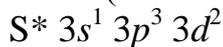
ЦА – атом S



СО ЦА = +6

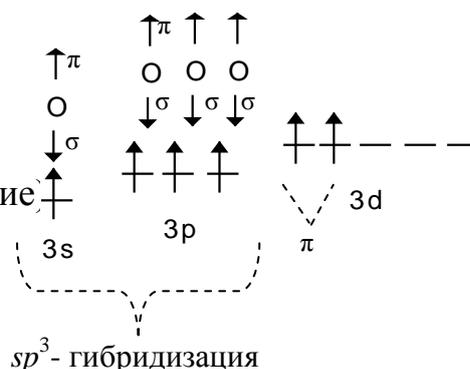
(основное состояние)

КЧ = 4



Число σ - св. = 4 (возбужденное состояние)

Число π - св. = 2



Центральный атом в молекуле COCl₂ – атом углерода, его степень окисления равна (+4). Координационное число определяется по количеству присоединенных атомов, это два атома хлора и один атом кислорода. В возбужденном состоянии число неспаренных электронов (четыре) совпадает со степенью окисления центрального атома, так как атом углерода образует четыре связи по обменному механизму. Из них – три σ - связи (КЧ = 3) и одну π - связь. Так как орбитали, образующие σ - связи, различны по форме и энергии (одна s - и две p - орбитали), то они подвергаются гибридизации. Возникают три sp^2 - гибридных облака, форма молекулы треугольная.



Форма иона тетраэдрическая. Два неспаренных $3d$ - электрона атома серы идут на образование π - связей с кислородом. Они являются нелокализованными, равномерно распределенными между четырьмя атомами кислорода.

Метод молекулярных орбиталей (ММО) – теория, использующая представление о молекулярных орбиталях для расчета различных характеристик молекул.

ММО исходит из предположения, что при образовании химических связей электроны с АО переходят на новые энергетические уровни, называемые *молекулярными орбиталями (МО)*. Заполнение электронами МО происходит по тем же законам, что и атомных орбиталей – в соответствии с принципом Паули, правилом Гунда, принципом минимальной энергии.

Молекулярные орбитали обозначают буквами греческого алфавита $\sigma - \pi - \delta - \varphi$. При сложении АО образуется *связывающая МО* (с наибольшей плотностью между ядрами), при вычитании – *разрыхляющая МО* (с электронной плотностью, концентрирующейся за ядрами). Электроны, находящиеся на *связывающих МО*, имеют энергию *меньшую*, чем на атомных, они связывают ядра атомов. Электроны, находящиеся на *разрыхляющих МО*, имеют энергию *большую*, чем на атомных, и, следовательно, ослабляют связь между двумя атомами.

Образование молекулярных орбиталей из атомных обычно изображают в виде энергетических диаграмм. Химическая связь между двумя атомами возникает при соблюдении следующих *условий*:

- комбинируемые АО должны быть близкими по энергии;
- атомные орбитали, образующие молекулярные орбитали, должны перекрываться;
- обе перекрываемые АО должны быть расположены симметрично относительно межъядерной оси.

По энергии молекулярные орбитали располагаются в следующий ряд:

$$\sigma_{1s}^{св} < \sigma_{1s}^{раз} < \sigma_{2s}^{св} < \sigma_{2s}^{раз} < \sigma_{2pz}^{св} < \pi_{2px}^{св} = \pi_{2py}^{св} < \pi_{2px}^{раз} = \pi_{2py}^{раз} < \sigma_{2pz}^{раз}$$

В силу энергетической близости $2s$ - и $2p$ - орбиталей электроны $\sigma_{2s}^{раз}$ и $\sigma_{2pz}^{св}$ – орбиталей взаимно отталкиваются и вначале заполняются $\pi_{2xy}^{св}$ – орбитали (для элементов второго периода от Li_2 до N_2).

Исходя из распределения электронов по молекулярным орбиталям определяют такие характеристики связи, как ее устойчивость и магнитные свойства.

Устойчивость молекулы определяется соотношением количества связывающих и разрыхляющих электронов. Мерой прочности связи служит величина, называемая *порядком связи (n)*.



$$n = \frac{\sum e_{\text{св}} - \sum e_{\text{раз}}}{2}$$

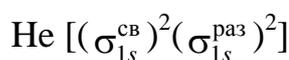
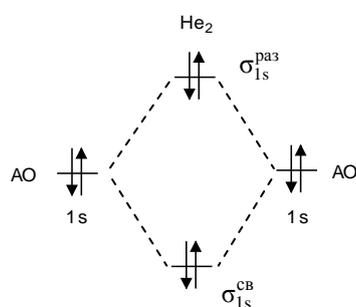
Если $\sum e_{\text{св}} > \sum e_{\text{раз}}$, то образующаяся молекула устойчива. При равенстве $\sum e_{\text{св}} = \sum e_{\text{раз}}$ – молекула неустойчива, так как разрыхляющие электроны в бóльшей степени ослабляют связь, чем ее укрепляют электроны связывающие.

По магнитным свойствам соединения делятся на *парамагнитные* (имеют неспаренные электроны) и *диамагнитные* (все электроны спарены).

Задача 5. Определите порядок связи и строение молекул по методу МО.

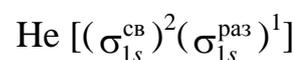
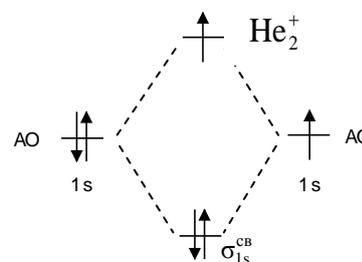
Молекула He_2 и молекулярный ион He_2^+ .

Энергетическая диаграмма этих частиц имеет следующий вид:



$$n = 0$$

Молекула не образуется

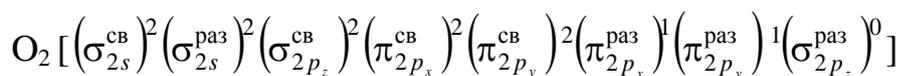


$$n = \frac{2-1}{2} = 0,5$$

Ион устойчив.

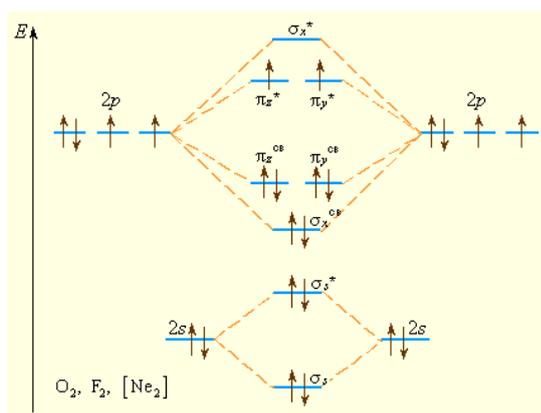
Молекула O_2 .

Будем учитывать только валентные электроны. $2\text{O}[2s^2 2p^4]$:



Количество МО равно сумме атомных ($\text{MO}^{\text{O}_2} = 8$), число электронов на связывающих орбиталях – 8, на разрыхляющих – 4, кратность связи

$$n = \frac{8-4}{2} = 2$$



Молекула O_2 устойчива, парамагнитна (есть два неспаренных электрона).

3.3. Тестовые задания по теме

«Периодическая система элементов и химическая связь»

Вариант 1

1. Значение, которое принимает спиновое квантовое число, если известно, что на s -подуровне расположено 2 электрона:

- 1) $-1/2$
- 2) $+1/2$
- 3) $\pm 1/2$
- 4) 1

2. Согласно периодическому закону, свойства атомов находятся в периодической зависимости от _____.

3. Количество свободных $4p$ - орбиталей в атоме Ge _____.

4. Соответствие типа элемента и его электронной конфигурации:

- | | |
|-----------------|---|
| 1) s -элемент | а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ |
| 2) d -элемент | б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ |
| 3) f -элемент | в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^7 5s^2 5p^6 6s^2$ |
| | г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$ |

5. Последовательность электронных конфигураций элементов в порядке увеличения их высшей степени окисления:

- 2) $2s^2 2p^2$
- 3) $3s^2 3p^4$
- 4) $4s^2 3d^3$
- 5) $5s^2 4d^1$

6. Тип гибридизации электронных облаков в молекуле CO_2 _____ и пространственная конфигурация этой молекулы _____.

7. Порядок связи в молекуле N_2 , рассчитанный с использованием ММО _____.

Вариант 2

- Последовательность заполнения электронами подуровней согласно правилу Клечковского: $4f, 5p, 6s, 5s$
- Значение, соответствующее спиновому квантовому числу $m_s \dots$
 - $1, 2, 3 \dots \infty$
 - $0 \dots (n - 1)$
 - $-1 \dots 0 \dots +1$
 - $-1/2; +1/2$
- Квантовое число, характеризующее магнитный момент электрона, и расположение орбиталей в пространстве _____, его обозначение _____.
- Количество свободных $3d$ - орбиталей в атоме V _____.
- Соответствие конфигурации валентных электронов и формул высшего оксида с его кислотно-основными свойствами:

1) $3d^5 4s^2$	а) R_2O_7 , кислотный
2) $4s^2 4p^2$	б) RO_2 , амфотерный
3) $4s^2 4p^1$	в) RO_2 , основной
4) $3p^6 4s^2$	г) RO , основной
	д) R_2O_3 , амфотерный
- Тип гибридизации (МВС) электронных облаков в молекуле BeH_2 и пространственная конфигурация этой молекулы _____, _____.
- Порядок связи в молекуле He_2^+ , рассчитанный с использованием ММО _____.

Вариант 3

- Последовательность заполнения электронами подуровней согласно правилу Клечковского:
 - $5s$
 - $4s$
 - $4p$
 - $3d$
- Значение магнитного квантового числа при орбитальном квантовом числе, равном нулю _____.
- Невозможные состояния электрона в атоме:
 - $2s^2$
 - $2d^{10}$
 - $3f^{14}$
 - $4d^{10}$
- Соответствие квантового числа, его обозначения и характеристики:

1) главное (n)	а) магнитный момент, возникает за счет вращения электрона вокруг собственной оси
2) орбитальное (l)	б) характеризует энергетический (квантовый) уровень электрона
3) магнитное (m_l)	в) характеризует энергетический подуровень и форму электронного облака

- 4) спиновое (m_s) г) определяет расположение орбиталей в пространстве
д) определяет взаимосвязь всех квантовых чисел

Ответ: 1 – ...; 2 – ...; 3 – ...; 4 –

5. Низшая степень окисления элемента и формула водородного соединения элемента, на валентном слое которого расположено 6 спаренных электронов и 1 свободный

- 1) –1; HR
2) –2; HR₂
3) –3; HR₃
4) –4; HR₄

6. Тип гибридизации электронных облаков в молекуле BeH₂ и пространственная конфигурация этой молекулы _____, _____.

7. Порядок связи в молекулярном ионе NO⁺, рассчитанный с использованием ММО _____.

Вариант 4

1. Значение соответствующее орбитальному квантовому числу 1

- 1) 1, 2, 3...∞
2) 0...(n – 1)
3) –1...0...+1
4) –1/2; +1/2

2. Правило расположения электронов на подуровне таким образом, чтобы их суммарный спин был максимален _____.

3. Квантовое число и его обозначение, характеризующее энергию электрона на энергетическом уровне _____.

4. Соответствие типа элемента и его электронной конфигурации:

- 1) *p*-элемент а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$
2) *s*-элемент б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$
3) *d*-элемент в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^7 5s^2 5p^6 6s^2$
г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$

Ответ: 1 – ...; 2 – ...; 3 –

5. Соответствие положения элемента в Периодической системе конфигурации валентных электронов:

- 1) 6 период, группа III B а) $6s^2 6p^1$
2) 6 период, группа III A б) $6s^2 5d^1$
3) 6 период, группа VI B в) $3s^2 3p^4$
4) 3 период, группа VI A г) $6s^2 5d^4$
д) $6s^2 6p^4$

Ответ: 1 – ...; 2 – ...; 3 – ...; 4 –

6. Тип гибридизации электронных облаков в молекуле BCl₃ с точки зрения МВС и пространственная конфигурация этой молекулы _____, _____.

7. Порядок связи в молекуле NO, рассчитанный с использованием ММО _____.

Вариант 5

1. Значения, соответствующие магнитному квантовому числу m_l ...

- 1) 1, 2, 3...∞
- 2) 0...(n - 1)
- 3) -3...0...+3
- 4) -1/2; +1/2

2. Количество свободных 3d-орбиталей в атоме Ti _____ .

3. Соответствие типа элемента и его электронной конфигурации:

- | | |
|--------------|---|
| 1) p-элемент | а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$ |
| 2) d-элемент | б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ |
| 3) f-элемент | в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^3 5s^2 5p^6 6s^2$ |
| | г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$ |

Ответ: 1 - ...; 2 - ...; 3 -

4. Соответствие положения элемента в Периодической системе распределению электронов на энергетических слоях:

- | | |
|--------------------------|----------------|
| 1) 4 период, группа II В | а) 2, 8, 8, 2 |
| 2) 4 период, группа IV В | б) 2, 8, 18, 2 |
| 3) 4 период, группа IV А | в) 2, 8, 18, 4 |
| 4) 4 период, группа II А | г) 2, 8, 10, 2 |
| | д) 2, 8, 12, 2 |

Ответ: 1 - ...; 2 - ...; 3 - ...; 4 -

5. Низшая отрицательная степень окисления элемента, соответствующая электронно-графической формуле $4s^2 4p^4$ _____.

6. Тип гибридизации электронных облаков в молекуле GeCl_4 _____ пространственная конфигурация этой молекулы _____ по методу МВС.

7. Порядок связи молекулы CO и объяснение строения этой молекулы с использованием ММО _____, _____.

Вариант 6

1. Последовательность заполнения электронами подуровней согласно правилу Клечковского: 3s, 5p, 4s, 3p.

2. Квантовое число и его обозначение, характеризующее магнитный момент вращения электрона вокруг собственной оси _____.

3. Соответствие типа элемента и его электронной конфигурации:

- | | |
|--------------|---------------------|
| 1) f-элемент | а) $5s^2 4d^{10}$ |
| 2) s-элемент | б) $5s^2 5p^6$ |
| 3) p-элемент | в) $6s^2 4d^1 4f^1$ |
| | г) $5s^2$ |

Ответ: 1 - ...; 2 - ...; 3 -

4. Конфигурация валентных электронов при расположении на третьем энергетическом уровне 2 спаренных электронов и 1 свободного _____.



5. Соответствие положения элемента в Периодической системе конфигурации валентных электронов:

- | | |
|---------------------------|---------------|
| 1) 5 период, группа III В | а) $5s^25p^1$ |
| 2) 5 период, группа III А | б) $5s^24d^1$ |
| 3) 5 период, группа V В | в) $3s^23p^3$ |
| 4) 3 период, группа V А | г) $5s^24d^3$ |
| | д) $5s^25p^3$ |

Ответ: 1 – ...; 2 – ...; 3 – ...; 4 –

6. Тип гибридизации электронных облаков в молекуле BeH_2 _____ пространственная конфигурация этой молекулы _____ по методу МВС.

7. Порядок связи молекулы NO и объяснение строения этой молекулы с использованием ММО _____, _____.

Вариант 7

1. Последовательность заполнения электронами подуровней согласно правилу Клечковского: $6s, 5s, 4f, 5d$.

2. Значение, соответствующее главному квантовому числу n ...

- 1) 1, 2, 3...∞
- 2) 0...(n – 1)
- 3) – 1...0...+ 1
- 4) – 1/2; + 1/2

3. Количество свободных $4d$ -орбиталей в атоме Zr _____.

4. Соответствие положения элемента в периодической системе конфигурации валентных электронов:

- | | |
|---------------------------|---------------|
| 1) 4 период, группа III В | а) $4s^24p^1$ |
| 2) 4 период, группа III А | б) $4s^23d^1$ |
| 3) 4 период, группа IVB | в) $3s^23p^2$ |
| 4) 3 период, группа IV А | г) $4s^23d^2$ |
| | д) $4s^24p^2$ |

Ответ: 1 – ...; 2 – ...; 3 – ...; 4 –

5. Низшая отрицательная степень окисления элемента, соответствующая электронно-графической формуле $4s^24p^5$ _____.

6. Тип гибридизации электронных облаков в молекуле CH_4 _____ пространственная конфигурация этой молекулы _____ по методу МВС.

7. Порядок связи молекулы CO _____ и объяснение строения этой молекулы с использованием ММО _____.

Вариант 8

1. Значения магнитного квантового числа при орбитальном квантовом числе, равном двум

- 1) 0
- 2) – 1, 0, 1
- 3) – , – 1, 0, 1, 2
- 4) – 3, – 2, – 1, 0, 1, 2, 3

2. Последовательность заполнения электронных уровней и подуровней, согласно правилу Клечковского: $4f$; $5p$; $5f$; $6d$; $7s$.

3. Положение элемента в Периодической системе, если известно, что на 4-м энергетическом уровне расположено 12 электронов, а на 5-м – 2 электрона _____.

4. Соответствие распределения электронов по слоям и электронной конфигурации валентных электронов элемента:

- | | |
|----------------|------------------|
| 1) 2, 8, 18, 2 | а) $4s^23d^{10}$ |
| 2) 2, 8, 8, 2 | б) $4s^24p^0$ |
| 3) 2, 8, 18, 6 | в) $4s^24d^2$ |
| 4) 2, 8, 10, 2 | г) $4s^24p^4$ |
| | д) $4s^23d^4$ |

Ответ: 1 – ...; 2 – ...; 3 – ...; 4 –

5. Низшая степень окисления элемента и формула водородного соединения, на валентном слое которого расположено 4 спаренных электрона и 2 неспаренных электрона ...

- 1) – 1; HR
- 2) – 2; H₂R
- 3) – 3; H₃R
- 4) – 4; H₄R

6. Тип гибридизации электронных облаков в молекуле SiF₄ _____ пространственная конфигурация этой молекулы _____ по методу МВС.

7. Порядок связи молекулы O₂ _____ и объяснение строения этой молекулы с использованием ММО _____.

Вариант 9

1. Значения магнитного квантового числа при орбитальном квантовом числе, равном трем _____.

2. Правило Клечковского (правило $n + l$) определяет _____.

3. Соответствие квантового числа и его значения:

- | | |
|------------------------|------------------|
| 1) главное (n) | а) 1, 2, 3...∞ |
| 2) орбитальное (l) | б) – 1...0...+ 1 |
| 3) магнитное (m_l) | в) 0...(n – 1) |
| 4) спиновое (m_s) | г) 2(2l + 1) |
| | д) –1/2; + 1/2 |

Ответ: 1 – ...; 2 – ...; 3 – ...; 4 –

4. Положение элемента в Периодической системе, если известно, что на внешнем 5-м энергетическом уровне расположено 5 электронов _____.

5. Количество свободных 4p-орбиталей в атоме Ge _____.

6. Тип гибридизации электронных облаков в молекуле SiCl₄ и угол связи в молекуле по методу МВС _____, _____.

7. Порядок связи молекулы CO _____ и объяснение строения этой молекулы с использованием ММО _____.

Вариант 10

1. Квантовое число, которое принимает значения от 0 до $(n - 1)$...

- 1) главное (n)
- 2) орбитальное (l)
- 3) магнитное (m_l)
- 4) спиновое (m_s)

2. Соответствие правила заполнения многоэлектронного атома и основы его определения:

- | | |
|-------------------------|--|
| 1) правило Клечковского | а) последовательность заполнения электронных уровней и подуровней |
| 2) правило Гунда | б) расположение электронов на орбиталях внутри подуровня |
| 3) принцип Паули | в) невозможность нахождения в атоме электронов с одинаковым набором всех квантовых чисел |

Ответ: 1 – ...; 2 – ...; 3 – ...; 4 –

3. Распределение электронов по слоям для элемента, расположенного в 5 периоде VI A группе _____.

4. Положение элемента в Периодической системе, если у него на 3 энергетическом уровне на $3p$ -подуровне максимальное количество неспаренных электронов ...

- 1) 5 период, группа III A
- 3) 3 период, группа V A
- 2) 5 период, группа III B
- 4) 3 период, группа V B

5. Высшая степень окисления элемента и формула его кислородного соединения, если валентная формула включает 5 неспаренных электронов при $n = 4$ _____.

6. Тип гибридизации электронных облаков в молекуле BF_3 _____ пространственная конфигурация этой молекулы _____ по методу МВС.

7. Порядок связи молекулы CO _____ и объяснение строения этой молекулы с использованием ММО _____.

4. РАСТВОРЫ

Изучение данной темы позволит студенту

знать:

- основные способы выражения содержания веществ в растворах (массовая доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалентов);
- основные физико-химические свойства растворов неэлектролитов (1-й и 2-й законы Рауля, уравнение Вант-Гоффа);
- свойства растворов электролитов (степень и константа электролитической диссоциации, водородный показатель, типы гидролиза солей, степень и константа гидролиза, произведение растворимости);

уметь:

- рассчитывать: концентрацию растворов, количество вещества, необходимое для приготовления раствора;
- проводить расчеты для растворов неэлектролитов: изменение давления пара над раствором, понижение температуры кипения и температуры замерзания, осмотическое давление;
- рассчитывать pH раствора через концентрацию, степень и константу диссоциации;
- составлять уравнения гидролиза солей, определять влияние различных факторов на гидролиз;
- проводить пересчеты произведения растворимости и растворимости веществ и определять условия выпадения осадка.

4.1. Способы выражения концентрации растворов

Раствор – однофазная многокомпонентная система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов и продуктов их взаимодействия.

Состав раствора количественно принято выражать через безразмерные относительные величины – доли (массовую, объемную, молярную) и размерные величины – концентрации. Концентрация показывает отношение массы или количества растворенного вещества к единице объема раствора.

Задача. Вычислите:

- а) массовую долю растворенного вещества (ω , %);
- б) нормальность (n);
- в) молярность (c);
- г) моляльность (cm);
- д) титр (T) раствора H_3PO_4 , полученного при растворении 18 г H_3PO_4 в 282 см^3 воды, если относительная плотность полученного раствора составляет $1,031 \text{ г/см}^3$.



Концентрацией раствора называется содержание растворенного вещества в определенной массе или в определенном объеме раствора или растворителя:

а) **массовая доля растворенного вещества** (ω) показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащееся в 100 г (единиц массы) раствора. Так как массу 282 см³ воды можно принять равной 282 г, то масса полученного раствора $18 + 282 = 300$ г.

Из формулы:

$$\omega = \frac{m_x}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100, \%$$

$$\omega = (18/300) \cdot 100 = 6 \%;$$

б) **молярная концентрация** (M) определяется числом молей вещества в 1 л раствора:

$$C = \frac{m}{M \cdot V}, \text{ моль/л.}$$

Масса 1 л раствора 1031 г. Масса кислоты в 1 л раствора составит:

$$x = 1031 \cdot 18/300 = 61,86 \text{ г.}$$

Молярность раствора получим делением массы H_3PO_4 в 1 л раствора на молярную массу H_3PO_4 (97,99 г/моль):

$$c = 61,86/97,99 = 0,63 \text{ моль/л;}$$

в) **молярная концентрация эквивалентов**, или нормальность (C_N), показывает число моль-эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора.

$$C = \frac{m}{M_{\text{э}} \cdot V}, \text{ моль-экв/л}$$

Так как

$$M_{\text{э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = M/3 = 97,99/3 = 32,66 \text{ моль-экв,}$$

то

$$C_N = 61,86/32,66 = 1,89 \text{ моль-экв/л;}$$

г) **моляльность раствора** – число молей вещества в 1000 г растворителя:

$$C_m = \frac{m_1}{M \cdot m_2}, \text{ моль/кг,}$$

где m_2 – масса растворителя, m_1 – масса растворенного вещества.

Следовательно:



$$C_m = 18\,1000 / 98\,282 = 0,65 \text{ моль / 1кг воды};$$

д) *титр* раствора (Т) – число граммов растворенного вещества, содержащихся в 1 мл раствора.

Так как в 1 л³ раствора содержится 61,86 г кислоты, то

$$T = 61,86 / 1000 = 0,06186 \text{ г/мл.}$$

Задача. Смешали растворы хлорида натрия ($\omega = 10\%$, $\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$) и нитрата серебра ($\omega = 5\%$, $\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$) объемами 1 дм³ и 2 дм³ соответственно. Вычислите массовую долю каждого из растворенных веществ в окончательном растворе.

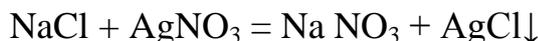
Решение:

Определяем число молей NaCl и AgNO₃.

$$n(\text{NaCl}) = m(\text{NaCl}) / M(\text{NaCl}) = 1000 \cdot 1,07 \cdot 0,1 / 58,5 = 1,83 \text{ моль},$$

$$n(\text{AgNO}_3) = m(\text{AgNO}_3) / M(\text{AgNO}_3) = 2000 \cdot 1,05 \cdot 0,05 / 170 = 0,62 \text{ моль}.$$

Поскольку NaCl и AgNO₃ реагируют



в эквивалентных количествах, из соотношения числа молей NaCl и AgNO₃ делаем вывод, что в недостатке нитрат серебра.

По нему и ведется дальнейший расчет: 0,62 моль AgNO₃ реагирует с 0,62 моль NaCl, в результате реакции выпадает осадок 0,62 моль AgCl и в растворе появляется 0,62 моль NaNO₃. Кроме того, в растворе остается 1,83 – 0,62 = 1,21 моль не прореагировавшего NaCl.

Масса окончательного раствора складывается из масс двух растворов за вычетом массы выпавшего AgCl:

$$\begin{aligned} m(\text{кон. р-ра}) &= m(\text{1-го р-ра}) + m(\text{2-го р-ра}) - m(\text{AgCl}) = \\ &= 1000 \cdot 1,07 + 2000 \cdot 1,05 - 0,62 \cdot M(\text{AgCl}) = \\ &= 1000 \cdot 1,07 + 2000 \cdot 1,05 - 0,62 \cdot 143,5 = 1070 + 2100 - 89 = 3081 \text{ г.} \end{aligned}$$

Находим массовые доли солей в окончательном растворе:

$$\omega(\text{NaNO}_3) = (0,62 \cdot M(\text{NaNO}_3) / 3081) \cdot 100 = 1,71\%,$$

$$\omega(\text{NaCl}) = (1,21 \cdot M(\text{NaCl}) / 3081) \cdot 100 = 2,30\%.$$

4.2. Растворы неэлектролитов

Неэлектролитами называют вещества, в растворах которых не содержатся в заметной концентрации ионы.

К физико-химическим свойствам растворов относятся:

- 1) понижение давления пара над раствором;
- 2) понижение температуры замерзания;
- 3) повышение температуры кипения;
- 4) осмотическое давление.

1 закона Рауля. Относительное понижение давления насыщенного пара раствора равно мольной доле растворенного вещества:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} \text{ или } \frac{\Delta P}{P_0} = X_2,$$

где P_1^0 – давление насыщенного пара растворителя, P_1 – давление насыщенного пара раствора, ΔP – показывает величину понижения давления пара,

$X_2 = \frac{n_2}{N + n_2}$ – мольная доля растворенного вещества.

2 закон Рауля. Повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации разбавленных растворов пропорционально их концентрации и не зависит от природы растворенного вещества:

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

где E – эбулиоскопическая и K – криоскопическая постоянные растворителя, C_m – моляльная концентрация раствора.

Константы (E и K) не зависят от природы растворенного вещества, а характеризуют лишь растворитель, их величины для различных растворителей приводятся в таблицах. Так, $E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52^\circ$ и $K_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52^\circ$. Это означает, что одномоляльные растворы неэлектролита будут кипеть при $100,52^\circ \text{C}$, а кристаллизоваться при температуре $-1,86^\circ \text{C}$.

Метод определения понижения температур кристаллизации растворов называется **криоскопией**, а метод определения повышения температур кипения растворов – **эбулиоскопией**.

Осмотическое давление

Осмозом называется самопроизвольный перенос вещества через полупроницаемую мембрану, разделяющую два раствора различной концентрации или чистый растворитель и раствор.

Давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы осмос прекратился, называют **осмотическим** (π).



Уравнение Вант–Гоффа:

$$P_{\text{осм}} = C \cdot R \cdot T.$$

Задача. При 25 °С давление насыщенного пара воды составляет 3,166 кПа (23,75 мм рт. ст.). Определите при той же температуре давление насыщенного пара над 5 % водным раствором карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Решение:

Для расчета по формуле

$$P_1 = N_1 P_0$$

нужно вычислить мольную долю растворителя N_1 . В 100 г раствора содержится 5 г карбамида (мольная масса 60 г/моль) и 95 г воды (мольная масса 18 г/моль). Количество карбамида и воды соответственно равно:

$$v_2 = 5/60 = 0,083 \text{ моль}; v_1 = 95/18 = 5,278 \text{ моль}.$$

Находим мольную долю воды:

$$N_1 = v_1/(v_1 + v_2) = 5,278/(5,278 + 0,083) = 5,278/5,361 = 0,985.$$

Следовательно:

$$P_1 = 0,985 \cdot 3,166 = 3,119 \text{ кПа (или 23,31 мм рт. ст.)}.$$

Задача. Рассчитайте, при какой температуре должен кристаллизоваться раствор, содержащий в 250 г воды 54 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Решение:

$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ г/моль}$. По формуле для cm определим моляльность раствора: $cm = 54 \cdot 1000/180 \cdot 250 = 1,2 \text{ моль /1000 г воды}$.

По формуле:

$$\Delta t_{\text{крист}} = K_{\text{кр}} C_m$$

находим

$$\Delta t_{\text{крист}} = 1,86 \cdot 1,20 = 2,23 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Следовательно, раствор будет кристаллизоваться при $-2,23 \text{ }^\circ\text{C}$.

Задача. Определите молекулярную массу неэлектролита, если его навеска массой 17,64 г была растворена в воде и объем раствора доведен до 1000 см^3 . Измеренное осмотическое давление раствора оказалось равным $2,38 \cdot 10^5 \text{ Па}$ при 20 °С.

Решение:

Подставляя экспериментальные данные в уравнение Вант–Гоффа

$$M = mRT/PV$$

получим:

$$M = 17,64 \cdot 8,31 \cdot 293 / 2,38 \cdot 105 \cdot 10^{-3} = 180,3 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$$

или

$$M = 180,3 \text{ г/моль.}$$

Молекулярная масса равна 180,3 а. е. м.

Задача. Чему равно при 0 °С осмотическое давление растворов неэлектролитов молярных концентраций: 0,100; 0,800; 0,025 моль/дм³?

Решение:

Так как все растворы неэлектролитов молярной концентрации 1 моль/дм³ имеют одинаковое осмотическое давление, равное $22,7 \cdot 10^5$ Па при 0 °С, то осмотическое давление растворов неэлектролитов заданных концентраций будет равно $2,27 \cdot 10^5$; $1,82 \cdot 10^6$; $2,67 \cdot 10^4$ Па соответственно.

4.3. Растворы электролитов

Ионное произведение воды. Водородный показатель. Чистая вода почти не проводит электрический ток и является очень слабым электролитом. Равновесие в воде: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ характеризуется константой диссоциации:

$$K_{\text{д}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Подставив в это выражение соответствующие значения (при $t = 22$ °С $K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,56$ молей), получим следующее выражение для константы равновесия:

$$K = K_{\text{д}} [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Произведение равновесных концентраций ионов H^+ и OH^- называется *ионным произведением воды*, обозначается K_w .

Прологарифмировав выражение и принимая за *водородный* показатель $p\text{H} = -\lg [\text{H}^+]$ и *гидроксильный* показатель $p\text{OH} = -\lg [\text{OH}^-]$, получим следующее выражение:

$$p\text{H} + p\text{OH} = pK_w \cong 14,$$

где $pK_w = -\lg K_w$.

На основании величины K_w определяется шкала $p\text{H}$:

нейтральный раствор $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$	$p\text{H} = 7$	$p\text{OH} = 7$
кислый раствор $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$	$p\text{H} < 7$	$p\text{OH} > 7$
щелочной раствор $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$	$p\text{H} > 7$	$p\text{OH} < 7$

Тестовое задание. pH раствора, концентрация ионов водорода в котором равна $4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ _____.

Решение:

$$pH = -\lg [H^+].$$

$$pH = -\lg (4 \cdot 10^{-3}) = -\lg 4 - \lg 10^{-3} = 3 - \lg 4 = 3 - 0,6 = 2,40.$$

Ответ: $pH = 2,40$.

Тестовое задание. Концентрация ионов водорода в растворе, pH которого равен 4 ...

- 1) 10^{-4}
- 2) 10^{-10}
- 3) 4
- 4) 10

Решение:

Согласно условию задачи $-\lg [H^+] = 4$. Следовательно: $\lg [H^+] = -4$. Отсюда через логарифм находим: $[H^+] = 10^{-4}$ моль/л.

Ответ: 1.

Тестовое задание. Концентрация гидроксид-ионов в растворе, pH которого равен 10 _____.

Решение:

Из соотношения $pH + pOH = 14$ находим:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 10 = 4.$$

Отсюда: $-\lg [OH^-] = 4$ или $\lg [OH^-] = -4$.

Этому значению логарифма соответствует значение 10^{-4} . Следовательно: $[OH^-] = 10^{-4}$ моль/дм³.

Ответ: 10^{-4} моль/дм³

Тестовое задание. Степень диссоциации (%) и концентрация ионов водорода $[H^+]$ при диссоциации 0,1 М раствора H_2S по первой ступени, если константа диссоциации H_2S по первой ступени равна $6 \cdot 10^{-8}$ _____%, _____ (моль/л).

Решение:

1. $H_2S = H^+ + HS^-$,
2. $HS^- = H^+ + S^{2-}$,

$$\alpha^2 = K / c$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-8}}{0,1}} = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ или } 7,8 \cdot 10^{-2} \%;$$

$$[H^+] = \alpha \cdot C = 7,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1 = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Гидролиз солей. Реакция обменного взаимодействия химического соединения с молекулами воды с образованием слабого электролита называется *гидролизом*.

Причиной гидролиза является нарушение равновесия электролитической диссоциации воды, а его движущей силой – образование малодиссоциированного вещества. Гидролиз соединений сопровождается изменением pH раствора. Встречаются два типа гидролиза: гидролиз солей и гидролиз солеобразных бинарных соединений (карбиды, нитриды, фосфида, сульфиды и др.), а также ковалентных галогенидов некоторых металлов и неметаллов, таких как $TiCl_4$, $SnCl_4$, PCl_5 и др.

Гидролиз солей включает две основные стадии: полную электролитическую диссоциацию соли на ионы и последующий гидролиз (теория Аррениуса) или протолиз (теория Бренстеда и Лоури) образовавшихся ионов.

В зависимости от силы исходной кислоты и исходного основания соли выделяют три типа гидролиза.

Задание. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей:

- а) KCN;
- б) Na_2CO_3 ;
- в) $ZnSO_4$.

Определите реакцию среды растворов этих солей.

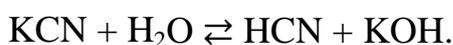
Решение:

1. Цианид калия KCN – соль слабой одноосновной кислоты HCN и сильного гидроксида KOH. При растворении в воде молекулы KCN полностью диссоциируют на катионы K^+ и анионы CN^- . Катионы K^+ не могут связывать ионы OH^- воды, так как KOH – сильный электролит. Анионы же CN^- связывают ионы H^+ воды, образуя молекулы слабого электролита HCN.

Соль гидролизуеться по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:

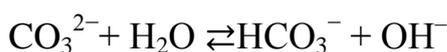


или в молекулярной форме:



В результате гидролиза в растворе появляется некоторый избыток ионов OH^- , поэтому раствор KCN имеет щелочную реакцию ($pH > 7$).

2. Карбонат натрия Na_2CO_3 – соль слабой многоосновной кислоты и сильного гидроксида. В этом случае анионы соли CO_3^{2-} , связывая водородные ионы воды, образуют анионы кислой соли HCO_3^- , а не молекулы H_2CO_3 , так как ионы HCO_3^- диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы H_2CO_3 . В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизуеться по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:

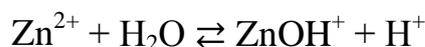


или в молекулярной форме:

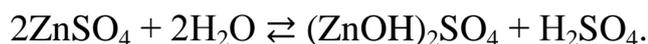


В растворе появляется избыток ионов OH^- , поэтому раствор Na_2CO_3 имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

3. Сульфат цинка ZnSO_4 – соль слабого многокислотного гидроксида $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и сильной кислоты H_2SO_4 . В этом случае катионы Zn^{2+} связывают гидроксильные ионы воды, образуя катионы основной соли ZnOH^+ . Образование молекул $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не происходит, так как ионы ZnOH^+ диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы $\text{Zn}(\text{OH})_2$. В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизует по катиону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



или в молекулярной форме:

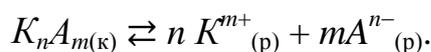


В растворе появляется избыток ионов водорода, поэтому раствор ZnSO_4 имеет кислую реакцию ($\text{pH} < 7$).

Произведение растворимости. Растворимость (S) вещества определяется концентрацией его насыщенного раствора. Обычно растворимость твердых веществ и жидкостей выражают значением *коэффициента растворимости*, т. е. массой вещества, растворяющегося при данных условиях в 100 г растворителя с образованием насыщенного раствора.

Произведение растворимости характеризует *растворимость вещества: чем больше ПР, тем больше растворимость.*

Равновесие в растворе электролита можно записать следующим образом:



Константа этого равновесия называется *произведением растворимости* (ПР):

$$K = \frac{[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m}{[K_n A_{m(\text{к})}]}$$

Как и константы других процессов, величина ПР при определенных значениях температуры постоянна.

Из понятия ПР вытекают *условия образования* и растворения осадков. Если:

$[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m > \text{ПР}$ – осадок образуется,

$[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m < \text{ПР}$ – осадок растворяется,

$[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m = \text{ПР}$ – в растворе устанавливается равновесие.

Таким образом, малорастворимый электролит выпадает в осадок, когда произведение концентраций его ионов в растворе становится больше значения ПР.

Зная величину ПР соли, можно рассчитать ее *растворимость*, под которой понимают молярную концентрацию ионов соли насыщенного раствора.

Тестовое задание. Растворимость PbSO_4 в воде, если произведение растворимости $\text{ПР}_{\text{PbSO}_4} = 2,2 \cdot 10^{-8}$ _____.

Решение:

Составим выражение диссоциации электролита, обозначив растворимость PbSO_4 через X моль/л:



Растворимость X X X

Из X молей PbSO_4 в раствор перейдут X ионов Pb^{2+} и X ионов SO_4^{2-} , т. е. $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = X$.

Тогда

$$\text{ПР}_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = X \cdot X = X^2,$$

а

$$X = \sqrt{\text{ПР}_{\text{PbSO}_4}} = \sqrt{2,2 \cdot 10^{-8}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Ответ: 1,5 моль/л

Тестовое задание. Произведение растворимости гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при 18 °С, если растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при этой температуре равна $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ _____.

Решение:

При растворении каждого моля $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в раствор переходит 1 моль ионов Mg^{2+} и вдвое больше ионов OH^- .

Следовательно, в насыщенном растворе $\text{Mg}(\text{OH})_2$:

$$[\text{Mg}^{2+}] = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3; [\text{OH}^-] = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Откуда:

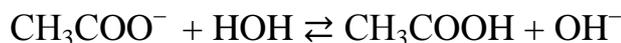
$$\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 1,7 \cdot 10^{-4} (3,4 \cdot 10^{-4})^2 = 1,96 \cdot 10^{-11}.$$

Ответ: $\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1,96 \cdot 10^{-11}$.

Тестовое задание. Степень гидролиза ацетата калия в 0,1 М растворе _____ и рН раствора _____.

Решение:

Уравнение реакции гидролиза:



Степень гидролиза (h) – доля электролита, подвергшаяся гидролизу. Она связана с константой гидролиза (K_{Γ}) уравнением:

$$K_{\Gamma} = h^2 C_{\text{M}} / (1 - h).$$

Чаще всего гидролизованная часть очень мала, а концентрация продуктов гидролиза незначительна ($h \ll 1$). Тогда связь между степенью и константой гидролиза можно выразить:

$$K_{\Gamma} = h^2 C_{\text{M}} \text{ или } h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{\text{M}}}}.$$

Константа гидролиза обратнопропорциональна константе диссоциации электролита:

$$K_{\Gamma} = K_{\text{w}} / K_{\text{д}}$$

Для расчета воспользуемся значением константы диссоциации уксусной кислоты ($1,8 \cdot 10^{-5}$):

$$K_{\Gamma} = K_{\text{w}} / K_{\text{кисл}} = 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-5} = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

Теперь найдем степень гидролиза

$$h = \sqrt{\frac{5,56 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,5 \cdot 10^{-5}.$$

Для вычисления рН следует учесть, что в результате гидролиза каждого аниона CH_3COO^- образуется один гидроксид-ион. Если исходная концентрация гидролизующихся анионов C_{M} моль/л, а гидролизу подверглась доля h этих анионов, то при этом образовалось hC_{M} моль/л ионов OH^- .

Таким образом,

$$[\text{OH}^-] = hC_{\text{M}} = 7,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Следовательно,

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 7,5 \cdot 10^{-6} = 5,12.$$

$$\text{pH} = 14 - 5,12 = 8,88.$$

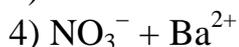
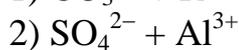
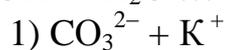
Ответ: $h = 7,5 \cdot 10^{-5}$; $pH = 8,88$.

4.4. Тестовые задания по теме: «Растворы»

Вариант 1

1. Массовая доля раствора, полученного смешиванием 35 г 10 % раствора с 65 г воды (%) _____.

2. Ионы, которые можно использовать при составлении молекулярного уравнения, соответствующего краткому ионному уравнению $H^+ + OH^- = H_2O \dots$



3. Значение pH раствора HCN , если $C_M(HCN) = 0,001$; $\alpha = 0,01 \dots$

1) 4

2) 5

3) 10

4) 6

4. Формула для расчета растворимости соли SrF_2 , если произведение растворимости $PP_{SrF_2} = 2,5 \times 10^{-18}$ _____.

5. Соответствие формулы соли и pH среды раствора, полученного в результате гидролиза этой соли:

1) $Cr(NO_3)_3$ а) >7

2) Na_3PO_4 б) <7

3) NH_4NO_2 в) ≈ 7

г) ≤ 7

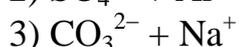
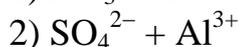
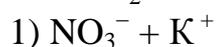
6. Константа и степень гидролиза фторида калия в 0,01 М растворе _____, _____. pH раствора _____.

7. Давление пара воды равно 157,3 кПа. Давление пара раствора мочевины массой 2,4 г в воде массой 90,0 г при той же температуре _____.

Вариант 2

1. Массовая доля раствора, полученного смешиванием 45 г 20 % раствора с 55 г воды (%) _____.

2. Ионы, которые можно использовать при составлении молекулярного уравнения, соответствующего краткому ионному уравнению $H^+ + OH^- = H_2O \dots$



3. Значение pH 0,001 М раствора $HClO$, если $\alpha = 0,01$ _____.



4. Формула для расчета растворимости $Zn(OH)_2$, если произведение растворимости $PP_{Zn(OH)_2} = 5 \times 10^{-17}$...

1) $(5 \times 10^{-17})^2$

2) $\sqrt[3]{5 \times 10^{-17}}$

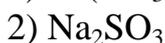
3) $\sqrt[3]{\frac{5 \times 10^{-17}}{4}}$

4) $\sqrt{15 \times 10^{-17}}$

5. Соответствие формулы соли и продуктов гидролиза:



а) Основная соль и кислота



б) Кислая соль и основание



в) Кислота и основание

г) Оксосоли и кислота

д) Соль и вода

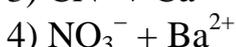
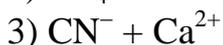
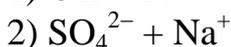
6. Константа и степень гидролиза в 0,01 М растворе хлорида аммония _____, _____. pH раствора _____.

7. Осмотическое давление раствора неэлектролита при 17 °С равно 12,04–105 Па. Молярная масса растворенного неэлектролита, если известно, что в 250 см³ раствора его содержится 11,5 г _____.

Вариант 3

1. Молярная концентрация 1N раствора серной кислоты _____.

2. Ионы, которые можно использовать при составлении молекулярного уравнения, соответствующего краткому ионному уравнению $2H^+ + CO_3^{2-} = H_2O + CO_2$...



3. pH 0,01 М раствора гидроксида аммония, если $\alpha = 0,01$ _____.

4. Значение произведения растворимости (ПР) AgJ , если растворимость соли равна $1,2 \times 10^{-8}$ моль/л ...

1) $1,44 \times 10^{-4}$

2) $1,2 \times 10^{-8}$

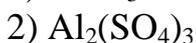
3) $1,44 \times 10^{-16}$

4) $2,4 \times 10^{-8}$

5. Соответствие формулы соли и типа гидролиза:



а) полный необратимый гидролиз



б) гидролиз по катиону (1-я ступень)



в) гидролиз по аниону (1-я ступень)

г) соль гидролизу не подвергается

6. Константа и степень гидролиза в 0,1 М растворе цианида калия _____, _____. pH раствора _____.

7. Осмотическое давление раствора сахарозы, полученного добавлением к 0,5 М раствору ($C_{12}H_{22}O_{11}$) объемом 100 см^3 воды объемом 300 см^3 при $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Вариант 4

1. Молярная концентрация раствора (моль/л), содержащего 5,6 г гидроксида калия в 200 мл раствора _____

2. Ионы, которые можно использовать при составлении молекулярного уравнения, соответствующего краткому ионному уравнению $H^+ + CN^- = HCN \dots$

- 1) $NO_3^- + K^+$
- 2) $SO_4^{2-} + Al^{3+}$
- 3) $CO_3^{2-} + Na^+$
- 4) $OH^- + Ba^{2+}$

3. Значение pH 0,001 М раствора $HClO$ ($\alpha = 0,1$) _____ .

4. Растворимость (моль/л) $BaCO_3$ ($IP = 8,1 \times 10^{-9}$) ...

- 1) 5×10^{-9}
- 2) 9×10^{-5}
- 3) $8,1 \times 10^{-9}$
- 4) 4×10^{-4}

5. Соответствие формулы соли и типа гидролиза:

- | | |
|-------------------|---|
| 1) $Al_2(CO_3)_3$ | а) полный необратимый гидролиз |
| 2) $FeSO_4$ | б) гидролиз по катиону по первой ступени |
| 3) Na_2S | в) гидролиз по аниону по первой ступени |
| 4) $NaNO_3$ | г) соль гидролизу не подвергается |
| | д) гидролиз по катиону и аниону по первой ступени |

6. Константа и степень гидролиза в 0,1 М растворе ортофосфата калия _____, _____. pH раствора _____.

7. Молярная масса вещества-неэлектролита, раствор которого массой 0,512 г в бензоле массой 100,000 г, кристаллизуется при $5,296 \text{ }^\circ\text{C}$ _____. Температура кристаллизации бензола равна $5,500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Вариант 5

1. Масса $NaNO_3$, необходимая для приготовления 200 г 6 % раствора (г) _____ .

2. Ионы, которые можно использовать при составлении молекулярного уравнения, соответствующего краткому ионному уравнению $Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2 \dots$

- 1) $NO_3^- + K^+$
- 2) $SO_4^{2-} + Al^{3+}$
- 3) $CO_3^{2-} + Na^+$
- 4) $CN^- + Ba^{2+}$

3. Концентрация ионов водорода (моль/л) в растворе, pOH которого равен 1 _____ .
4. Формула для расчета растворимости соли PbJ_2 , если $PP_{PbJ_2} = 8 \times 10^{-9}$...
- 1) $\sqrt{8 \times 10^{-9}}$
 - 2) $\sqrt{4 \times 10^{-9}}$
 - 3) $\sqrt[3]{2 \times 10^{-9}}$
 - 4) $\sqrt[3]{8 \times 10^{-9}}$
5. Соответствие формулы соли и продуктов гидролиза:
- 1) $NiCl_2$ а) основная соль
 - 2) K_2S б) кислая соль
 - 3) $Cr_2(SO_3)_3$ в) кислота и основание
 - 4) NH_4NO_2 г) соль и вода
д) основание и оксид
6. Константа диссоциации одноосновной органической кислоты, если pH 0,1 М раствора натриевой соли этой кислоты равен 10, _____ .
7. Эбуллиоскопическая константа бензола, если раствор камфоры ($C_{10}H_{16}O$) массой 3,04 г в бензоле массой 100,00 г кипит при 80,714 °С _____. (Температура кипения бензола равна 80,20 °С).

Вариант 6

1. Молярная концентрация эквивалента раствора серной кислоты, в 100 мл раствора которого содержится 19,6 г H_2SO_4 , (моль-эquiv/л) _____ .
2. Ионы, которые можно использовать при составлении молекулярного уравнения, соответствующего краткому ионному уравнению $Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3$:
- 1) $NO_3^- + Na^+$
 - 2) $SO_4^{2-} + K^+$
 - 3) $CO_3^{2-} + Na^+$
 - 4) $CN^- + Ba^{2+}$
3. pH 0,1 М раствора $NaOH$ ($\alpha = 1$) _____ .
4. Условия, которые приводят к уменьшению степени гидролиза соли $NaCH_3COO$:
- 1) увеличение температуры
 - 2) уменьшение температуры
 - 3) добавление кислоты
 - 4) добавление воды
5. Последовательность расположения формул солей в соответствии с увеличением силы гидролиза соли:
- 1) Na_2CO_3 ($K_{д2} H_2CO_3 = 4,69 \cdot 10^{-11}$)
 - 2) Na_2SO_3 ($K_{д2} H_2SO_3 = 6,31 \cdot 10^{-8}$)
 - 3) $NaNO_2$ ($K_{д} HNO_2 = 4,00 \cdot 10^{-4}$)
 - 4) Na_3PO_4 ($K_{д3} H_3PO_4 = 1,26 \cdot 10^{-12}$)

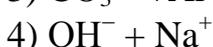
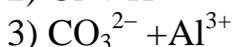
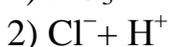
6. pH 0,02 М раствора соды Na_2CO_3 , учитывая только первую ступень гидролиза _____.

7. Массовая доля (ω , %) глицерина ($C_3H_8O_3$) в водном растворе при условии, что этот раствор кипит при $100,39^\circ C$ _____.

Вариант 7

1. Масса (г) серной кислоты в 2 мл 2 М раствора _____.

2. Ионы, которые можно использовать при составлении молекулярного уравнения, соответствующего краткому ионному уравнению $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$:



2. Водородный показатель pH 0,001 М раствора $HClO_2$ ($\alpha = 0,01$) _____.

3. Растворимость $CuCO_3$ (моль/л), ($IP = 2,5 \times 10^{-9}$) ...

1) 5×10^{-10}

2) $1,6 \times 10^{-5}$

3) 5×10^{-5}

4) $6,5 \times 10^{-20}$

4. Последовательность расположения формул солей в соответствии с увеличением силы гидролиза соли:



$K_{д HNO_3} = 4,36 \cdot 10$



$K_{д2 H_2SiO_3} = 2,2 \cdot 10^{-10}$



$K_{д HNO_2} = 4,00 \cdot 10^{-4}$



$K_{д3 H_3PO_3} = 6,30 \cdot 10^{-7}$

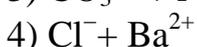
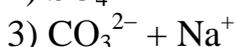
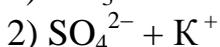
6. Константа и степень гидролиза в 0,001 М растворе нитрита калия _____, _____. pH раствора _____.

7. Молярная масса неэлектролита, зная, что раствор, содержащий этот неэлектролит массой 2,25 г в воде массой 250,00 г, кристаллизуется при температуре $-0,279^\circ C$ _____.

Вариант 8

1. Массовая доля раствора, полученного растворением 5 г поваренной соли в 45 г воды (%) _____

2. Ионы, которые можно использовать при составлении молекулярного уравнения, соответствующего краткому ионному уравнению $Cr^{3+} + 3OH^- = Cr(OH)_3$:



3. pH раствора 0,01 М раствора синильной кислоты HCN ($\alpha = 0,0001$) _____.

4. Соответствие формулы соли и продуктов гидролиза:

- | | |
|---------------------------------|----------------------------|
| 1) BiCl_3 | а) основная соль и кислота |
| 2) K_2SO_3 | б) кислая соль и основание |
| 3) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ | в) кислота и основание |
| 4) NH_4NO_3 | г) оксосоль и кислота |
| | д) соль и вода |

5. Последовательность расположения формул солей в соответствии с увеличением степени гидролиза соли:

- | | |
|-----------------------------|---|
| 1) Na_2CO_3 | $K_{\text{д H}_2\text{CO}_3} = 4,69 \cdot 10^{-11}$ |
| 2) Na_2S | $K_{\text{д2 H}_2\text{S}} = 1 \cdot 10^{-14}$ |
| 3) NaCN | $K_{\text{д HCN}} = 7,90 \cdot 10^{-9}$ |
| 4) Na_3PO_4 | $K_{\text{д H}_3\text{PO}_4} = 1,26 \cdot 10^{-12}$ |

6. Константа и степень гидролиза в 0,001 М растворе ацетата аммония _____, _____. pH раствора _____.

7. Молярная масса неэлектролита, при растворении которого массой 2,3 г в воде массой 125,0 г температура кристаллизации понижается на 0,372 °С _____.

Вариант 9

1. Масса едкого натра в 500 мл 0,2 М раствора _____.

2. Ионы, которые можно использовать при составлении молекулярного уравнения, соответствующего краткому ионному уравнению $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_4\text{OH}$:

- 1) $\text{NO}_3^- + \text{K}^+$
- 2) $\text{SO}_4^{2-} + \text{Al}^{3+}$
- 3) $\text{CO}_3^{2-} + \text{Na}^+$
- 4) $\text{Cl}^- + \text{Ba}^{2+}$

2. pH 0,01 М раствора гидроксида аммония ($\alpha = 0,001$) _____.

3. Соответствие формулы соли и продуктов гидролиза:

- | | |
|---------------------------------|----------------------------|
| 1) BiCl_3 | а) основная соль и кислота |
| 2) K_2SO_3 | б) кислая соль и основание |
| 3) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ | в) кислота и основание |
| 4) NH_4NO_3 | г) оксосоль и кислота |
| | д) соль и вода |

4. Последовательность расположения формул солей в соответствии с увеличением силы гидролиза соли:

- | | |
|------------------------------|--|
| 1) Na_2CO_3 | $K_{\text{д H}_2\text{CO}_3} = 4,69 \cdot 10^{-11}$ |
| 2) Na_2SiO_3 | $K_{\text{д2 H}_2\text{SiO}_3} = 2,2 \cdot 10^{-10}$ |
| 3) Na_2S | $K_{\text{д2 H}_2\text{S}} = 1 \cdot 10^{-14}$ |
| 4) Na_3PO_4 | $K_{\text{д3 H}_3\text{PO}_4} = 1,26 \cdot 10^{-12}$ |

6. Константа и степень гидролиза в 0,001 М растворе формиата натрия _____, _____. pH раствора _____.

7. Мольная масса неэлектролита, зная, что раствор, содержащий этот неэлектролит массой 2,25 г в воде массой 250,00 г, кристаллизуется при температуре $-0,279\text{ }^{\circ}\text{C}$ _____.

Вариант 10

1. Массовая доля раствора, в котором содержится 6 г соли и 114 г воды (%) _____.

2. Ионы, которые можно использовать при составлении молекулярного уравнения, соответствующего краткому ионному уравнению $2\text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{SiO}_3$:

- 1) $\text{NO}_3^- + \text{K}^+$
- 2) $\text{SO}_4^{2-} + \text{Al}^{3+}$
- 3) $\text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+}$
- 4) $\text{Cl}^- + \text{Na}^+$

2. Концентрация ионов водорода (моль/л), при которой $p\text{H}$ раствора равен 3 _____.

3. Соответствие формулы соли и типа гидролиза:

- | | |
|---------------------------------|---|
| 1) $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$ | а) полный необратимый гидролиз |
| 2) FeSO_4 | б) гидролиз по катиону (1-я степень) |
| 3) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | в) гидролиз по аниону (1-я степень) |
| 4) NaNO_3 | г) соль гидролизу не подвергается |
| | д) гидролиз по катиону и аниону по первой степени |

4. Последовательность расположения солей в соответствии с увеличением их растворимости:

- | | |
|------------------------------|-----------------------------------|
| 1) AgBr | $\text{ПР} = 6,3 \cdot 10^{-13}$ |
| 2) AgI | $\text{ПР} = 1,5 \cdot 10^{-16}$ |
| 3) CaCO_3 | $\text{ПР} = 1,7 \cdot 10^{-7}$ |
| 4) AgCl | $\text{ПР} = 1,56 \cdot 10^{-10}$ |
| 5) Ag_2CrO_4 | $\text{ПР} = 4,05 \cdot 10^{-12}$ |
| 6) PbSO_4 | $\text{ПР} = 2,2 \cdot 10^{-8}$ |

6. Константа и степень гидролиза в 0,01 М растворе цианида аммония _____, _____. $p\text{H}$ раствора _____.

7. Массовая доля (ω , %) водного раствора сахара ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), зная, что температура кристаллизации раствора равна $-0,93\text{ }^{\circ}\text{C}$ _____.

5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Изучение данной темы позволит студенту

знать:

- основные понятия: степень окисления элемента, окислитель, восстановитель, процесс окисления, процесс восстановления, окислительно-восстановительные реакции, окислительно-восстановительный потенциал, метод электронного баланса, метод ионно-электронного баланса, эквиваленты окислителя и восстановителя;

- законы: уравнение Нернста;

уметь:

- определять тип окислительно-восстановительной реакции;
- применять методы электронного и ионно-электронного баланса для уравнивания реакций;
- применять уравнение Нернста для расчета окислительно-восстановительного потенциала;
- определять принципиальную возможность протекания процесса.

5.1. Положения электронной теории ОВР

Степень окисления (окислительное число) – это электрический заряд данного атома, вызванный смещением валентных электронов к более электроотрицательному атому.

Тестовое задание 1. Определите степени окисления элементов в молекуле H_3AlO_3 .

Решение:

1. Определяем класс соединения (в нашем случае это амфотерный гидроксид), а это значит, что заряд иона водорода +1, а кислорода –2. (Подсказка! В первую очередь, определяем степени окисления у тех атомов, у которых ее точно знаем.)

2. Обозначим за x – заряд атома алюминия.

3. Составляем простое уравнение с одним неизвестным для суммы степеней окисления. Так как в нашей молекуле три атома водорода, то суммарный заряд будет 3 (+1), а суммарный заряд от кислорода 3 (– 2).

4. Уравнение будет иметь вид: $+ 3 + x - 6 = 0$. Отсюда находим, что $x = + 3$.

Ответ: $\text{H}_3^+\text{Al}^{+3}\text{O}^{-2}$

Окислительно-восстановительные реакции – это реакции, связанные с передачей электронов, в результате чего меняется степень окисления одного или нескольких элементов.



Окисление – отдача электронов атомом, ионом, молекулой, сопровождающаяся повышением степени окисления. Восстановитель – вещество, в состав которого входит элемент, повышающий свою степень окисления.

Восстановление – присоединение атомом, ионом, молекулой, электронов, сопровождающееся понижением его степени окисления. Окислитель – вещество, в состав которого входит элемент, понижающий свою степень окисления.

Таблица 5.1

Окислительно-восстановительная характеристика соединений в зависимости от степени окисления элементов

Типичные окислители	Вещества, проявляющие окислительно-восстановительную двойственность	Типичные восстановители
Соединения, содержащие элементы в высшей степени окисления	Соединения, содержащие элементы в промежуточной степени окисления	Соединения, содержащие элементы в низшей степени окисления
$\text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_7$ дихромат калия	H_2O_2 пероксид водорода	H_2S^{-2} сероводород
$\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ перманганат калия	Mn^{+4}O_2 оксид марганца	N^{-3}H_3 аммиак
$\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$ серная кислота	$\text{Na}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$ сульфит натрия	Na^0, Al^0 и т. д. металлы, как простые вещества

Задача. Определите, в какой схеме происходит процесс окисления, а в какой процесс восстановления: $\text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{Cr}^{+6}$ и $\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$?

Решение:

Смотрим, какая степень окисления у атома была до и после реакции, и дописываем разницу в левой части.

Схема, в которой атом повышает свою степень окисления – процесс окисления	Схема, в которой атом понижает свою степень окисления – процесс восстановления
$\text{Cr}^{+3} - 3e^- \rightarrow \text{Cr}^{+6}$	$\text{Mn}^{+7} + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{+2}$

Тестовое задание. Соединения, обладающие окислительно-восстановительной двойственностью:

- 1) H_3N
- 2) Fe_2O_3
- 3) KI
- 4) BaO_2

Решение:

Соединения, обладающие окислительно-восстановительной двойственностью, имеют промежуточную степень окисления. Следовательно, определим степени окисления:

1) H^+N^3 – степень окисления атома азота – 3, это его низшая степень окисления.

2) $\text{Fe}^{+3}\text{O}^{-2}_3$ – степень окисления атома железа + 3, это его промежуточная степень окисления.

3) K^+I^- – степень окисления атома йода –1, это его низшая степень окисления.

4) $\text{Ba}^{+2}\text{O}^{-2}_2$ – степень окисления атома кислорода –1, это его промежуточная степень окисления.

Ответ: 3, 4.

Таблица 5.2

Типы окислительно-восстановительных реакций

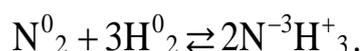
Типы	Примеры
Межмолекулярные	$\text{Cu}^0 + \text{O}^0_2 \rightarrow \text{Cu}^{+2}\text{O}^{-2}$ Атом меди является восстановителем ($0 \rightarrow +2$). Атом кислорода является окислителем ($0 \rightarrow -2$)
Диспропорционирования	$3\text{S}^0 + 6\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}_2\text{S}^{-2} + \text{K}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ Элементарная (свободная) сера выполняет одновременно функции окислителя и восстановителя
Внутримолекулярные	$\text{Pb}(\text{N}^{+5}\text{O}^{-2}_3)_2 \xrightarrow{t} \text{PbO} + \text{N}^{+4}\text{O}_2 + \text{O}^0_2$ Атом азота является окислителем ($+5 \rightarrow +4$). Атом кислорода является восстановителем ($-2 \rightarrow 0$). Оба этих атома находятся внутри одной молекулы
Коммутации	$\text{N}^{-3}\text{H}_4\text{N}^{+5}\text{O}^{-2}_3 \xrightarrow{t} \text{N}^{+2}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ Два атома азота в разной степени окисления (–3 и +5) меняют ее до (+1)

Тестовое задание. Тип окислительно-восстановительной реакции:
 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 \dots$

- 1) диспропорционирования
- 2) внутримолекулярные
- 3) коммутации
- 4) межмолекулярные

Решение:

Определим степени окисления всех атомов в реакции:



Атом водорода является восстановителем ($0 \rightarrow +1$).

Атом азота является окислителем ($0 \rightarrow -3$).

Эти атомы находятся в разных молекулах, следовательно, тип реакции: межмолекулярное взаимодействие.

Ответ: 4.

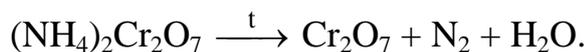


5.2. Методы составления ОВР

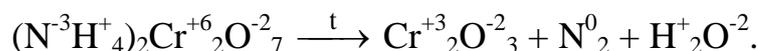
Метод электронного баланса (используется для расстановки стехиометрических коэффициентов в реакциях)

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций с помощью метода электронного баланса следует:

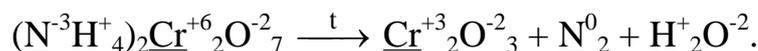
1. В левой части записать формулы исходных веществ, а в правой – продуктов реакции:



2. Определить окислительные числа всех элементов до и после реакции:



3. Определить окислитель и восстановитель:



Азот повышает свою степень окисления, то есть теряет электроны и в процессе реакции окисляется, значит, азот – восстановитель.

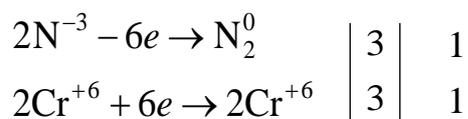
Хром, наоборот, понижает свою степень окисления, то есть принимает электроны и в процессе реакции восстанавливается, значит, хром – окислитель.

4. Составить электронный баланс. Для этого нужно записать в левой части начальное состояние азота и хрома, а в правой – конечное. Затем определить число потерянных азотом и принятых хромом электронов:



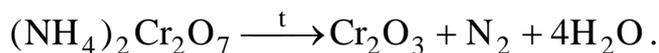
Общее число электронов, отданных всеми атомами восстановителя, должно быть равно общему числу электронов, принятых всеми атомами окислителя.

Поэтому выносим коэффициенты крест-накрест, приравнивая тем самым уравнения окисления и восстановления.



5. Перенести коэффициенты в уравнение реакции:





6. Обязательно делаем проверку, то есть подсчитываем количество моль-атомов до и после реакции. Если количество моль-атомов равно, то реакция уравнена.

Метод ионно-электронного баланса (метод полуреакций) (используется для расстановки стехиометрических коэффициентов в реакциях, протекающих в жидкой фазе (в растворах)).

Таблица 5.3

Правила уравнивания кислорода в полуреакциях в зависимости от среды раствора

Среда	Недостаток кислорода	Избыток кислорода
Кислая	H_2O	H^+
Щелочная	OH^-	H_2O
Нейтральная (H_2O в левой части полуреакций)	В правой части полуреакций	
	OH^-	H^+

Задача. Составьте уравнение полуреакции для $\text{Al} \rightarrow \text{AlO}_2^-$ в щелочной среде.

Решение:

В данной полуреакции количество атомов элемента, меняющего свою степень окисления (в данном случае это алюминий), до и после реакции одинаково: $\text{Al} \rightarrow \text{AlO}_2^-$.

Дальше смотрим, в какой части полуреакции избыток (много) кислорода, а в какой недостаток (мало или нет).

В щелочной среде ([согласно табл. 5.3](#)) избыток кислорода компенсируется за счет молекул воды:



Коэффициент перед водой подбираем таким образом, чтоб соотношение атомов водорода и кислорода стало одинаковым (потому что в левой части кислорода нет):

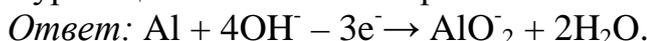


Теперь соотношение атомов 4:4. Недостаток кислорода в левой части полуреакции компенсируем гидроксид-ионами:



Рассчитаем сумму зарядов всех ионов в левой части полуреакции и в правой соответственно. В левой: $4 \cdot (-1) = -4$; в правой: -1

Таким образом, для того, чтобы уравнивать электроны, нужно в левой части полуреакции отнять 3 электрона.



Задача. Предложите молекулярное уравнение для реакции, протекающей по схеме: $\text{MnO}_4^- + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{I}_2 + \text{OH}^-$.

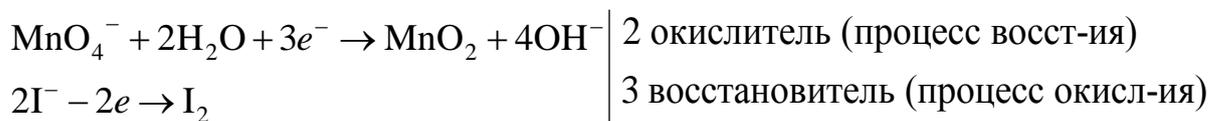
Решение:

Данную задачу можно решить двумя способами либо сначала уравнивать полное ионное уравнение (схему), а затем записать молекулярное уравнение либо сделать наоборот.

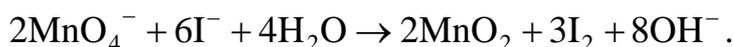
Для примера выберем первый способ:

Из схемы можем определить окислитель (это перманганат-ион MnO_4^- . Марганец, имея высшую степень окисления +7, в ходе реакции понижает ее до +4 в соединении MnO_2) и восстановитель (это йодид-ион I^- , который, имея низшую степень окисления -1 , повышает ее до 0 в свободном соединении I_2) и среду (так как H_2O , значит среда нейтральная).

Составим частные полуреакции для процессов окисления и восстановления:



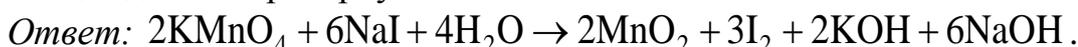
Расставим коэффициенты в схему:



Предположим, что ионы MnO_4^- и I^- находятся в составе растворимых солей, например: KMnO_4 и NaI , тогда можно записать:



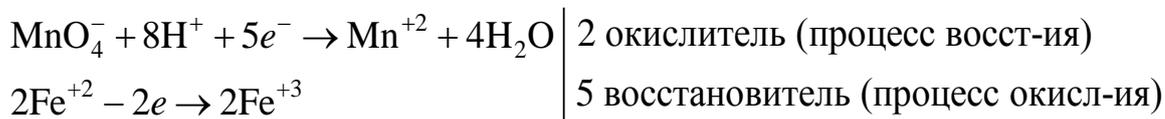
Всегда делаем проверку!



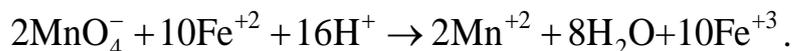
Задача. Определите сумму стехиометрических коэффициентов правой части уравнения: $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$

Решение:

Определим окислитель (это перманганат-ион MnO_4^- . Марганец, имея высшую степень окисления +7, в кислой среде понижает ее до +2 в ионе Mn^{+2}) и восстановитель (это ион железа Fe^{+2} , который в кислой среде переходит в ион железа Fe^{+3}) и среду (так акции для процессов окисления и восстановления):

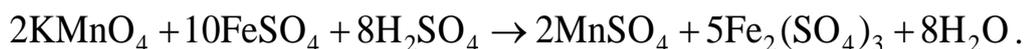


Составим суммарное ионное уравнение с учетом коэффициентов:



Так как реакция среды кислотная, то ионы Mn^{+2} и Fe^{+3} взаимодействуя со средой, образуют растворимые соли MnSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ соответственно.

Запишем молекулярное уравнение:



Делаем проверку!

В итоге, после проверки выяснилось, что в правой части молекулярного уравнения не хватает 2-х атомов К, 1-го атома S и 4-х атомов O, что дает нам одну молекулу K_2SO_4 .

Ее и дописываем в правую часть:



Теперь считаем коэффициенты в правой части уравнения:

$$2 + 5 + 8 + 1 = 16.$$

Ответ: 16.

5.3. Эквиваленты окислителей и восстановителей

Эквивалент окислителя – такое количество окислителя, которое, восстанавливаясь, присоединяет 1 моль электронов.

Эквивалент восстановителя – такое количество восстановителя, которое, окисляясь, отдает 1 моль электронов.

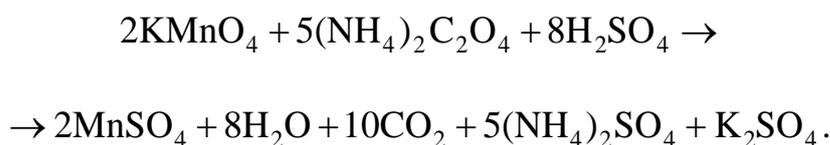
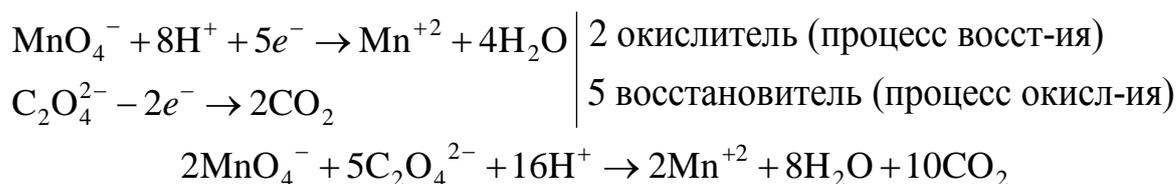
Исходя из данных определений, рассчитать молярную массу эквивалентов $M_{\text{Э}}$ окислителя/восстановителя можно по формуле:

$$M_{\text{э}} = M \cdot f \quad [\text{г/моль}],$$

где $f = \frac{1}{n}$ фактор эквивалентности, а n – количество электронов в полуреакции.

Задача 6. Какую массу оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ можно окислить действием 200 мл 0,1н раствора перманганата калия в кислой среде?

Решение:



Найдем, сколько грамм-эквивалентов содержится в 200 мл раствора перманганата калия:

Если в 1000 мл раствора KMnO_4 содержится 0,1 грамм-эквивалентов KMnO_4 , то в 200 мл раствора KMnO_4 содержится X грамм-эквивалентов KMnO_4

$$X = \frac{200 \cdot 0,1}{1000} = 0,02 \text{ грамм-эквивалентов } \text{KMnO}_4.$$

Согласно закону эквивалентов, при восстановлении этого количества KMnO_4 будет окислено такое же количество восстановителя.

Рассчитаем молярную массу эквивалентов $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ исходя из частной полуреакции окисления:

$$M_{\text{э}} = M \cdot f = 124,1 \cdot \frac{1}{2} = 62,05 \text{ г/моль.}$$

Следовательно, имеющимся количеством KMnO_4 можно окислить $62,05 \cdot 0,02 = 1,241$ грамм оксалата аммония.

Ответ: 1,241 г.



5.4. Направление ОВР

При нестандартных условиях окислительно-восстановительный потенциал системы, содержащей окисленную и восстановленную пару элемента, определяется выражением (уравнение Нернста):

$$E = E^0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \Pi_{\text{п.о}},$$

где, E^0 – стандартный потенциал; $\Pi_{\text{п.о}}$ – произведение полуреакции окисления, выраженное через активности (концентрации) частиц; R – газовая постоянная 8,314 Дж; T – абсолютная температура 273 К; n – число электронов, отдаваемых или принимаемых при превращении окисленной формы в восстановленную или наоборот; F – постоянная Фарадея 96500 Кл.

Задача 7. Вычислите значение потенциала для пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; $\text{H}^+/\text{Cr}^{+3}$ при условии, что $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 10^{-4}$ моль/л; $[\text{Cr}^{+3}] = 10^{-2}$ моль/л; $\text{pH} = 2$; $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+3}}^0 = +1,33$ В:

Решение:

Составим полуреакцию: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O}$

Для решения используем уравнение Нернста:

$$E = E^0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \Pi_{\text{п.о}}$$

Окисленная форма: $a_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} \cdot a_{(\text{H}^+)^{14}}$; восстановленная форма: $a_{(\text{Cr}^{+3})^2}$;

$$\Pi_{\text{п.о}} = \frac{a(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot a(\text{H}^+)^{14}}{a(\text{Cr}^{+3})^2} = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{+3}]^2}$$

n (количество электронов в полуреакции) = 6

$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+3}}^0$ (стандартный электродный потенциал) = + 1,33 В.

$$\begin{aligned} E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+3}} &= E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+3}}^0 + \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298}{6 \cdot 96500} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{+3}]^2} = \\ &= +1,33 + \frac{0,059}{6} \lg[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] - \frac{0,059 \cdot 2}{6} \lg[\text{Cr}^{+3}] + \frac{0,059 \cdot 14}{6} \lg[\text{H}^+]. \end{aligned}$$

Так как $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, тогда

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+3}} = +1,33 + \frac{0,059}{6} \lg[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] - \frac{0,059 \cdot 2}{6} \lg[\text{Cr}^{+3}] - \frac{0,059 \cdot 14}{6} \text{pH} = +1,055 \text{ В.}$$

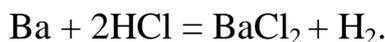
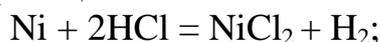
Ответ: +1,055 В.

Зная значения окислительно-восстановительных потенциалов, можно предвидеть, в какую сторону пойдет окислительно-восстановительный процесс. При положительной разности потенциалов ($\text{ЭДС} > 0$) можно сказать, что процесс будет протекать в прямом направлении, то есть в сторону образования продуктов реакции.

Задача 8. Определите, какой из металлов – барий или никель – будет более интенсивно взаимодействовать с соляной кислотой.

Решение:

Запишем уравнения реакции:



Находим потенциалы пар: $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$; $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ В}$.

Вычислим ЭДС для реакций:

$$\text{ЭДС} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = 0,00 - (-0,25) = 0,25 \text{ В};$$

$$\text{ЭДС} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - E_{\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}}^0 = 0,00 - (-2,90) = 2,90 \text{ В.}$$

Разность потенциалов второй реакции больше, чем первой, следовательно, чем больше разность потенциалов, тем реакция протекает интенсивнее.

5.5. Тестовые задания по теме:

«Окислительно-восстановительные процессы»

Вариант 1

1. Соединение, в котором степень окисления хрома высшая...

- 1) $\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$
- 2) CaCrO_4
- 3) K_3CrO_3
- 4) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

2. Соединения, обладающие окислительно-восстановительной двойственностью:



- 1) H₂S
- 2) Cr₂O₃
- 3) I₂
- 4) PbO₂
3. Тип окислительно-восстановительной реакции...



- 1) диспропорционирования
- 2) внутримолекулярный
- 3) ионно-обменный
- 4) межмолекулярный
4. Стехиометрический коэффициент перед восстановителем в реакции: $\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ _____.

5. Значение ЭДС (В) процесса при стандартных условиях $E_{\text{H}_2\text{S}/\text{S}}^0 = +0,17 \text{ В}$, $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 = +1,33 \text{ В}$ равно _____.

6. Сумма стехиометрических коэффициентов в молекулярном уравнении: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbO}_2 + \text{H}^+ = \text{O}_2 + \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ равна _____.

7. Объем (л) газа, выделившийся при растворении в концентрированной азотной кислоте 16 г медно-цинкового сплава с содержанием меди 40 % (по массе), составил _____.

Вариант 2

1. Соединение, в котором степень окисления хрома наименьшая...
 - 1) Cr₂O₃
 - 2) K₃[Cr(OH)₆]
 - 3) K₂CrO₄
 - 4) CrSO₄
2. Вещества, проявляющие в окислительно-восстановительных реакциях только восстановительные свойства:
 - 1) Zn
 - 2) K₂SO₃
 - 3) KCl
 - 4) S
3. Ион, являющийся продуктом восстановления иона MnO_4^- в кислой среде _____.
4. Число электронов, приобретаемое окислителем в процессе: $\text{KAsO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ равно _____.
5. Окислитель, способный окислить ион хлора по схеме:

$$2\text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2; \quad E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = +1,36 \text{ В}...$$
 - 1) Sn⁴⁺/Sn²⁺ $E^0 = +0,15 \text{ В}$

5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

5.5. Тестовые задания по теме: «Окислительно-восстановительные процессы»



6. Сумма стехиометрических коэффициентов в молекулярном уравнении: $\text{Zn} + \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{AsH}_3 + \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ равна _____.

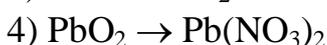
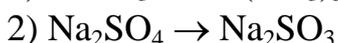
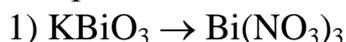
7. Масса (г) перманганата калия, необходимого для получения хлора объемом 50 л (при 25 °С и 101 кПа), если потери во время опытов составили 10 % _____.

Вариант 3

1. Соединения серы с наименьшей степенью окисления:



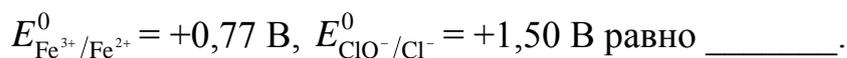
2. Процесс окисления...



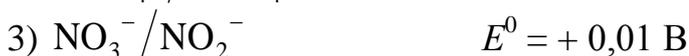
3. Ион, выполняющий функцию восстановителя в реакции:



4. Значение ЭДС (В) процесса при стандартных условиях



5. Окислитель, способный окислить ион брома по схеме:



6. Окислительно-восстановительный потенциал (В) пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{CrO}_2^-; \text{OH}^-$ при $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 10^{-5}$ моль/л; $[\text{CrO}_2^-] = 10^{-2}$ моль/л; $[\text{OH}^-] = 10^{-2}$ моль/л; $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 = + 1,30 \text{ В}$ равен _____.

7. Масса (г) йода, выделившегося при добавлении 100 см³ 0,2 н раствора перманганата калия к подкисленному раствору йодида калия _____.



Вариант 4

1. Соединения азота с наименьшей степенью окисления:

- 1) NH_4Cl
- 2) $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$
- 3) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
- 4) NH_3

2. Соединение, проявляющее в окислительно-восстановительных реакциях только восстановительные свойства...

- 1) H_2O_2
- 2) Mg
- 3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- 4) NaNO_2

3. Процесс внутримолекулярного окисления-восстановления...

- 1) $4\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + 3\text{KClO}_4$
- 2) $2\text{NaNO}_3 \rightarrow 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2$
- 3) $\text{Cl}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$
- 4) $3\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

4. Число электронов, теряемое восстановителем в процессе: $\text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ _____.

5. Галоген, способный окислить манганат калия K_2MnO_4 до перманганата KMnO_4 $E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}}^0 = +1,56 \text{ В} \dots$

1) F_2 $E_{\text{F}_2/\text{F}^-}^0 = +2,85 \text{ В}$

2) Cl_2 $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = +1,36 \text{ В}$

3) Br_2 $E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^0 = +1,07 \text{ В}$

4) I_2 $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = +0,53 \text{ В}$

6. Потенциал (В) пары $\text{MnO}_2; \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$ при $[\text{Mn}^{2+}] = 0,01$ моль/л; $\text{pH} = 2$, $E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,23 \text{ В}$ _____.

7. Масса (г) йода, выделившегося при добавлении 30 мл 0,2 н раствора KNO_2 к подкисленному раствору йодида калия _____.

Вариант 5

1. Последовательность увеличения степени окисления брома в соединениях:

- а) CaBr_2
- б) $\text{Mg}(\text{BrO}_2)_2$
- в) KBrO
- г) $\text{Ba}(\text{BrO}_4)_2$

2. Соответствие свойств реагентов группам веществ:

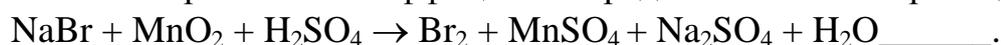
- | | |
|-----------------------------------|---|
| 1) окислительные | а) NaBiO_3 ; KNO_3 ; Na_2SO_4 |
| 2) восстановительные | б) PH_3 ; Na_2S ; NH_3 |
| 3) окислительно-восстановительные | в) MnO_2 ; Na_2SO_3 ; H_2O_2 |
| | г) KMnO_4 ; S ; NaNO_3 |

Ответ: 1—...; 2—...; 3—...

3. Процесс окисления...

- 1) $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$
- 2) $\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl}$
- 3) $\text{NH}_3 \rightarrow \text{HNO}_3$
- 4) $\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}$

4. Стехиометрический коэффициент перед окислителем в реакции:



5. Значение ЭДС (В) процесса при стандартных условиях $E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^0 = +1,07 \text{ В}$, $E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,23 \text{ В}$ равно _____.

6. Сумма стехиометрических коэффициентов в молекулярном уравнении: $\text{Cr}^{3+} + \text{I}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \dots$

- 1) 40
- 2) 41
- 3) 42
- 4) 43

7. Содержание KMnO_4 (%) в техническом продукте, если при действии на него раствором соляной кислоты массой 25 г образуется такое количество хлора, которое способно вытеснить весь йод из раствора, содержащего KI массой 83 г _____.

Вариант 6

1. Соединение брома с наименьшей степенью окисления:

- а) CaBr_2
- б) NaBrO
- в) $\text{Mg}(\text{BrO}_3)_2$
- г) KBrO_4

2. Последовательность усиления окислительной способности ионов:

- 1) ClO_4^-
- 2) ClO^-
- 3) ClO_2^-
- 4) ClO_3^-

3. Ион, являющийся продуктом восстановления KMnO_4 в сильно щелочной среде _____.

4. Стехиометрический коэффициент перед окислителем в реакции: $K_2S + KMnO_4 + H_2O \rightarrow S + MnO_2 + KOH$ _____.

5. Восстановитель, способный восстановить железо-ион по схеме:
 $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,77$ В...

1) IO_3^- / I^- $E^0 = + 1,08$ В

2) $I_2 / 2I^-$ $E^0 = + 0,53$ В

3) Co^{3+} / Co^{2+} $E^0 = + 1,84$ В

4) PbO_2 / Pb^{2+} $E^0 = + 1,46$ В

6. Потенциал (В) для пары $MnO_4^-; H^+ / Mn^{2+}$ при $[MnO_4^-] = 10^{-4}$ моль/л; $[Mn^{2+}] = 10^{-2}$ моль/л; $pH = 4$, $E^0 = + 1,5$ В равен _____.

7. Масса (г) сульфата железа (II), которую можно окислить в присутствии H_2SO_4 с помощью 0,25 н раствора $K_2Cr_2O_7$ объемом 100 мл _____.

Вариант 7

1. Соединения серы с наивысшей степенью окисления...

1) $Al_2(SO_4)_3$

2) $Cu(HSO_3)_2$

3) $NaHS$

4) SO_3

2. Соединения, проявляющие в окислительно-восстановительных реакциях только окислительные свойства:

1) P_2O_3

2) KNO_3

3) $KClO_4$

4) SO_2

3. Соответствие типа ОВР химической реакции:

1) межмолекулярный

а) $Cl_2 + H_2 \rightarrow 2HCl$

2) внутримолекулярный

б) $Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu + NO_2 + O_2$

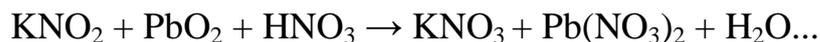
3) диспропорционирования

в) $CuI_2 \rightarrow CuI + I_2$

г) $NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + H_2O$

Ответ: 1—...; 2—...; 3—...

4. Число электронов, теряемое восстановителем в процессе:



1) 1

2) 2

3) 3

4) 4

5. Значение ЭДС (В) процесса при стандартных условиях $E^0_{NO_3^-/NO_2^-} = + 0,83$ В, $E^0_{PbO_2/Pb^{2+}} = +1,45$ В _____.

6. Сумма стехиометрических коэффициентов в молекулярном уравнении: $\text{ZnS} + \text{MnO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO}_2^{2-} + \text{S} + \text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ _____.

7. Масса (г) Na_2SO_3 в исходном растворе, если известно, что при окислении в кислой среде 20 мл раствора сульфита натрия потребовалось 16,8 мл 0,5 н раствора перманганата калия _____.

Вариант 8

1. Соединения фосфора с наивысшей степенью окисления:

- 1) Ca_3P_2
- 2) K_2HPO_4
- 3) $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$
- 4) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

2. Степень окисления хрома, характеризующая его окислительные свойства _____.

3. Последовательность увеличения восстановительных свойств ионов:

- 1) Br^-
- 2) BrO^-
- 3) BrO_2^-
- 4) BrO_3^-

4. Число электронов, приобретаемое окислителем в процессе:



5. Процесс, для которого можно использовать KMnO_4 ($E^0 \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = +1,5 \text{ В}$) в качестве окислителя в кислой среде:

- 1) $2\text{H}_2\text{O} - 2e \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \quad E^0 = + 1,77 \text{ В}$
- 2) $\text{H}_2\text{S} - 2e \rightarrow \text{S} + 2\text{H}^+ \quad E^0 = + 0,14 \text{ В}$
- 3) $\text{Co}^{2+} - e \rightarrow \text{Co}^{3+} \quad E^0 = + 1,84 \text{ В}$
- 4) $2\text{F}^- - 2e \rightarrow \text{F}_2 \quad E^0 = + 2,85 \text{ В}$

6. Потенциал (В) для пары $\text{AlO}_2^-; \text{H}^+/\text{Al}$ при $[\text{AlO}_2^-] = 10^{-3}$ моль/л; $p\text{H} = 2$; $E^0_{\text{AlO}_2^-/\text{Al}} = - 1,26 \text{ В}$ равен _____.

7. Практический выход (%) газа в реакции взаимодействия меди массой 10 г с раствором HNO_3 объемом 50 мл ($\omega = 81\%$, $\rho = 1,45 \text{ г/см}^3$), если теоретический выход составил 98 % _____.

Вариант 9

1. Последовательность увеличения степени окисления йода в соединениях:

- 1) $\text{Ca}(\text{IO})_2$
- 2) CaI_2
- 3) $\text{Ca}(\text{IO}_2)_2$
- 4) $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$

2. Ионы, проявляющие окислительно-восстановительную двойственность:

- 1) NO_2^-
- 2) SO_4^{2-}
- 3) CrO_4^{2-}
- 4) BrO^-

3. Группа веществ, способных находиться одновременно в подкисленном растворе...

- 1) Na_2S и NaCl
- 2) Na_2SO_3 и K_2S
- 3) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и NaCl
- 4) NaBr и KBrO_2

4. Стехиометрический коэффициент перед восстановителем в реакции:
 $\text{K}_2\text{S} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ _____.

5. Значение ЭДС (В) процесса при стандартных условиях $E_{\text{S/S}^{2-}}^0 = -0,48$ В, $E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^0 = +1,5$ В равно _____.

6. Потенциал (В) для пары $\text{PbO}_3^{2-}; \text{H}^+ / \text{PbO}$ при $[\text{PbO}_3^{2-}] = 10^{-2}$ моль/л; $\text{pH} = 3$; $E_{\text{PbO}_3^{2-}/\text{PbO}}^0 = +2,00$ В равен _____.

7. Масса смеси нитратов натрия и свинца, если известно, что при нагревании этой смеси образовался оксид свинца (II) массой 22,3 г и выделился газ объемом 6,72 л (н. у.) _____.

Вариант 10

1. Степень окисления водорода в соединениях: CaH_2 , NaAlH_4 , AlH_3 ...

- 1) - 1
- 2) 0
- 3) + 1
- 4) + 2

2. Соответствие среды молекулам хрома:

- | | |
|----------------|------------------------------|
| 1) кислая | а) Na_3CrO_3 |
| 2) щелочная | б) CrCl_3 |
| 3) нейтральная | в) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ |
| | г) Cr |

Ответ: 1 - ..., 2 - ..., 3 - ...

3. Процесс восстановления...

- 1) $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4$
- 2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
- 3) $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
- 4) $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{KMnO}_4$

4. Стехиометрический коэффициент перед окислителем в реакции $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} \dots$

- 1) 1
- 2) 2
- 3) 3
- 4) 6

5. Значение ЭДС (В) процесса при стандартных условиях $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77 \text{ В}$, $E_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-}^0 = +1,45 \text{ В}$ равно _____.

6. Сумма стехиометрических коэффициентов в молекулярном уравнении: $\text{S}^{2-} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ = \text{S} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ равна _____.

7. Объем нормального раствора хромата калия, которым можно заменить в реакции окисления 1 л 5 %-ного раствора той же соли ($\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$) _____.

6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Изучение данной темы позволит студенту

знать:

- основные понятия: гальванический элемент, концентрационный элемент, электроды, ЭДС элемента, электролиз, электрохимическая коррозия металлов;

- закон Фарадея;

уметь:

- записывать уравнения процессов, протекающих при работе гальванического элемента, электрохимической коррозии металлов, при электролизе расплава и раствора электролитов;

- вычислять электродвижущую силу (ЭДС) элемента,

- производить расчеты по закону Фарадея.

Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии называют *электрохимическими процессами*. Эти процессы можно разделить на две основные группы:

1) процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах);

2) процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

6.1. Гальванический элемент

Гальванический элемент (ГЭ) образуют два металла, погруженные в растворы их солей (электроды), которые сообщаются между собой посредством электролитического мостика, заполненного электролитом. Если наружные концы электродов (полюсы элемента) соединить проводником,

то электроны начинают перемещаться от металла, у которого величина стандартного электродного потенциала меньше к металлу, у которого она больше, например, от Zn к Cu (рис. 6.1).

Состав медно-цинкового элемента:

1 – два электрода (медный и цинковый);

2 – электролитический мостик (внутренняя цепь);

3 – металлический проводник (внешняя цепь);

4 – гальванометр.

При работе данного элемента цинк окисляется и в форме ионов (Zn^{2+}) переходит в раствор, т. е. растворяется, а на катоде медь восста-

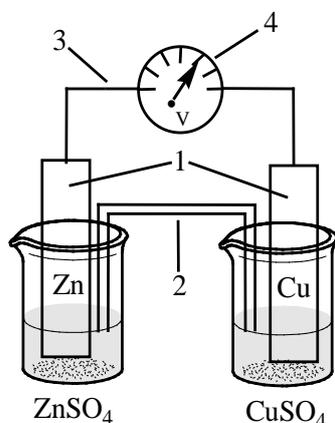


Рис. 6.1. ГЭ Даниэля-Якоби (медно-цинковый)

навливается и в виде металла (Cu) осаждается на электроде. Одновременно анионы через электролитический мостик перемещаются из прикатодного пространства, в котором их избыток по сравнению с катионами, в прианодное.

Анод (–) – более активный металл, с меньшим значением электродного потенциала, на нем происходит процесс окисления:

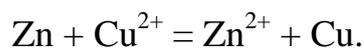


Катод (+) – менее активный металл, с большим значением электродного потенциала, на нем происходит процесс восстановления:

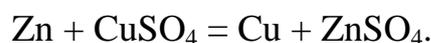


где $E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{В}$ и $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34\text{В}$ – потенциалы электродов в 1 М растворах солей сульфата цинка и меди (ст. усл).

Суммируя оба процесса, получаем уравнение, выражающее происходящую в элементе реакцию (токоопределяющую) в ионной форме:



Молекулярное уравнение этой реакции имеет вид:



Электродвижущая сила элемента равна разности потенциалов двух его электродов: из большего значения потенциала (катада ($E_{\text{к}}$)) вычитают потенциал с меньшим значением (анода ($E_{\text{а}}$)):

$$\text{ЭДС} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}. \quad (6.1)$$

Нормальная (стандартная) ЭДС гальванического элемента равна разности нормальных (стандартных) потенциалов его электродов. Для рассмотренного выше медно-цинкового элемента ЭДС равна:

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}.$$

Энергия Гиббса рассчитывается по формуле:

$$\Delta_r G^{\circ} = -nF\Delta E, \quad (6.2)$$

Для медно-цинкового элемента $\Delta_r G^{\circ} = -2 \cdot 96500 \cdot 1,1 = -212300 \text{ кДж}$.

Константу равновесия токоопределяющей реакции определим по следующей формуле:

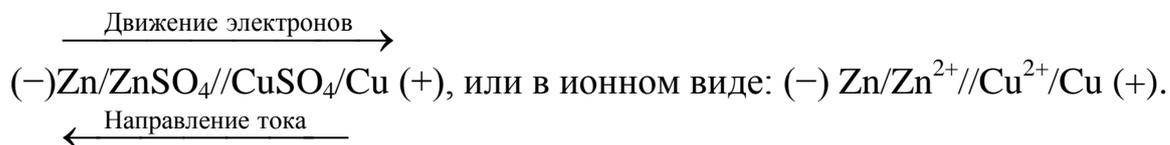


$$\Delta_r G^\circ = -5,69 \cdot \lg K. \quad (6.3)$$

Тогда $\lg K = \frac{n \cdot \Delta E}{0,059} = \frac{2 \cdot 1,1}{0,059} = 37,3$. $K = 10^{37,3}$. $K = \left[\frac{Zn^{2+}}{Cu^{2+}} \right] = 10^{37,3}$ показывает, что $[Zn^{2+}] > [Cu^{2+}]$ в $10^{37,3}$ раз. Следовательно, химическая реакция практически необратима.

Данные расчеты ($\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r G^\circ$, K) проводились при условии, что металлы погружены в растворы их солей, в которых концентрация ионов равна 1 моль/л (ст. усл). При работе гальванического элемента уменьшается концентрация исходных реагентов и увеличивается концентрация продуктов реакции, возрастает поляризация электродов, что приводит к уменьшению ЭДС элемента в соответствии с уравнением Нернста.

Гальванический элемент схематично может быть представлен *схемой* (при концентрациях электролитов 1 моль/л):



При записи электрохимической схемы гальванического элемента граница раздела между металлом и раствором обозначается вертикальной чертой (/), граница между растворами электролитов – двойной вертикальной чертой (//).

При других концентрациях растворов величины электродных потенциалов металлов, а, следовательно, и ЭДС, будут иные. Их можно вычислить по приведенной ранее формуле В. Нернста.

Тестовое задание. ЭДС гальванического элемента, образованного цинковым электродом, опущенным в раствор нитрата цинка $Zn(NO_3)_2$ с концентрацией 0,1 моль/л, и свинцовым электродом, опущенным в раствор нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ с концентрацией 2 моль/л _____ В.

Решение:

Стандартные электродные потенциалы цинка и свинца составляют:

$$E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76В, \quad E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} = -0,13В.$$

По уравнению В. Нернста вычислим потенциалы цинкового и свинцового электродов в данных условиях:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 0,1 = -0,76 - \frac{0,059 \cdot 1}{2} = -0,79В.$$

$$E_{Pb^{2+}/Pb} = -0,13 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 2 = -0,13 + 0,0295 \cdot 0,301 = -0,12В.$$

Находим электродвижущую силу гальванического элемента:

$$\mathcal{E} = E - E = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,12 - (-0,79) = 0,67 \text{ В.}$$

Ответ: 0,67.

В электрохимии *электродом* принято считать любой проводящий электроны материал (металлы, графит и т. д.), находящийся в контакте с электролитом. Рассмотрим следующие типы электродов.

1. *Электроды 1-го рода*: металл, опущенный в раствор его соли (часто называют металлический электрод).

Пример, цинковый электрод: $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$. Электродный потенциал рассчитывается по уравнению В.Нернста:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Zn}^{2+}].$$

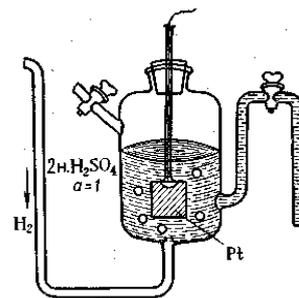


Рис. 6.2. Водородный электрод (схема)

2. *Газовые электроды*: пластинка благородного металла, находящегося в контакте одновременно с газом и с раствором, содержащим соответствующие ионы. Например, для водородного электрода $2\text{H}^+/\text{H}_2$, Pt при давлении водорода 1 атм электродный потенциал рассчитывается по формуле:

$$E = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{\bar{p}_{\text{H}_2}} = 0 - 0,059 \text{ pH} = -0,059 \text{ pH},$$

где \bar{p}_{H_2} – парциальное давление водорода H_2 , а $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$.

3. *Окислительно-восстановительные электроды (редокси-электроды)*. Металл электрода не участвует в реакциях, а служит лишь передатчиком электронов от восстановленной формы вещества к окисленной. Например, для платинового электрода, опущенного в раствор, на котором возникает равновесие:



электродный потенциал определяется выражением:

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}.$$

Потенциал металлического электрода (M^{n+}/M) в растворе собственной соли с активной концентрацией 1 моль/л называется *стандартным электродным потенциалом* (E^0). Для его определения собирают цепь из *нормального водородного электрода* и электрода, изготовленного из исследуемого

металла, которая схематично может быть представлена следующим образом: $H_2, Pt | 2H^+ | M^{n+} | M$.

Величина этого потенциала количественно характеризует восстановительную и окислительную способности металла и его ионов:

- чем меньше значение стандартного электродного потенциала, тем сильнее восстановительные свойства металла и слабее окислительная способность его ионов;
- чем больше значение стандартного электродного потенциала, тем сильнее окислительная способность ионов металла и слабее восстановительные свойства металла.

Ряд металлов, расположенных последовательно по признаку увеличения стандартного электродного потенциала, называется *рядом напряжений металлов* (прил. 4):

усиление окислительных свойств катионов



Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

усиление восстановительной способности металлов



Тестовое задание. Металлы, способные вытеснить серебро из раствора его соли $AgNO_3$:

- 1) Cu
- 2) Au
- 3) Zn
- 4) Pt

Решение:

1. Сравним значения стандартных потенциалов металлов. В данном случае вытеснить серебро из водного раствора может цинк и медь, так как $E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 \text{ В}$ и $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 \text{ В} < E^{\circ}_{Ag^+/Ag} = 0,8 \text{ В}$.

Ответ: 1, 3.

Концентрационный ГЭ состоит из одинаковых электродов, погруженных в растворы одного и того же электролита, различающиеся только концентрацией.

В случае электродов 1-го рода ЭДС такого элемента $(-)M | M^{n+}, C_1 || M^{n+}, C_2 | M (+)$ будет равна

$$\Delta E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1}, \quad (6.4)$$

где C_1 и C_2 – концентрации потенциалопределяющих ионов в анодном и катодном пространстве, соответственно $C_2 > C_1$.

Тестовое задание. ЭДС концентрационного элемента, на основе медных электродов: (–) Cu/0,001M CuSO₄// CuSO₄/Cu (+) _____ В.

Решение:

1. Вычислим электродный потенциал меди в 0,001M растворе CuSO₄ по формуле В. Нернста, зная, что $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}$:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}],$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \cdot (-3) = 0,34 - 0,0885 = 0,25 \text{ В.}$$

2. Вычислим ЭДС элемента: ЭДС = 0,34 – 0,25 = 0,09 В.

3. Для расчета ЭДС элемента можно воспользоваться формулой (6.4):

$$\Delta E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{0,001}. \text{ Или } \Delta E = \frac{0,059}{2} \lg 10^3 = \frac{0,059 \cdot 3}{2} = 0,088 \approx 0,09 \text{ В.}$$

Ответ: 0,09.

6.2. Коррозия металлов

Коррозия – это самопроизвольное разрушение металла в результате физико-химического воздействия на него окружающей среды.

По механизму коррозионных процессов в зависимости от свойств коррозионной среды различают два основных вида коррозии:

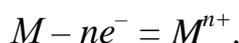
1. Химическая коррозия, протекающая в средах, не проводящих электрический ток (газовая коррозия и коррозия в неэлектролитах);

2. Электрохимическая коррозия, осуществляющаяся в средах с ионной проводимостью (анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя).

Электрохимическая коррозия вызывает разрушение металлов под действием возникающих микрогальванических пар в водной среде электролита. В металле возникают два участка: анод и катод.

Анодами являются частицы металла, *катодами* – примеси и участки металла, имеющие более положительный электродный потенциал.

Анод – растворяется, т. е. протекает процесс окисления металлов:

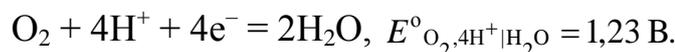
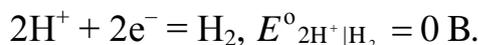


Остающиеся в металле избыточные электроны присоединяются к какому-либо веществу, именуемому *деполяризатором*.

Катод – восстанавливается водород или растворенный в воде кислород: *нейтральная среда (кислородная деполяризация)*:



кислая среда (водородная деполяризация):



Тестовое задание. Соответствие участков металла и уравнений процессов, протекающих на них при атмосферной коррозии железа:

- | | |
|----------|---|
| 1) анод | а) $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$ |
| 2) катод | б) $\text{Fe} - 2e^- = \text{Fe}^{2+}$ |
| | г) $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ |
| | д) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$ |

Ответ: 1 – ..., 2 – ...

Решение:

На аноде протекает процесс окисления железа (б), а на катоде – восстановление кислорода во влажном воздухе (д), согласно представленной схеме (рис. 6.3)

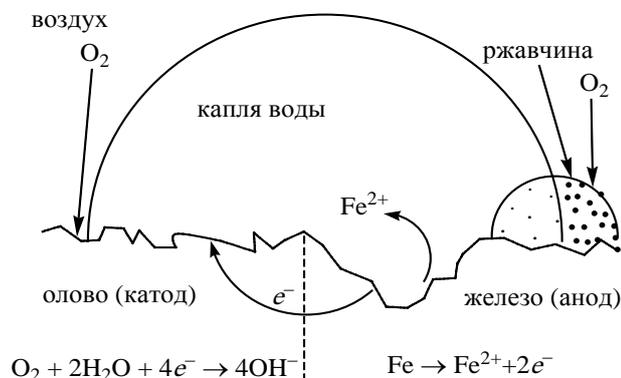


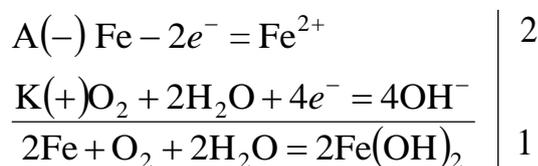
Рис. 6.3. Схема атмосферной коррозии стали

Ответ: 1 – б, 2 – д.

Тестовое задание. Продукт атмосферной коррозии железа _____.

Решение:

Запишем уравнения процессов, согласно рис. 6.3:



Затем протекает дальнейшее окисление гидроксида железа (II) до $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который модифицируется в ржавчину:



Ответ: FeOOH или $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

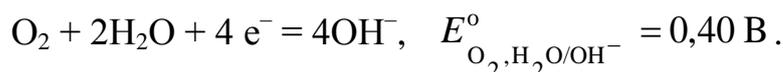
Электрохимическая коррозия как самопроизвольный процесс протекает, если энергия Гиббса $\Delta_r G < 0$. Это возможно, при условии, если потенциал окислителя положительнее потенциала восстановителя металла (6.2).

Задача. Оцените возможность коррозии серебра с образованием Ag_2S в растворе, содержащем 0,001 моль/л Na_2S и 0,01 М KOH , если

$$E^\circ_{\text{Ag}_2\text{S}/\text{S}^{2-}, 2\text{Ag}} = -0,65 \text{ В}, \quad E^\circ_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-} = 0,40 \text{ В}.$$

Решение:

1. Уравнение катодного процесса:



Рассчитаем изменение потенциала в 0,01 М растворе KOH :

$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} &= 0,40 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]^4} = 0,4 + \frac{0,059}{4} \lg [10^{-2}]^4 = \\ &= 0,4 + \frac{0,059 \cdot 8}{4} = 0,4 + 0,118 = 0,518 \text{ В}. \end{aligned}$$

2. Анодный процесс: $2\text{Ag} + \text{S}^{2-} - 2 \text{e}^- = \text{Ag}_2\text{S}$.

Определим изменение потенциала в 0,001 М растворе Na_2S :

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}, \text{S}^{2-}} &= -0,65 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[\text{S}^{2-}]} = -0,65 + \frac{0,059}{2} \lg [10^{-3}] = \\ &= -0,65 + \frac{0,059 \cdot 3}{2} = -0,562 \text{ В}. \end{aligned}$$

3. $\Delta E = E_{\text{кат}} - E_{\text{анод}} = 0,518 - (-0,562) = 1,07 \text{ В}$, а

$$\Delta_r G^\circ = -nF\Delta E = -4 \cdot 96500 \cdot 1,07 = -413020 \text{ кДж}.$$

Ответ: Коррозия серебра в данном растворе возможна, так как $\Delta_r G^\circ < 0$.

Искусственно создаваемые слои на поверхности металла образуют *защитные покрытия* металлов. По характеру поведения при коррозии металлические покрытия делятся на катодные и анодные. Металлы, электродный потенциал которых больше, чем у защищаемого металла, являются *катодными* покрытиями, а с меньшим потенциалом – *анодными*.

К электрохимической защите относится присоединение защищаемого металла к *протектору* – металлу с более отрицательным значением электродного потенциала ([рис. 6.4](#)) или прилагается извне ток.

Задача. Запишите уравнения процессов, происходящих при нарушении цинкового покрытия железного изделия:

- в нейтральной среде;
- в кислой среде.

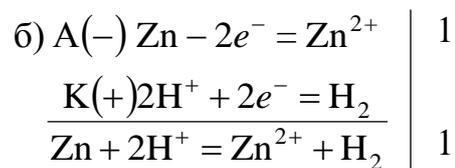
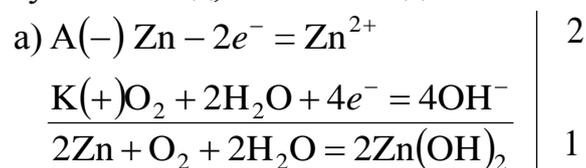
Определите продукты коррозии.

Решение:

1. Необходимо сравнить электродные потенциалы Zn и Fe. Так как

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В} < E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,44 \text{ В},$$

поэтому Zn – анод, а Fe – катод.



Продукт коррозии: Zn(OH)₂.

Например, в среде HCl – ZnCl₂.

Схема ГЭ: (-) Zn|O₂, H₂O|Fe (+). (-) Zn|HCl|Fe, H₂(+).

Тестовое задание. Электрохимическая схема, отражающая процесс коррозии железа в кислой среде...

- Fe / Fe²⁺ // O₂, H₂O / Zn
- Fe / Fe²⁺ // O₂, H₂O / Ni
- Fe / Fe²⁺ // 2H⁺ / Sn, H₂
- Fe / Fe²⁺ // 2H⁺ / Mn, H₂

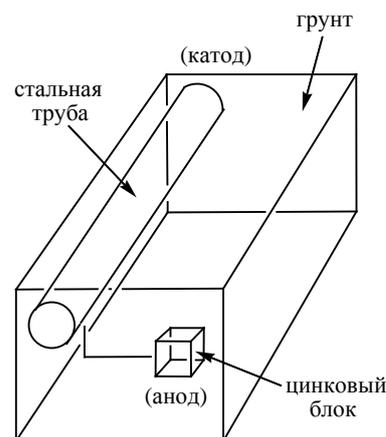


Рис. 6.4. Проектная защита

Решение:

1. Используя ряд стандартных потенциалов, определяем, что в паре Fe – Sn железо выполняет роль анода, т. е. растворяется.

Ответ: 3.

6.3. Электролиз

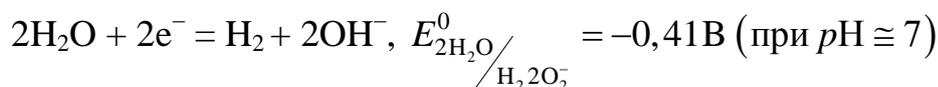
Электролиз определяют как совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита, в который погружены электроды.

Как и в случае гальванического элемента, на *катоде* происходит восстановление, на *аноде* – процесс окисления, знаки электродов противоположные: анод имеет знак (+), катод (–).

В зависимости от активности материала аноды подразделяют на:

- *активные* – материал анода легко окисляется (например, Fe, Zn);
- *инертные (пассивные)* – материал анода не окисляется (например, графит, платина, уголь), а окисляются анионы электролита.

Электролиз водных растворов. Молекулы воды при электролизе растворов электролитов могут восстанавливаться на *катоде* с выделением водорода:



и окисляться на *аноде* с выделением кислорода:



Продукты электролиза растворов электролитов на *инертных электродах* зависят от значения электродных потенциалов ионов электролита и воды:

Чем больше алгебраическая величина электродного потенциала металла, тем легче его ионы восстанавливаются на *катоде*.

Таблица 6.1

Катодные процессы

$\text{Li}^+ \text{Rb}^+ \text{K}^+ \text{Ba}^{2+} \text{Ca}^{2+} \text{Na}^+ \text{Mg}^{2+}$	$\text{Al}^{3+} \text{Mn}^{2+} \text{Zn}^{2+} \text{Cr}^{3+} \text{Fe}^{2+} \text{Co}^{2+}$	$\text{Sn}^{2+} \text{Pb}^{2+} \text{H} \text{Cu}^{2+} \text{Ag}^+ \text{Pt}^{2+} \text{Au}^{3+}$
Восстанавливаются молекулы воды: $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ или $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	Совместное восстановление: $M^{n+} + ne^- = M^0$ $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	Восстанавливается металл: $M^{n+} + ne^- = M^0$

Чем меньше алгебраическая величина электродного потенциала анионов, тем легче его ионы окисляются на инертном аноде.

Таблица 6.2

Анодные процессы

Анионы в водных растворах		В щелочных растворах
$R - COO^- < Cl^- < Br^- < I^- < S^{2-}$ окисляются: $2Cl^- - 2e^- = Cl_2$ $2RCOO^- - 2e^- = 2CO_2 \uparrow + R - R$	не окисляются: $F^- < SO_4^{2-} < NO_3^- < CO_3^{2-} < PO_4^{3-}$ окисляются молекулы воды: $2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$	окисляются: $4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O$

Тестовое задание. Соответствие электродов и уравнений электродных процессов при электролизе водного раствора хлорида натрия:

- | | |
|------------------|-----------------------------------|
| 1) катод | а) $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ |
| 2) инертный анод | б) $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ |
| | в) $2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$ |
| | г) $2Cl^- - 2e^- = Cl_2$ |

Ответ: 1 – ..., 2 – ...

Решение:

1. Напишем уравнение электролитической диссоциации соли в водном растворе: $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$.

2. $E^\circ_{2H_2O/H_2, 2OH^-} = -0,41 \text{ В} > E^\circ_{Na^+/Na} = -2,71 \text{ В}$, поэтому на катоде будет восстанавливаться вода (см. табл. 6.1): $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$.

Хотя $E^\circ_{Cl_2/2Cl^-} = 1,36 \text{ В} > E^\circ_{2H_2O/O_2, 4H^+} = 1,23 \text{ В}$, на аноде будет протекать окисление хлорид – ионов (см. табл. 6.2): $2Cl^- - 2e^- = Cl_2$.

Выделение хлора связано со значительным перенапряжением процесса окисления молекул воды: материал анода оказывает тормозящее действие на протекание этого процесса.

Ответ: 1 – б, 2 – г.

Тестовое задание. Соответствие электродов и веществ, накапливающихся возле них при электролизе водного раствора сульфата калия:

- | | |
|--------------------|--------------|
| 1) катод | а) К |
| 2) графитовый анод | б) КОН |
| | в) H_2SO_4 |
| | г) SO_2 |

Ответ: 1 – ..., 2 – ...

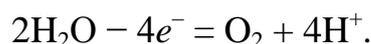
Решение:

1. В результате процесса электролитической диссоциации соли K_2SO_4 в растворе будут находиться катионы K^+ и анионы SO_4^{2-} .

2. Запишем уравнения электродных процессов на инертных электродах.

Анод. Сравним электродные потенциалы процессов:



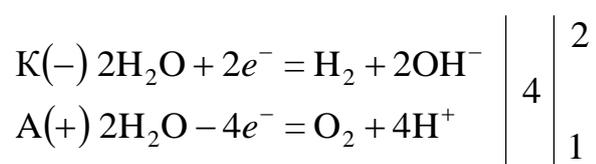


Так как $E_2^\circ < E_1^\circ$, то на аноде будет окисляться вода с выделением кислорода (см. [табл. 6.2](#)).

Катод. На катоде будет восстанавливаться вода, так как



Уравнения электродных процессов:

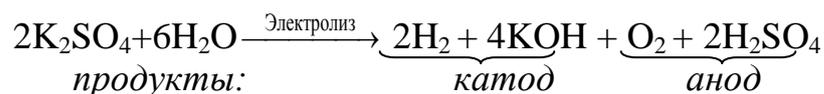


Суммарное уравнение:



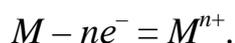
Фактически на электродах будет протекать электролиз воды. В результате непрерывного движения катионов (K^+) к катоду, а анионов (SO_4^{2-}) к аноду возле катода образуется раствор гидроксида калия (KOH), а у анода – раствор серной кислоты (H_2SO_4).

Запишем молекулярное уравнение электролиза:



Ответ: 1 – б, 2 – в.

Растворимый (активный) анод. Это случай, когда анод сделан из того же металла, соль которого находится в растворе. Электролиз сводится к выделению металла, так как у анода никакие ионы не разряжаются, но сам анод постепенно растворяется:



Задача. Какие реакции протекают на электродах при электролизе раствора сульфата цинка, если катодное и анодное пространства не разделены перегородкой:

- а) с графитовым электродом;
- б) с цинковым анодом?

3. Для выделения на электроде из раствора электролита одной молярной массы эквивалентов любого вещества нужно пропустить через раствор 96500 кулонов электричества.

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{э}}}{F} \text{ или } V = \frac{I \cdot t \cdot V_{\text{э}}}{F}, \quad (6.5)$$

где m – масса восстановленного или окисленного вещества (г); I – сила пропускаемого тока (А), t – время электролиза (с); $M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалентов вещества (г/моль); V – объем восстановленного или окисленного газа (л); $V_{\text{э}}$ – эквивалентный объем газа (л/моль); F – постоянная Фарадея = 96500 Кл/моль.

Электрохимическим эквивалентом называется масса вещества, подвергшаяся превращению при прохождении через раствор 1 Кл электричества: $m/(nF)$.

Задача. Сколько времени нужно пропускать через раствор кислоты ток силой 10 А, чтобы получить при нормальных условиях 5,6 л водорода (H_2)?

Решение:

1. Рассчитаем количество электричества, которое должно пройти через раствор, чтобы из него выделилось 5,6 л водорода.

Молярный объем эквивалентов водорода ($V_{\text{э}}, \text{H}_2$) при нормальных условиях составляет

$$V_{\text{э}} = \frac{V_m}{n} = \frac{22,4}{2} = 11,2 \text{ л},$$

где V_m – молярный объем, при н. у. (0 °С и 1 атм) составляет 22,4 л/моль.

Количество электричества будет равно (формула 6.5):

$$Q = \frac{V \cdot F}{V_{\text{э}}} = \frac{5,6 \cdot 96500}{11,2} = 48250 \text{ Кл}.$$

Определим время прохождения тока:

$$Q = I \cdot t,$$

тогда

$$t = Q / I = 48250 / 10 = 4825 \text{ с} = 1 \text{ ч } 20 \text{ мин } 25 \text{ с}.$$

Ответ: 1 ч 20 мин 25 с.

Выход по току η показывает, какая часть прошедшего через электролит электричества расходуется на получение желаемого продукта:

$$\eta = \frac{m_{\text{эксп}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{эксп}} F}{M_{\text{э}} It} \cdot 100\%, \quad m_{\text{эксп}} = \frac{MIt}{nF} \cdot \frac{\eta}{100}, \quad (6.6)$$

где $m_{\text{эксп}}$ – масса вещества, полученного в данных условиях электролиза, $m_{\text{теор}}$ – масса вещества, теоретически рассчитанная по закону Фарадея.

Тестовое задание. Количество меди и хлора, выделившееся на графитовых электродах при электролизе раствора CuCl_2 , если пропущен ток силой 2 А в течение 5 ч и выход по току 90 % _____ г, _____ л.

Решение:

1. Рассчитаем массу меди, выделившейся на катоде:

$$m = \frac{64 \cdot 2 \cdot 1800}{2 \cdot 96500} \cdot \frac{90}{100} = 10,8 \text{ г.}$$

Количество вещества, соответствующее этой массе, составит:

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{10,8}{64} = 0,169 \text{ моль.}$$

Объем выделившегося газа (н. у.):

$$V = V_m \cdot \nu = 22,4 \cdot 0,169 = 3,8 \text{ л.}$$

Ответ: $m(\text{Cu}) = 10,8 \text{ г}$, $V(\text{Cl}_2) = 3,8 \text{ л}$.

6.4. Тестовые задания по теме: «Электрохимические системы»

Вариант 1

1. Металлы, способные вытеснить железо из раствора его соли FeSO_4 :

- 1) Mn
- 2) Sn
- 3) Zn
- 4) Ag

2. Соответствие электродов и уравнений их электродных процессов в гальваническом элементе $\text{H}_2, \text{Pt} | 2\text{H}^+ || \text{Au}^{3+} | \text{Au}$:

- | | |
|----------|--|
| 1) анод | а) $\text{Au} - 3e^- = \text{Au}^{3+}$ |
| 2) катод | б) $\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$ |
| | в) $\text{H}_2 - 2e^- = 2\text{H}^+$ |
| | г) $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ |

Ответ: 1 – ..., 2 –

3. Соответствие электродов и полуреакций, протекающих на них, при нарушении оловянного покрытия железных изделий в кислой среде:

- | | |
|----------|---|
| 1) анод | а) $\text{Fe} - 2e^- = \text{Fe}^{2+}$ |
| 2) катод | б) $\text{Sn} - 2e^- = \text{Sn}^{2+}$ |
| | в) $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ |
| | г) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$ |

Ответ: 1 – ..., 2 –

4. ЭДС элемента, состоящего из кобальта, погруженного в 1 М раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и висмута, погруженного в 0,1 М раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ _____ В.

5. Соответствие электродов и протекающих на них процессов при электролизе водного раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с инертными электродами:

- | | |
|----------|---|
| 1) анод | а) $\text{Hg}^{2+} + e^- = \text{Hg}$ |
| 2) катод | б) $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ |
| | в) $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ |
| | г) $\text{Hg} - 2e^- = \text{Hg}^{2+}$ |
| | д) $2\text{NO}_3^- - 2e^- = 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$ |

Ответ: 1 – ..., 2 –

6. Выход по току при получении 9,6 г серебра путем электролиза с инертными электродами водного раствора AgNO_3 в течение 50 мин при силе тока 3 А равен _____ %.

7. Оцените возможность коррозии свинца с образованием $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$ в 0,01 М растворе KOH , если $E^\circ_{[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Pb}, \text{OH}^-} = -0,54 \text{ В}$; $E^\circ_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = 0,40 \text{ В}$.

Вариант 2

1. Металлы, способные вытеснить никель из раствора его соли NiSO_4 :

- 1) Mg
- 2) Hg
- 3) Pb
- 4) Cr

2. Уравнение токоопределяющей реакции, протекающей в гальваническом элементе $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag} \dots$

- 1) $2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu} + 2\text{Ag}^+$
- 2) $\text{Cu} + \text{Ag}^+ = \text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$
- 3) $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ = 2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$
- 4) $\text{Cu} + \text{Ag}^+ = \text{Ag} + \text{Cu}^+$

3. Соответствие электродов и полуреакций, протекающих на электродах при коррозии сплава Ag-Zn в кислой среде:

- | | |
|----------|---|
| 1) анод | а) $\text{Zn} - 2e^- = \text{Zn}^+$ |
| 2) катод | б) $\text{Ag} - e^- = \text{Ag}^+$ |
| | в) $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ |
| | г) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$ |

Ответ: 1 – ..., 2 –

4. ЭДС элемента, состоящего из железа, погруженного в 0,01 М раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, и серебра, погруженного в 1 М раствор AgNO_3 _____ В.

5. Соответствие электродов и протекающих на них процессов при электролизе расплава Na_2SO_4 с инертными электродами:

- | | |
|----------|---|
| 1) анод | а) $\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$ |
| 2) катод | б) $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ |
| | в) $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ |
| | г) $\text{Na} - e^- = \text{Na}^+$ |
| | д) $2\text{SO}_4^{2-} - 4e^- = 2\text{SO}_3 + \text{O}_2$ |

Ответ: 1 – ..., 2 –

6. Ток, необходимый для выделения 1,4 л водорода (н. у.) при электролизе водного раствора KCl с графитовыми электродами в течение 1ч 40 мин с выходом по току 90 % составит _____ А.

7. Оцените возможность коррозии серебра с образованием $[\text{AgBr}_2]^-$ в растворе, содержащем 0,1 моль/л HBr и 0,001 моль/л AgBr , если $E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ В}$ и $E^\circ_{[\text{AgBr}_2]^-/\text{Ag}, \text{Br}^-} = 0,07 \text{ В}$.

Вариант 3

1. Металлы, способные вытеснить серебро из раствора его соли AgNO_3 :

- 1) Au
- 2) Pd
- 3) Fe
- 4) Co

2. Гальванический элемент, в котором цинк будет отрицательным электродом (анодом) ...

- 1) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Mn}^{2+} | \text{Mn}$
- 2) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Al}^{3+} | \text{Al}$
- 3) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Ni}^{2+} | \text{Ni}$
- 4) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Mg}^{2+} | \text{Mg}$

3. Соответствие электродов и полуреакций, протекающих на электродах при атмосферной коррозии контактирующих металлов Co и Pb :

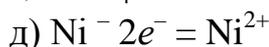
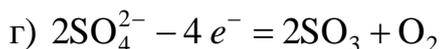
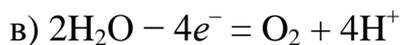
- | | |
|----------|---|
| 1) анод | а) $\text{Co} - 2e^- = \text{Co}^{2+}$ |
| 2) катод | б) $\text{Pb} - 2e^- = \text{Pb}^{2+}$ |
| | в) $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ |
| | г) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$ |

Ответ: 1 – ..., 2 –

4. ЭДС элемента, состоящего из никеля, погруженного в 0,0001 М раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, и хрома, погруженного в 1 М раствор $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ _____ В.

5. Соответствие электродов и процессов, протекающих на них при электролизе водного раствора NiSO_4 с никелевыми электродами:

- | | |
|----------|---|
| 1) анод | а) $\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$ |
| 2) катод | б) $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ |



Ответ: 1 – ..., 2 –

6. Масса вещества, выделившегося на аноде при электролизе водного раствора LiBr с платиновыми электродами в течение 20 мин с силой тока 2 А и выходом по току 80 %, составляет _____ г.

7. Оцените возможность коррозии рутения с образованием RuO_2 в 0,01М растворе NaOH, если $E^\circ_{\text{RuO}_2/\text{Ru},\text{OH}^-} = -0,25\text{В}$; $E^\circ_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = 0,40\text{В}$.

Вариант 4

1. Металлы, которые можно использовать для защиты железных изделий от коррозии в качестве катодного покрытия ...

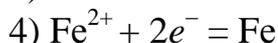
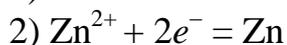
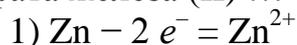
1) Zn

2) Sn

3) Cr

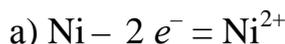
4) Bi

2. Анодный процесс, протекающий в гальваническом элементе, в котором осуществляется реакция восстановления железа цинком в растворе сульфата железа (II) ...

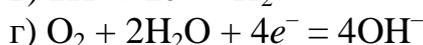
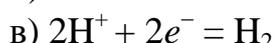
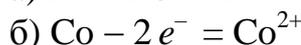


3. Соответствие электродов и полуреакций, протекающих на них, при нарушении кобальтового покрытия никелевых изделий в кислой среде:

1) анод



2) катод

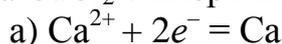


Ответ: 1 – ..., 2 –

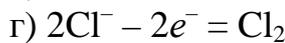
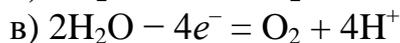
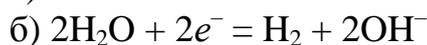
4. ЭДС элемента, состоящего из меди, погруженной в 0,01 М раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, и кадмия, погруженного в 1 М раствор $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ _____ В.

5. Соответствие электродов и процессов, протекающих на них, при электролизе водного раствора CaCl_2 с инертными электродами:

1) анод



2) катод



Ответ: 1 – ..., 2 – ...

6. Время, необходимое для электролиза водного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с медными электродами, чтобы масса анода уменьшилась на 1 г при силе тока 3 А и выходом по току 95 %, _____ мин _____ с.

7. Оцените возможность коррозии палладия с образованием $[\text{PbBr}_4]^{2-}$ в растворе, содержащем 0,1 моль/л ионов Br^- и 1 моль/л ионов H^+ , если $E^\circ_{[\text{PbBr}_4]^{2-}/\text{Pd}, \text{OH}^-} = 0,6 \text{ В}$.

Вариант 5

1. Металлы, способные вытеснить хром из раствора его соли $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$:

- 1) Mn
- 2) Zn
- 3) Fe
- 4) Sn

2. Металлы, которые можно использовать для анодного покрытия железных изделий от коррозии:

- 1) Zn
- 2) Cr
- 3) Sn
- 4) Cu

3. Соответствие электродов и полуреакций, протекающих на электродах при коррозии сплава Sn–Cr в кислой среде:

- | | |
|----------|---|
| 1) анод | а) $\text{Cr} - 3e^- = \text{Cr}^{3+}$ |
| 2) катод | б) $\text{Sn} - 2e^- = \text{Sn}^{2+}$ |
| | в) $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ |
| | г) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$ |

Ответ: 1 – ..., 2 –

4. ЭДС элемента, состоящего из марганца, погруженного в 1 М раствор $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, и никеля, погруженного в 0,001 М растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ _____ В.

5. Соответствие электродов и протекающих на них процессов при электролизе водного раствора AgNO_3 с серебряными электродами:

- | | |
|----------|---|
| 1) анод | а) $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ |
| 2) катод | б) $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$ |
| | в) $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ |
| | г) $2\text{NO}_3^- - 2e^- = 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$ |
| | д) $\text{Ag} - e^- = \text{Ag}^+$ |

Ответ: 1 – ..., 2 – ...

6. Масса вещества, выделившегося на аноде при электролизе водного раствора MnSO_4 с графитовыми электродами в течение 35 мин с силой тока 1,6 А и выходом по току 95 %, _____ г.

7. Оцените возможность коррозии никеля с образованием $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в 0,01 М растворе KOH, если $E^\circ_{\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}, \text{OH}^-} = -0,75 \text{ В}$; $E^\circ_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = 0,40 \text{ В}$.

Вариант 6

1. Металл, который можно использовать в качестве протекторной защиты корпуса судна...

- 1) Cu
- 2) Ni
- 3) Mg
- 4) Zn

2. Электрод, в паре с которым в гальваническом элементе протекает анодный процесс $\text{H}_2 - 2e^- = 2\text{H}^+$

- 1) $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$
- 2) $\text{Bi}|\text{Bi}^{3+}$
- 3) $\text{Co}|\text{Co}^{2+}$
- 4) $\text{Au}|\text{Au}^{3+}$

3. Соответствие электродов и полуреакций, протекающих на электродах при коррозии сплава Cd–Cr во влажном воздухе:

- | | |
|----------|---|
| 1) анод | а) $\text{Cr} - 3e^- = \text{Cr}^{3+}$ |
| 2) катод | б) $\text{Cd} - 2e^- = \text{Cd}^{2+}$ |
| | в) $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ |
| | г) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$ |

Ответ: 1 – ..., 2 –

4. ЭДС элемента, состоящего из железа, погруженного в 0,0001 М раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, и алюминия, погруженного в 1 М раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ____ В.

5. Соответствие электродов и протекающих на них процессов при электролизе расплава KCl с графитовыми электродами:

- | | |
|----------|---|
| 1) анод | а) $\text{K}^+ + e^- = \text{K}$ |
| 2) катод | б) $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ |
| | в) $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ |
| | г) $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$ |
| | д) $\text{K} - e^- = \text{K}^+$ |

Ответ: 1 – ..., 2 – ...

6. Эквивалентная молекулярная масса металла, выделившегося на катоде в количестве 4,12 г при электролизе водного раствора его соли при силе тока 6,0 А в течение 45 мин (выход по току 75 %) _____.

7. Оцените возможность коррозии золота с образованием $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ в растворе, содержащем 0,001 моль/л KCN и $1 \cdot 10^{-5}$ М $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, если

$$E_{[\text{Au}(\text{CN})_2]^- / \text{Au}, \text{CN}^-}^0 = -0,76 \text{ В}; \quad E_{\text{O}_2 / 4\text{OH}^-}^0 = 0,40 \text{ В}; \quad K_{\text{дис.}}(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}.$$

Вариант 7

1. Металлы, способные вытеснить кобальт из раствора его соли CoSO_4 :

- 1) Al
- 2) Pb
- 3) Fe
- 4) Ni

2. Потенциал водородного электрода при $p\text{H} = 10$ ____ В.

3. Соответствие электродов и полуреакций, протекающих на электродах при атмосферной коррозии сплава Cr–Mn:

- | | |
|----------|---|
| 1) анод | а) $\text{Cr} - 3e^- = \text{Cr}^{3+}$ |
| 2) катод | б) $\text{Mn} - 2e^- = \text{Mn}^{2+}$ |
| | в) $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ |
| | г) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$ |

Ответ: 1 – ..., 2 –

4. ЭДС элемента, состоящего из свинца, погруженного в 1 М раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, и цинка, погруженного в 0,01 М раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ _____ В.

5. Соответствие электродов и протекающих на них процессов при электролизе водного раствора H_2SO_4 с инертными электродами:

- | | |
|----------|---|
| 1) анод | а) $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ |
| 2) катод | б) $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ |
| | в) $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ |
| | г) $\text{H}_2 - 2e^- = \text{H}_2$ |
| | д) $2\text{SO}_4^{2-} - 4e^- = 2\text{SO}_3 + \text{O}_2$ |

Ответ: 1 – ..., 2 – ...

6. Ток, необходимый для выделения на аноде 4,48 л газа (н. у.) путем электролиза водного раствора хлорида магния с инертными электродами в течение 2 ч 30 мин с выходом по току 85 %, составит _____ А.

7. Оцените возможность коррозии гафния с образованием $\text{HfO}(\text{OH})_2$ в 0,01 М растворе KOH , если $E_{\text{Hf},\text{O}(\text{OH})_2/\text{Hf},\text{OH}^-}^0 = -2,6\text{В}$; $E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0 = 0,40\text{В}$.

Вариант 8

1. Металлы, способные вытеснить цинк из раствора его соли ZnSO_4 :

- 1) Mn
- 2) Cd
- 3) Ti
- 4) Mg

2. Продукт атмосферной коррозии луженого железа при нарушении покрытия _____.

3. Соответствие электродов и полуреакций, протекающих на электродах при нарушении висмутового покрытия железных изделий в среде влажного воздуха:

- | | |
|----------|---|
| 1) анод | а) $\text{Bi} - 3e^- = \text{Bi}^{3+}$ |
| 2) катод | б) $\text{Fe} - 2e^- = \text{Fe}^{2+}$ |
| | в) $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ |
| | г) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$ |

Ответ: 1 – ..., 2 –

4. ЭДС элемента, состоящего из меди, погруженного в 0,1 М раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, и марганца, погруженного в 1 М растворе $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ _____ В.

5. Соответствие электродов и протекающих на них процессов при электролизе водного раствора LiBr с инертными электродами:

- | | |
|---------|--|
| 1) анод | а) $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ |
|---------|--|

- 2) катод
- б) $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
 в) $\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$
 г) $2\text{Br}^- - 2e^- = \text{Br}_2$
 д) $\text{Li} - e^- = \text{Li}^+$

Ответ: 1 – ..., 2 – ...

6. Выход по току при получении 20,7 г свинца путем электролиза с инертными электродами водного раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в течение 1 ч 45 мин при силе тока 3,5 А равен _____ %.

7. Оцените возможность коррозии кадмия с образованием $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ в растворе, содержащем 0,01 моль/л KCN и 0,01 моль/л KOH, если

$$E^0_{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Cd,CN}^-} = -1,03\text{В}; E^0_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = 0,40\text{В}.$$

Вариант 9

1. Металлы, способные вытеснить олово из раствора его соли $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$:

- 1) Bi
 2) Hg
 3) Al
 4) Cr

2. Ряд металлов, последовательно восстанавливаемых на катоде при электролизе раствора, содержащего в одинаковой концентрации сульфаты железа (II), меди (II), олова (II) ...

- 1) Cu, Sn, Fe
 2) Cu, Fe, Sn
 3) Sn, Cu, Fe
 4) Fe, Sn, Cu

3. Соответствие электродов и полуреакций, протекающих на них при нарушении цинкового покрытия никелевых изделий в кислой среде:

- 1) анод а) $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$
 2) катод б) $\text{Zn} - 2e^- = \text{Zn}^{2+}$
 в) $\text{Ni} - 2e^- = \text{Ni}^{2+}$
 г) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$

Ответ: 1 – ..., 2 – ...

4. ЭДС элемента, состоящего из никеля, погруженного в 1 М раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, и олова, погруженного в 0,001 М растворе $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ _____ В.

5. Соответствие электродов и протекающих на них процессов при электролизе водного раствора CdCl_2 с инертными электродами:

- 1) анод а) $\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$
 2) катод б) $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
 в) $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$
 г) $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$
 д) $\text{Cd} - 2e^- = \text{Cd}^{2+}$

Ответ: 1 – ..., 2 – ...

6. Время (мин), в течение которого необходимо проводить электролиз водного раствора SrI_2 с платиновыми электродами, чтобы масса вещества,

выделившегося на катоде, составила 2 г при силе тока 2 А и выходом по току 90 % _____.

7. Оцените возможность коррозии серебра с образованием Ag_2SO_4 в растворе, содержащем 0,1 моль H^+ и 0,001 М SO_4^{2-} , если $E_{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{AgSO}_4^-}^0 = 0,65 \text{ В}$; и $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В}$.

Вариант 10

1. Металлы, способные вытеснить кадмий из раствора его соли CdSO_4 :

- 1) Mn
- 2) Sn
- 3) Ag
- 4) Cr

2. Раствор соли, при электролизе которой в приэлектродном пространстве возросло значение pH ...

- 1) NaCl
- 2) CuCl_2
- 3) SnCl_2
- 4) AgCl

3. Соответствие электродов и полуреакций, протекающих на электродах при коррозии сплава Mn–Pb в кислой среде:

- | | |
|----------|--|
| 1) анод | а) $\text{Pb} - 2e^- = \text{Pb}^{2+}$ |
| 2) катод | б) $\text{Mn} - 2e^- = \text{Mn}^{2+}$ |
| | в) $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ |
| | г) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4 \text{OH}^-$ |

Ответ: 1 – ..., 2 –

4. ЭДС элемента, состоящего из олова, погруженного в 1 М раствор $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, и серебра, погруженного в 0,0001 М раствор AgNO_3 _____ В.

5. Соответствие электродов и протекающих на них процессов при электролизе водного раствора Na_3PO_4 с графитовыми электродами:

- | | |
|----------|--|
| 1) анод | а) $\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$ |
| 2) катод | б) $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ |
| | в) $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ |
| | г) $4\text{PO}_4^{3-} - 12e^- = 2\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{O}_2$ |
| | д) $\text{Na} - e^- = \text{Na}^+$ |

Ответ: 1 – ..., 2 – ...

6. Объем газа (н. у.), выделившегося на аноде при электролизе водного раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ в течение 1 ч 15 мин с силой тока 1,5 А и выходом по току 90 %, составит _____ л.

7. Оцените возможность коррозии Fe с образованием FeS в растворе, содержащем 0,001 М Na_2S и 0,01 М NaOH, если $E_{\text{FeS}/\text{Fe,S}^{2-}}^0 = -0,96 \text{ В}$;

и $E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0 = 0,40 \text{ В}$.

7. НЕМЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Изучение данной темы позволит студенту

знать:

- общие свойства неметаллов, закономерности их изменения;
- химические свойства простых веществ и соединений, получение и применение неметаллов;

уметь:

- сопоставлять химические свойства элементов, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений; писать уравнения реакций.

7.1. Общая характеристика неметаллов

Неметаллы в Периодической системе Д. И. Менделеева в основном расположены в конце малых и больших периодов ([табл. 7.1](#)).

Таблица 7.1

Общая характеристика неметаллов

Периоды	Группы элементов					
	3A	4A	5A	6A	7A	8A
1.					H	He
2.	B	C	N	O	F	Ne
3.		Si	P	S	Cl	Ar
4.				Se	Br	Kr
5.				Te	I	Xe
6.					At	Ra

Электронные конфигурации	$3s^23p^1$	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6
Степени окисления	+3	(C) +4; +2; -4 (Si) +4; -4	(N) от -3 до +5 (P) +5; +3; -3	(O) -2; -1; +2 (S, Se, Te) +6; +4; -2	(H) +1; -1 (F) -1 (Cl, Br, I, At) +7; +5; +3; +1; -1	(Xe) +2; +4; +6; +8

Окислительная способность атомов неметаллов увеличивается
Усиливаются неметаллические свойства

Высшие оксиды	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7
Кислоты		H_2RO_3	HRO_3 H_3RO_4	H_2RO_4	HRO_4

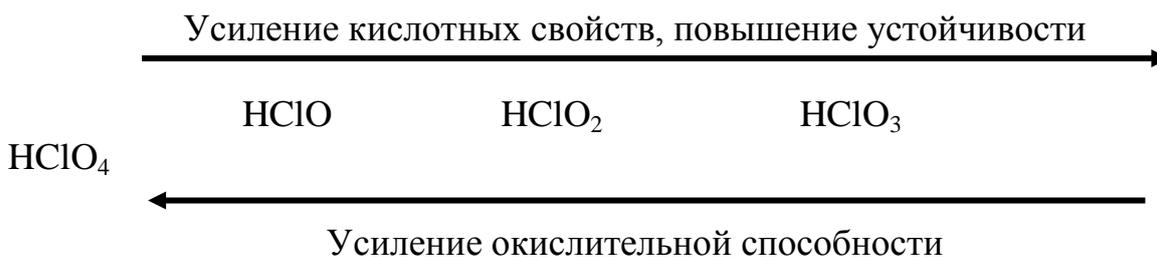
Кислотные свойства усиливаются

Водородные соединения		RH_4	RH_3	H_2R	HR
-----------------------	--	--------	--------	--------	------

Число электронов на внешних энергетических уровнях атомов неметаллов равно номеру группы, поэтому они обладают большой склонностью к присоединению электронов, проявляя окислительные свойства. Однако неметаллы обладают и восстановительными свойствами при отдаче электронов. С увеличением порядкового номера элемента в подгруппах неметаллов увеличивается радиус атома, уменьшаются электроотрицательность и энергия ионизации, ослабевают неметаллические и окислительные свойства простых веществ. В подгруппах сверху вниз кислотные свойства водородных соединений неметаллов усиливаются в связи с увеличением радиуса атома, растет восстановительная активность, понижается термическая устойчивость.

В кислородных соединениях максимальная степень окисления неметаллов равна номеру группы.

Закономерности изменения свойств в ряду кислородсодержащих кислот в зависимости от степеней окисления.



$$E_{ClO^-/Cl^-}^0 = 0,89В, E_{ClO_2^-/Cl^-}^0 = 0,78В,$$

$$E_{ClO_3^-/Cl^-}^0 = 0,63В, E_{ClO_4^-/Cl^-}^0 = 0,56В.$$

Кислородсодержащие кислоты неметаллов 6А группы в высшей степени окисления обладают сильными окислительными и кислотными свойствами (самая сильная кислота – H_2SeO_4):

$$E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}}^0 = 0,149 \text{ В}, E_{\text{SeO}_4^{2-}/\text{Se}^{2-}}^0 = 1,15 \text{ В}, E_{\text{TeO}_4^{2-}/\text{Te}^{2-}}^0 = 0,892 \text{ В},$$

в промежуточной (+4) – окислительно-восстановительной двойственностью.

Тестовое задание 1. Электронная конфигурация атома серы, соответствующая степени окисления, при которой она проявляет только окислительные свойства...

- 1) $3s^23p^4$
- 2) $3s^23p^6$
- 3) $3s^03p^0$
- 4) $3s^23p^0$

Решение:

Строение валентного электронного слоя атома серы: $3s^23p^4$. Сера в максимальной степени окисления (+6) проявляет только окислительные свойства, может лишь принимать электроны. Положительная степень окисления +6 соответствует удалению с внешнего уровня шести отрицательно заряженных e^- : $\text{S}^0 - 6e^- \rightarrow \text{S}^{+6}$, поэтому в высшей степени окисления сера имеет конфигурацию $3s^03p^0$.

Ответ 3.

Тестовое задание 2. Усиление кислотных свойств в ряду

- 1) HF
- 2) HJ
- 3) HBr
- 4) HCl

Решение:

С увеличением порядкового номера элемента в подгруппах неметаллов увеличивается радиус атома, поэтому в подгруппах сверху вниз кислотные свойства бескислородных кислот неметаллов усиливаются.

Ответ: правильная последовательность – 1, 4, 3, 2.

Тестовое задание 3. Формула кислородсодержащей кислоты хлора – наиболее сильного окислителя _____.

Решение:

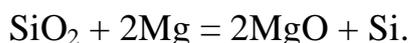
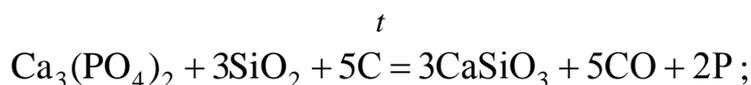
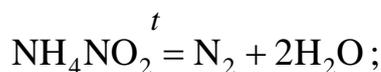
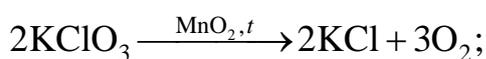
С уменьшением степени окисления хлора окислительная способность его кислородных кислот увеличивается, возрастают стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, поэтому наиболее сильный окислитель – хлорноватистая кислота HClO .

$$E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^0 = 0,89 \text{ В} \text{ больше } E_{\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-}^0 = 0,56 \text{ В}$$

Ответ: HClO .

Распространенность неметаллов в природе и способы их получения.

В природе встречаются самородные неметаллы – N₂ и O₂ (в воздухе), сера (в земной коре), но чаще неметаллы в природе находятся в химически связанном виде. В первую очередь это вода и растворенные в ней соли, минералы и горные породы, например, различные силикаты, фосфаты и бораты (см. [прил. 6](#)). По распространенности в земной коре неметаллы занимают самые различные места: от трех самых распространенных элементов – O, Si, H до весьма редких – As, Se, I, Te.



Тестовое задание 4. Формула соли, разлагающейся при нагревании с образованием свободного азота...

- 1) KNO₃
- 2) Pb(NO₃)₂
- 3) NH₄NO₂
- 4) AgNO₃

Решение:

В лабораторных условиях азот получают по реакции:



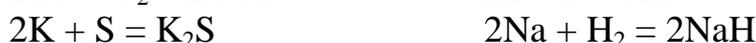
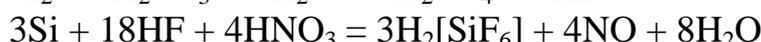
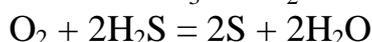
Ответ 3.

Физические свойства неметаллов. В свободном виде встречаются газообразные вещества – F₂, Cl₂, O₂, N₂ и H₂, твердые I₂, At, S, Se, Te, P, C, Si и В, при комнатной температуре известен один жидкий неметалл – бром Br₂. Нередко для неметаллов наблюдается аллотропия, например у серы несколько модификаций: α-сера или ромбическая, и β-сера или моноклинная, устойчивая при температуре выше 96 °С, у кислорода (O₂ и O₃), углерода (графит, алмаз, карбин, фуллерен). Характерными свойствами неметаллов являются низкие электропроводность и теплопроводность. Неметаллы, находящиеся в твердом состоянии, как правило, хрупкие.

7.2. Химические свойства неметаллов

Взаимодействие с металлами

Неметаллы реагируют с металлами, при этом образуются соединения с ионной связью, например:

*Взаимодействие неметаллов друг с другом**Взаимодействие с кислотами**Взаимодействие со щелочами*

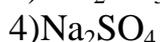
В основном это реакции диспропорционирования:



С кремнием щелочи взаимодействуют с выделением водорода:



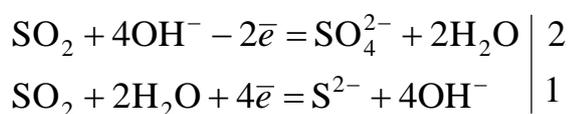
Тестовое задание 5. Формулы веществ, образуемых при диспропорционировании SO_2 в щелочном растворе:

*Решение*

Сера в SO_2 находится в промежуточной степени окисления +4 и может как повышать степень окисления (быть восстановителем), так и понижать ее (быть окислителем). В щелочном растворе SO_2 диспропорционирует по уравнению:



Составим ионно-электронный баланс:



Суммарные ионно-молекулярное и молекулярное уравнения принимают вид:

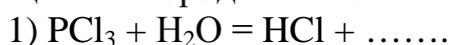


Ответ: 1,3.

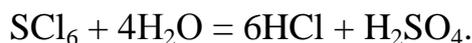
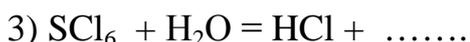
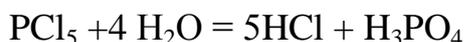
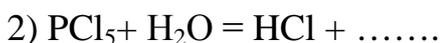
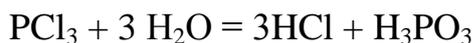
Тестовое задание 6. Утверждение о растворимости хлоридов неметаллов (PCl_3 , PCl_5 , SCl_6) не имеет смысла. Ответ мотивируйте _____.

Решение:

Хлориды неметаллов гидролизуются с образованием HCl и соответствующих кислородных кислот неметаллов



Для составления формулы кислоты запишем оксид фосфора в степени окисления + 3: P_2O_3 , добавим к нему воду $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HPO}_2$, к полученной кислоте прибавим еще воду: $\text{HPO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3$, образуемая в результате ортофосфористая кислота и является продуктом гидролиза:

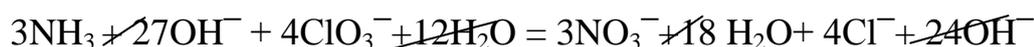
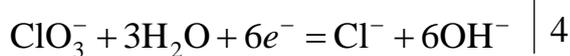
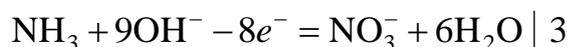
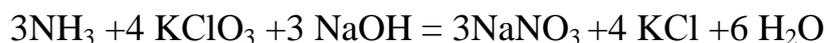


Задача 1. Объем аммиака (л), масса 50 % раствора щелочи (г), необходимые для восстановления 245 г бертолетовой соли _____.



Решение:

1. Составим уравнение происходящей реакции:



2. Найдем количество вещества KClO_3 .

$$n = \frac{m}{M} = \frac{245}{122,5} = 2 \text{ моль, где } M(\text{KClO}_3) = 39 + 35,5 + 16 \cdot 3 = 122,5 \text{ г/моль.}$$

3. Найдем количество NH_3 по уравнению

$$n_{(\text{NH}_3)} = \frac{3}{4} \cdot n_{(\text{KClO}_3)} = 1,5 \text{ моль.}$$

4. Рассчитаем объем NH_3

$$V = n \cdot V_m = 1,5 \cdot 22,4 = 33,6 \text{ л.}$$

5. Найдем количество NaOH по уравнению

$$n_{(\text{NaOH})} = \frac{3}{4} \cdot n_{(\text{KClO}_3)} = 1,5 \text{ моль.}$$

6. Найдем массу растворенного вещества NaOH

$$m = n \cdot M = 1,5 \cdot 40 = 60 \text{ г,}$$

где $M(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ г/моль.}$

7. Найдем массу 50 % раствора NaOH

$$\omega = \frac{m_{\text{раст.в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%; \quad m_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{раст.в-ва}}}{\omega} \cdot 100\% = \frac{60 \cdot 100\%}{50} = 120 \text{ г.}$$

Ответ: $V(\text{NH}_3) = 33,6 \text{ л; } m_{(\text{NaOH})} = 120 \text{ г.}$

7.3. Тестовые задания по теме: «Неметаллы и их соединения»

Вариант 1

1. Формула соединения для получения азота в лаборатории...

- 1) NH_4Cl
- 2) NH_4NO_3
- 3) NH_4NO_2
- 4) NH_3

2. Последовательность увеличения энергии ионизации в ряду простых веществ:

- 1) S



2) Te

3) Se

4) Po

3. Окислительно-восстановительные свойства, проявляемые хлором в степени окисления, соответствующей электронной конфигурации $3s^23p^2$

4. Вещества, образуемые при диспропорционировании гидразина ($\text{NH}_2\text{—NH}_2$):

1) N_2 2) H_2 3) NH_3 4) HN_3

5. Формулы веществ, образуемых при диспропорционировании NaClO_3 в щелочном растворе:

1) NaClO_2 2) NaCl 3) NaClO_3 4) NaClO_4

6. Уравнение растворения газа PN в воде, учитывая, что степень окисления фосфора (P) = + 3, а азота = – 3 _____.

7. Масса перманганата калия, необходимая для получения 250 г H_3PO_4 по уравнению (выход составляет 85 %) _____.



Вариант 2

1. Последовательность увеличения прочности молекул:

1) H_2 2) F_2 3) O_2 4) N_2

2. Соединения серы, встречаемые в природе:

1) $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ 2) FeS_2 3) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ 4) H_2S

3. Формулы соединений, образуемых при пропускании хлора через нагретый раствор щелочи:

1) NaCl 2) NaClO 3) NaClO_2 4) NaClO_3

4. Оксиды азота, являющиеся ангидридами кислот _____ и _____.

5. Вещества, при взаимодействии с которыми сера проявляет только восстановительные свойства ...

- 1) $\text{HNO}_{3(k)}$
- 2) As
- 3) NaOH
- 4) O_2

6. Уравнение реакции, протекающей при сливании растворов сероводорода и хлорной воды _____.



7. Объем (л) фтора, расходуемый на окисление 1л 0,5 N раствора гидроксида натрия



Вариант 3

1. Соединение азота, встречаемое в природе ...

- 1) Mg_3N_2
- 2) NH_3
- 3) KNO_3
- 4) NaNO_2
- 5) NO

2. Реакции получения серы в промышленности:

- 1) $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{FeS}_2 = \text{FeS} + \text{S}$
- 3) $\text{SO}_2 + \text{C} = \text{S} + \text{CO}_2$
- 4) $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

3. Формулы соединений, образуемых при действии сероводорода на свободный йод:

- 1) HI
- 2) SI_4
- 3) S
- 4) SF_6

4. Вещества, образуемые при прокаливании нитрата аммония:

- 1) N_2O
- 2) N_2
- 3) NO
- 4) NH_3
- 5) H_2O

5. Формулы веществ, образуемых при взаимодействии OF_2 с раствором щелочи:

- 1) F_2
- 2) H_2

- 3) O₂
- 4) NaF
- 5) NaFO
6. Кислородсодержащие кислоты хлора и их соли (на примере Mg)

_____.

7. Масса йода, образуемого при взаимодействии 200 мл 0,5 N раствора H₂SO₄ с 125г KJ _____.

Вариант 4

1. Последовательность увеличения окислительной активности веществ в ряду

- 1) As
- 2) P
- 3) N
- 4) Sb
- 5) Bi

2. Формула вещества, при взаимодействии с которым сера проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства...

- 1) Zn
- 2) F₂
- 3) NaOH
- 4) HNO₃

3. Формула соли, разлагающейся с образованием оксида металла...

- 1) NaNO₃
- 2) AgNO₃
- 3) Pb(NO₃)₂
- 4) Au(NO₃)₂

4. Кислота, являющаяся наиболее устойчивой...

- 1) H₂S
- 2) H₂SO₃
- 3) H₂S₂O₃
- 4) H₂SO₄

5. Галогеноводород, получаемый в промышленности синтезом из элементов...

- 1) HF
- 2) HCl
- 3) HBr
- 4) HI

6. Уравнение химической реакции, интерпретирующее фразу: «Песок сгорает в газообразном фторе, образуя тетрафторид кремния и кислород»

_____.

7. Объемы газов, образуемых при окислении Cu₂S 3л 10 % раствора HNO₃ плотностью 1,054 г/см³ по уравнению



Вариант 5

1. Последовательность увеличения прочности связи между атомами в ряду молекул:

- 1) F₂
- 2) Cl₂
- 3) Br₂
- 4) I₂

2. Сырьё, используемое в промышленности для получения азота _____.

3. Соответствие между свойствами NO₂ и реакциями, в которых они проявляются:

- | | |
|----------------------|---|
| 1) Окислительные | а) NO ₂ + SO ₂ + H ₂ O → |
| 2) Восстановительные | б) NO ₂ + F ₂ + H ₂ O → |
| 3) Двойственность | в) NO ₂ + H ₂ O → |
| | г) NO ₂ $\xrightarrow{500^{\circ}\text{C}}$ |

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 –

4. Формулы веществ, при взаимодействии с которыми сера проявляет только окислительные свойства....

- 1) H₂
- 2) O₂
- 3) Na₂SO₃
- 4) NaOH

5. Формулы соединений, образуемых при взаимодействии серы с раствором щелочи...

- 1) K₂S
- 2) K₂S₂O₃
- 3) K₂SO₃
- 4) K₂SO₄

6. Соединения хлора, содержащиеся в свежеприготовленной хлорной воде...

- 1) HCl
- 2) HClO
- 3) HClO₃
- 4) HClO₄

7. Объем 5 М раствора HNO₃ (л), необходимый для окисления 259 кг As₂S₃, содержащего 5 % примесей _____.

Вариант 6

1. Количество атомов, содержащихся в молекуле фосфора при обычных условиях _____.

2. Степени окисления серы в наиболее устойчивых соединениях _____.

3. Соответствие между свойствами гидразина и реакциями, в которых они проявляются:

- | | |
|------------------|------------------------------------|
| 1) Окислительные | а) N ₂ H ₄ → |
|------------------|------------------------------------|



6. Реакция между KMnO_4 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в кислой среде с образованием CO_2 _____.

$$E^\circ \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{CO}_2 = -0,49\text{В};$$

$$E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = +1,51\text{В}.$$

7. Объем (л) 1 N H_2SO_4 , расходуемый на окисление 130 г цинка, в присутствии H_3AsO_4 _____.



Вариант 8

1. Последовательность увеличения устойчивости степени окисления +5 в ряду

- 1) N
- 2) Sb
- 3) As
- 4) P
- 5) Bi

2. Установите соответствие между свойствами SO_2 и реакциями, в которых они проявляются

- | | |
|----------------------|--|
| 1) Окислительные | а) $\text{SO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ |
| 2) Восстановительные | б) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 3) Двойственность | в) $\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$ |
| | г) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 –

3. Галогеноводороды, окисляемые концентрированной серной кислотой...

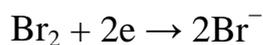
- 1) HF
- 2) HCl
- 3) HBr
- 4) HI

4. Элемент, являющийся основной составляющей земной атмосферой...

- 1) O
- 2) H
- 3) N
- 4) Cl

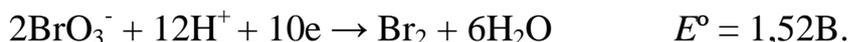
5. Соединение, образуемое при взаимодействии серы с концентрированной азотной кислотой _____.

6. Реакция между BrO_3^- и Br^- (в кислой среде) с образованием свободного Br_2 .



$$E^\circ = 1,09\text{В};$$





7. Объем хлора (л), образуемый при взаимодействии $\text{HCl}_{\text{конц.}}$ с 300 г KBiO_3 , выход хлора составляет 95 % _____.

Вариант 9

1. Конфигурация валентных электронов N^{+3} _____.
 2. Вещества, при взаимодействии с которыми сера проявляет только восстановительные свойства ...

- 1) NaOH
- 2) HNO_3
- 3) O_2
- 4) H_2

3. Реакция, в которой выделяется свободный бром...

- 1) $\text{KBr} + \text{J}_2 \rightarrow$
- 2) $\text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{k})} \rightarrow$
- 3) $\text{KBrO}_3 + \text{J}_2 \rightarrow$
- 4) $\text{KBrO}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow$

4. Вещества, образуемые при прокаливании нитрата аммония ...

- 1) N_2O
- 2) N_2
- 3) NO
- 4) NH_3
- 5) H_2O

5. Последовательность увеличения энергии сродства к электрону в ряду:

- 1) O
- 2) Se
- 3) Te
- 4) S

6. Изменение окислительной активности и кислотных свойств в ряду: $\text{HClO}-\text{HClO}_2-\text{HClO}_3-\text{HClO}_4$ _____, _____.

Понятие «окислительная активность» _____.

7. Масса йодноватистой кислоты, образуемой при взаимодействии 11,2 л хлора с 12,7 г йода _____.



Вариант 10

1. Оксид азота, называемый бурым газом _____.

2. Соединения серы, встречаемые в природе

- 1) SO_2
- 2) SO_3
- 3) S
- 4) Na_2S_2

3. Соответствие свойств нитрита натрия и реакций, в которых они проявляются

- | | |
|--|----------------------|
| 1) $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | а) окислительные |
| 2) $\text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | б) восстановительные |
| 3) $\text{NaNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | в) безразличные |
| | г) двойственные |

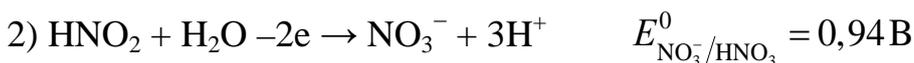
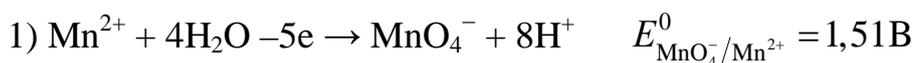
Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 –

4. Соединение, образуемое при взаимодействии сернистой кислоты с сероводородом _____

5. Последовательность возрастания степени диссоциации водных растворов галогеноводородов:

- 1) HF
- 2) HJ
- 3) HBr
- 4) HCl

6. Процесс, для которого можно использовать $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в качестве окислителя...



7. Масса серы (г), образуемой при взаимодействии 100 мл 1 N раствора тиосульфата натрия с 11,2 л хлора _____



8. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Изучение данной темы позволит студенту

знать:

- основные понятия координационной теории: внутренняя, внешняя сферы, комплексообразователь, лиганды, координационное число, координационная емкость;
- способы классификации и номенклатуры комплексных соединений;
- основные положения теории валентных связей;

уметь:

- использовать координационную теорию для описания состава комплексного соединения;
- называть комплекс;
- выражать константу нестойкости;
- определять пространственную структуру комплексных соединений.

Известно, что силы притяжения действуют не только между атомами, но и между молекулами. Их взаимодействие часто приводит к образованию более сложных молекул. В этих случаях наблюдается взаимная координация взаимодействующих частиц, которую можно определить как *комплексообразование*. Нейтральные атомы и молекулы, валентно-насыщенные в обычном понимании (BF_3 , NH_3 , H_2O , CO_2 и др.), способны к дополнительному взаимодействию друг с другом. При этом из соединений *первого порядка* образуются соединения *высшего порядка*:



Их называют *комплексными*, или *координационными соединениями*, поскольку от обычных соединений их отличает наличие координационной связи.

8.1. Основные понятия координационной теории

В 1893 г. швейцарский химик А. Вернер предложил теорию строения комплексных соединений, получившую название *координационной теории*. Основателем отечественной химической школы по изучению комплексных соединений является Л. А. Чугаев.

В комплексном соединении различают:

- *число* (к. ч.) – количество химических связей, образуемых центральным *комплексообразователем* (к. о.) – центральным атомом или ионом внутренней сферы. В качестве комплексообразователя выступают ионы *d*-, *f*-, реже *p*-металлов: Pt^{2+} , Pt^{4+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{3+} и др., а также атомы *d*-металлов: Mn, Fe, Cr, Co, Ni.

- *лиганды* – частицы, непосредственно связанные с центральным атомом. Лигандами обычно являются анионы или полярные молекулы (анионы:



Cl⁻, OH⁻, CN⁻, NO₂⁻, CO₃²⁻, SCN⁻, C₂O₄²⁻ и др.; полярные молекулы: H₂O, NH₃, CO, NO, N₂H₄).

- *координационное число* (к.ч.) – количество химических связей, образуемых центральным атомом с лигандами.

Координационные числа могут принимать значения от 1 до 12, но в 95 % комплексных соединений встречаются координационные числа – 4, 6, что соответствует симметричному расположению лигандов относительно комплексообразователя. Ниже приведены комплексообразователи, проявляющие координационные числа 2, 4, 6.

к. ч. = 2	Ag ⁺ , Cu ⁺ , Au ⁺
к. ч. = 4	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Cd ²⁺ , Au ³⁺ , Pt ³⁺
к. ч. = 6	Co ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Al ³⁺ , Ni ³⁺ , Pt ⁴⁺

- *координационную емкость* (дентатность) – количество мест во внутренней сфере, занимаемых каждым лигандом. Известны лиганды монодентатные (H₂O, NH₃, OH⁻, Cl⁻, NO₃, и др.), бидентатные (C₂O₄²⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, NH₂-C₂H₄-NH₂), полидентатные.

- *внутреннюю координационную сферу* – совокупность комплексообразователя и всех лигандов. Принято заключать в квадратные скобки.

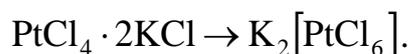
- *внешнюю сферу* – противоион внутренней сферы. Внешняя сфера может отсутствовать, если заряд комплексообразователя равен нулю.

- *заряд внутренней сферы* равен алгебраической сумме степени окисления центрального атома и зарядов всех лигандов.

Задача 1. Координационная формула соединения и состав по эмпирической формуле PtCl₄·2KCl.

Решение:

Центральный атом – платина (+4), так как это d-элемент. Координационное число для Pt⁺⁴ равно 6. Все лиганды – ионы Cl⁻. Внутренняя сфера – [PtCl₆]²⁻. Внешняя сфера – два иона K⁺.



Задача 2. Заряды комплексных ионов, образованных платиной (IV):



Решение:

1) Степень окисления атома платины равна +4, заряды молекул NH₃ равны нулю, а заряды двух хлорид-ионов равны -2; алгебраическая сумма зарядов:

$$+4 + (-2) = +2.$$

Рассуждая подобным образом, найдем заряды других ионов:

$$+ 4 + (- 5) = - 1,$$

$$+ 4 + (-4) = 0.$$

В первом случае внешняя сфера должна содержать отрицательно заряженные ионы, во втором положительно заряженные ионы, а в третьем – соединение является неэлектролитом и внешняя среда отсутствует.

Тестовое задание 1. Комплексные соединения, в которых степень окисления платины +4:

- 1) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Br}_2]\text{Br}_2$
- 2) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$
- 3) $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$
- 4) $\text{Ca}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$
- 5) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

Решение:

В рассмотренных соединениях лигандами являются: молекулы NH_3 , ионы Br^- , Cl^- , CN^- . Во внешней сфере присутствуют ионы Br^- , K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} .

Степень окисления атома платины обозначим за x , тогда для всех случаев выразим сумму зарядов внутренней сферы:

- | | | | |
|---|--------------------|----------|-------------------------|
| 1) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]^{2+}$ | $x + 0 + (-2) = 2$ | $x = +4$ | к.о. – Pt^{+4} |
| 2) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$ | $x + 0 + (-4) = 0$ | $x = +4$ | к.о. – Pt^{+4} |
| 3) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ | $x + (-4) = -2$ | $x = +2$ | к.о. – Pt^{+2} |
| 4) $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ | $x + (-4) = -2$ | $x = +2$ | к.о. – Pt^{+2} |
| 5) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | $x + 0 = +2$ | $x = +2$ | к.о. – Pt^{+2} |

Ответ: 1, 2

Тестовое задание 2. Координационное число комплексообразователя в соединении $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]$ равно_____.

Ответ: 6.

Тестовое задание 3. Частицы – лиганды в комплексных соединениях:

- 1) NH_3
- 2) CO_3^{2-}
- 3) Cu^{2+}
- 4) N_2
- 5) Na^+

Ответ: 1, 2.

8.2. Классификация комплексных соединений

Многочисленные комплексные соединения могут быть классифицированы по разным признакам.

По знаку заряда комплексного иона различают следующие комплексы:

- 1) катионные – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \text{SO}_4$;
- 2) анионные – $\text{H}[\text{AuCl}_4]^-$;
- 3) нейтральные (соединения неионного характера) – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^0$;
- 4) соединения с комплексным катионом и комплексным анионом – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{4+} [\text{PdCl}_6]^{4-}$.

По природе лигандов выделяют:

- 1) аммиакаты (лиганды – NH_3) – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$;
- 2) аквакомплексы (лиганды – H_2O) – $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$;
- 3) гидрокомплексы (лиганды – OH^-) – $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$;
- 4) карбонилы (лиганды – CO) – $[\text{Ti}(\text{CO})_7]$;
- 5) ацидокомплексы (лиганды – кислотные остатки неорганических и органических кислот) – $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$;
- 6) соединения смешанного типа – $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_6(\text{OH})]\text{NO}_3$.

По составу внешней сферы, в которой могут находиться катионы металла, ионы водорода, анионы кислот или гидроксид-анионы, т. е. по принадлежности к определенному классу соединений, комплексы делятся так:

- 1) комплексные кислоты – $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$;
- 2) комплексные основания – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$;
- 3) комплексные соли – $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$.

Известно деление комплексных соединений на определенные группы по общности методов синтеза, по их физико-химическим свойствам, геометрической конфигурации комплексов и т. д.

Комплексообразование усиливает кислотно-основные свойства, так как увеличение радиуса комплексного иона приводит к уменьшению прочности связи его с внешней сферой, т. е. увеличение способности к диссоциации:



Более
сильный
электролит



Более
сильный
электролит

Тестовое задание 4. Тип комплексного соединения $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]$

- 1) смешанный;
- 2) ацидокомплекс;



- 3) аммиакат;
- 4) хелатный.

Ответ: 1.

Решение:

Лигандами являются молекулы NH_3 и анионы кислоты HCl , принадлежащие разным классификационным группам, поэтому тип комплексного соединения – смешанный.

8.3. Номенклатура координационных соединений

Название внутренней сферы комплекса составляется в следующем порядке: первыми указывают заряженные лиганды, при этом к их обычным названиям прибавляется «о»: I^- – йодо, H^- – гидро, CO_3^{2-} – карбонато, Cl^- – хлоро, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – оксалато, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – тиосульфато, CN^- – циано, NO_2^- – нитро, NO_3^- – нитрато, O^{2-} – оксо, OH^- – гидроксо.

- перед названием каждого вида анионных лигандов их количество: 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта.

- после анионных лигандов называют молекулы и их количество. Для нейтральных лигандов в основном сохраняются их обычные названия. Исключения составляют: H_2O – аква, NH_3 – аммин, CO – карбонил, NO – нитрозил.

- после всех лигандов называют центральный атом и в скобках римской цифрой его степень окисления.

Порядок составления полного названия координационного соединения имеет некоторые особенности в зависимости от того, является ли комплекс катионным, анионным или нейтральным.

Катионный комплекс. Полное название его начинается с анионов внешней сферы – хлорид, сульфат, нитрат и т. д. Комплексообразователю дается русское название в родительном падеже $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2](\text{NO}_3)_2$ – нитрат дибромотетрамминплатины (IV).

Анионный комплекс. Комплексообразователю дается латинское название с добавлением суффикса «ат» $\text{K}[\text{CuBr}_4]$ – тетрабромocupрат (II) калия.

Нейтральный комплекс. Комплексообразователю дается русское название в именительном падеже, лиганды называют обычным способом. $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ – тетрахлородинамминплатина.

Тестовое задание 5. Название комплексного соединения $\text{Na}_3[\text{FeNH}_3(\text{CN})_5]$...

- 1) пентацианоамминферрат (II) натрия;
- 2) пентацианоамминферрат (III) натрия;
- 3) пентацианоамминферрат (II) натрия;
- 4) цианоамминферрат (III) натрия;
- 5) пентароданоамминферрат (II) натрия.

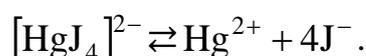
Ответ: 1.

8.4. Равновесие в растворах комплексных соединений

В комплексных соединениях взаимодействие между внутренней и внешней сферами осуществляется за счет ионной связи, поэтому при растворении в воде протекает первичная диссоциация – распад комплексного соединения на внутреннюю и внешнюю сферы по типу сильного электролита:



Внутренняя сфера является слабым электролитом, поэтому диссоциирует обратимо и ступенчато. Этот процесс называется вторичной диссоциацией. Суммарное уравнение диссоциации иона $[HgJ_4]^{2-}$ имеет вид:



Каждой ступени диссоциации соответствует своя константа нестойкости. Общая константа нестойкости для рассматриваемого иона:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[Hg^{2+}] \cdot [J^-]^4}{[HgJ_4]^{2-}} = 1,5 \cdot 10^{-30}.$$

Чем больше величина константы нестойкости, тем менее устойчив комплекс.

Тестовое задание 6. Комплексный ион, в растворе которого концентрация катионов Zn^{2+} наибольшая...

- 1) $[ZnCl_4]^{2-}$
- 2) $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
- 3) $[ZnJ_4]^{2-}$
- 4) $[ZnBr_4]^{2-}$

Решение:

Наибольшая концентрация катионов Zn^{2+} будет в растворе наименее устойчивого комплекса. Им является ион с нейтральными лигандами NH_3 , так как связь иона Zn^{2+} с заряженными лигандами Cl^- , J^- , Br^- прочнее.

Ответ: 2.

8.5. Пространственное строение комплексов (метод валентных связей)

В соответствии с методом валентных связей между центральным атомом и лигандами осуществляется ковалентная связь, которая образуется по

донорно-акцепторному механизму. *Центральный атом является акцептором электронных пар, имея пустые орбитали. Лиганды обладают неподеленными электронными парами и являются донорами. Количество связей, которые может образовать лиганд, определяется числом донорных атомов, т. е. атомов, имеющих электронные пары.* При этом для каждой пространственной конфигурации комплексных ионов можно применять представление о гибридных орбиталях центрального атома.

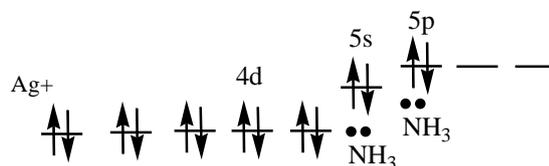
Пространственная конфигурация	Тип гибридизации
линейная	sp
тетраэдрическая	sp^3
плоскоквадратная	dsp^2
октаэдрическая	sp^3d^2

Геометрическая конфигурация комплекса связана с его магнитными свойствами. Вещества, молекулы которых содержат неспаренные электроны, являются парамагнитными, спаренные – диамагнитными.

Задача 3. Пространственная конфигурация диамагнитного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$?

Решение:

- 1) Электронная конфигурация центрального иона Ag^+ : $4d^{10}$
- 2) Электронно-графическая формула:

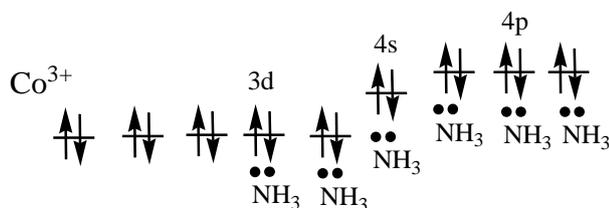


3. В пределах валентной оболочки иона Ag^+ имеются вакантные $5s$ и $5p$ -орбитали, они являются акцепторами неподеленных электронных пар молекул аммиака. Эти орбитали образуют две гибридные sp -орбитали. *Комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ является линейным.*

Задача 4. Пространственная конфигурация диамагнитного иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$?

Решение:

- 1) Электронная конфигурация иона Co^{3+} : $3d^6$
- 2) При образовании комплекса происходит спаривание электронов на $3d$ -орбиталях (ион диамагнитен):



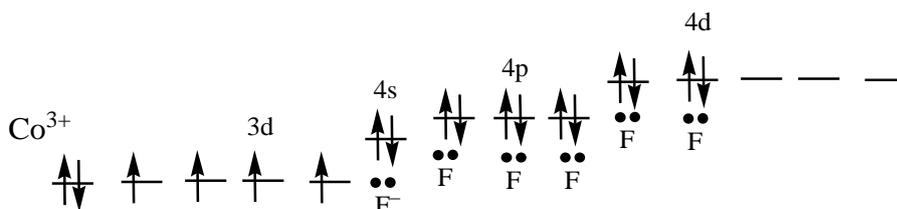
1. Две орбитали $3d$ -, орбиталь $4s$ - и три орбитали $4p$ - образуют шесть гибридных орбиталей d^2sp^3 , заполненных электронными парами шести лигандов – молекул аммиака NH_3 .

2. Комплексный ион имеет *октаэдрическую конфигурацию* и называется *внутриорбитальным*, так как участвует в гибридизации.

Задача 5. Пространственная конфигурация парамагнитного иона $[\text{CoF}_6]^{3-}$?

Решение:

1. Электронная конфигурация иона Co^{3+} : $3d^6$
2. При образовании комплекса не происходит спаривание электронов комплексообразователя, так как комплекс парамагнитен.



3. Одна $4s$ -, три $4p$ - и две $4d$ -орбитали образуют шесть гибридных орбиталей sp^3d^2 , заполненных электронными парами шести лигандов – ионов F^- .

4. Комплексный ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$ имеет *октаэдрическую конфигурацию*. Называется *внешнеорбитальным*, так как в образовании связи участвуют *внешние* $4d$ -орбитали.

8.6. Тестовые задания по теме: «Комплексные соединения»

Вариант 1

1. Комплексные соединения, в которых степень окисления железа равна +3:

- 1) $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- 2) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
- 3) $\text{Na}_3[\text{FeNH}_3(\text{CN})_5]$
- 4) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- 5) $\text{Na}_2[\text{FeCl}_4]$

2. Координационное число комплексообразователя в соединении $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{C}_2\text{O}_4\text{Cl}]$ равно _____.

3. Соответствие состава комплекса определенной классификационной группе:

- | | |
|---|------------------|
| 1) $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ | а) бикомплекс |
| 2) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ | б) анионный |
| 3) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ | в) катионный |
| 4) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ | г) нейтральный |
| | д) ацидокомплекс |

4. Название комплексного соединения $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{PO}_4]$:

- 1) фосфаттриаммин хрома (III)
- 2) фосфаттриаммин хрома (II)
- 3) фосфаттриаммин хром
- 4) фосфаттриаммин хромат
- 5) фосфаттринитро хром

5. Катион внешнесферной диссоциации комплекса $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ _____.

6. Тип гибридизации АО комплексообразователя и пространственная структура парамагнитного комплексного иона $[\text{NiF}_4]^{2-}$ _____.

7. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном видах, учитывая образование аммиаката меди (к. ч. = 4).
 $\text{CuCO}_3 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$

Вариант 2

1. Анионный комплекс хрома (III) ...

- 1) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
- 2) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
- 3) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$
- 4) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$
- 5) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_3]$

2. Заряд комплексообразователя в соединении HCl AuCl_3 _____

3. Формула нитрата сульфатотетраамминкобальта (III) ...

- 1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4]\text{NO}_3$
- 2) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]\text{SO}_4$
- 3) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_3\text{SO}_4]$
- 4) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_3]\text{NO}_3$
- 5) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{NO}_3$

4. Последовательность комплексных ионов в порядке возрастания их устойчивости:

- 1) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ K_{\text{н}} = 9,3 \cdot 10^{-8}$
- 2) $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} K_{\text{н}} = 1,1 \cdot 10^{-3}$
- 3) $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^+ K_{\text{н}} = 1,8 \cdot 10^{-3}$

- 4) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- K_{\text{H}} = 1,1 \cdot 10^{-21}$
5. Общая константа нестойкости комплекса $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ _____.
6. Пространственная конфигурация парамагнитного комплексного иона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Гибридизация АО комплексообразователя.
7. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции, протекающей при действии избытка цианида калия на сульфат железа (III).

Вариант 3

1. Катионный комплекс платины (IV) ...
- 1) $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$
 - 2) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$
 - 3) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$
 - 4) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_4$
2. Координационная формула соединения $4\text{KCNFe}(\text{CN})_2$ _____.
3. Заряд комплексообразователя в соединении $[\text{Pd}(\text{NH}_2)_3\text{Cl}_2]$:
- 1) 2 +
 - 2) 4 +
 - 3) 3 –
 - 4) 0
 - 5) 2 –
4. Название комплексного соединения $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}$...
- 1) хлорид хлороакватримминникеля (II)
 - 2) хлорид хлороакватримминникеля (III)
 - 3) хлорид хлородиакватримминникеля (II)
 - 4) хлорид хлородиаквадимминникеля (II)
5. Уравнение внешнесферной диссоциации соединения $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ _____.
6. Тип гибридизации АО комплексообразователя в диамагнитном комплексном ионе $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. Его пространственная структура.
7. При добавлении к раствору соли $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ раствора хлорида бария выпадает белый осадок. Составьте координационную формулу соли и напишите уравнение реакции обмена внешней сферой.

Вариант 4

1. Нейтральный комплекс железа (III) ...
- 1) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 - 2) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$
 - 3) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 - 4) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6](\text{CNS})_3$
 - 5) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
2. Величина заряда комплексообразователя в соединении $\text{K}_2[\text{PtCl}_2(\text{OH})_2]$ _____.
3. Соответствие комплекса определенной классификационной группе:

- 1) $K_2[Fe(CN)_6]$ а) кислота
 2) $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$ б) соль
 3) $H[AuCl_4]$ в) основание
 г) оксид
4. Название комплексного соединения $[Co(NH_3)_5SO_4]NO_3 \dots$
 1) нитрат сульфатопентаамминкобальта (III)
 2) нитрат сульфатопентаамминкобальта (II)
 3) нитрат сульфатотетраамминкобальта (II)
 4) нитрат сульфатотетраамминкобальта (III)
5. Эмпирические формулы, соответствующие координационному соединению $K_3[Fe(CNS)_6]$:
 1) $3KCNS \cdot Fe(CNS)_3$
 2) $2KCNS \cdot Fe(CNS)_4$
 3) $2KCNS \cdot Fe(CNS)_3$
 4) $KCNS \cdot Fe(CNS)_3$
6. Тип гибридизации АО комплексообразователя и пространственная структура диамагнитного комплексного иона $[AuCl_4]^-$ _____.
7. На раствор нитрата гексаамминникеля (VI) подействовали избытком сульфида аммония (комплекс разрушается). Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции.

Вариант 5

1. Катионный комплекс цинка...
 1) $Na_2[Zn(CN)_4]$
 2) $Ba[Zn(CNS)_4]$
 3) $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$
 4) $K_2[Zn(ON)_4]$
2. Частицы-лиганды в комплексных соединениях:
 1) Cu^{2+}
 2) SO_4^{2-}
 3) Au^{3+}
 4) NH_3
 5) P
3. Соответствие комплексообразователей характерным им координационным числам:
 1) $Co^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$ а) 4
 2) $Zn^{2+}, Hg^{2+}, Pt^{2+}$ б) 2
 3) Ag^+, Au^+ в) 6
 г) 1
4. Название комплексного соединения $[Cr(NH_3)_3(CNH_3)_3] \dots$
 1) трироданотриамминохромат (III)
 2) трироданотриамминхром
 3) трироданотриамминхром (II)
 4) трироданоамминхром (III)

5. Выражение общей константы нестойкости комплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ _____.
6. Тип гибридизации АО комплексообразователя и пространственная структура диамагнитного комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$ _____.
7. Допишите уравнение реакции. Укажите, к какому типу она относится и чем определяется ее направление: $\text{K}_2[\text{CuCl}_4] + \text{NH}_3 \rightarrow$

Вариант 6

1. Заряд комплексообразователя в соединении $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4] \dots$
- 1) 2 +
 - 2) 4 +
 - 3) 3 –
 - 4) 0
2. Координационная формула соединения $\text{KCN} \cdot \text{Pd}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \dots$
- 1) $\text{K}[\text{Pd}(\text{NH}_3)(\text{CN})_2]$
 - 2) $\text{K}[\text{Pd}(\text{CN})(\text{NH}_3)]$
 - 3) $\text{K}[\text{Pd}(\text{NH}_3)(\text{CN})_3]$
 - 4) $\text{K}[\text{Pd}(\text{CN})_3]$
3. Формула комплексного соединения – тригидроксотриаквахром _____.
4. Последовательность комплексных ионов в порядке убывания их устойчивости:
- 1) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
 - 2) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
 - 3) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
5. Уравнение внешнесферной диссоциации соли $\text{K}_3[\text{SbCl}_3\text{Br}_3]$ _____.
6. Тип гибридизации АО комплексообразователя и пространственная структура парамагнитного иона $[\text{MnCl}_4]^{2-}$.
7. Напишите уравнение реакции, укажите ее тип и направленность: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{Cl}_2 \rightarrow$

Вариант 7

1. Комплексное соединение-неэлектролит ...
- 1) $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]_2$
 - 2) $[\text{CrF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$
 - 3) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{PO}_4$
 - 4) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_6$
2. Величина заряда комплексного иона, образованного хромом (III) $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]$, равна _____.
3. Эмпирическая формула соединения $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3] \dots$
- 1) $\text{PtCl}_4 \cdot \text{KCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$
 - 2) $\text{PtCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$
 - 3) $\text{PtCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 2\text{C} \cdot 2\text{H}_2$
 - 4) $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{CH}_4$

4. Формула комплексного соединения карбонатотетрамминхрома (III) _____.
5. Последовательность соединений в порядке возрастания их устойчивости:
- 1) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $K_{\text{н}} = 1 \cdot 10^{-24}$
 - 2) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $K_{\text{н}} = 1 \cdot 10^{-31}$
 - 3) $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{3-}$ $K_{\text{н}} = 6,3 \cdot 10^{-21}$
 - 4) $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^-$ $K_{\text{н}} = 1,05 \cdot 10^{-3}$
6. Тип гибридизации АО комплексообразователя и пространственная структура парамагнитного комплекса $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ _____.
7. Напишите уравнение реакции, укажите ее тип и направленность:
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \dots$

Вариант 8

1. Комплексный ион Ni (II), имеющий заряд 2+ ...
- 1) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
 - 2) $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{CN})_4]$
 - 3) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$
 - 4) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6](\text{CNS})_3$
2. Монодентатные лиганды:
- 1) Br^-
 - 2) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
 - 3) Cu^{2+}
 - 4) NH_3
 - 5) Ag^+
3. Координационное число комплексообразователя в соединении $[\text{CrSO}_4(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ _____.
4. Формула комплексного соединения хлорид хлоротриамминплатины (II) _____.
5. Комплексный ион, содержащий в растворе наибольшую концентрацию катионов Ag^+ ...
- 1) $[\text{AgCl}_2]^-$
 - 2) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
 - 3) $[\text{AgI}_4]^-$
 - 4) $[\text{AgBr}_4]^-$
6. Тип гибридизации АО комплексообразователя и пространственная структура диамагнитного комплекса $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.
7. Почему комплексные соединения $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ являются более сильными электролитами по сравнению с HCN и $\text{Ni}(\text{OH})_2$?

Вариант 9

1. Заряд комплексообразователя в соединении $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$:

- 1) 3 +
 - 2) 2 +
 - 3) 0
 - 4) 1 +
2. Координационная формула соединения $\text{KCN} \cdot \text{Pd}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3$ _____.
3. Соответствие состава комплексного соединения определенной классификационной группе:
- | | |
|---|-------------------|
| 1) $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ | а) аммиакаты |
| 2) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6] \text{Br}_2$ | б) аквакомплексы |
| 3) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ | в) карбонилы |
| 4) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ | г) гидрокомплексы |
| 5) $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ | д) смешанный тип |
| | е) ацидокомплексы |
4. Выражение общей константы нестойкости соединения $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ _____.
5. Название комплексного соединения $\text{Na}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$...
- 1) тетранитродиаминокобальтат (II) натрия
 - 2) тетранитродиаминокобальт (II) натрия
 - 3) тетранитродиаминокобальтат (III) натрия
 - 4) тетранитродиаминокобальт (III) натрия
6. Тип гибридизации АО комплексообразователя и пространственная структура диамагнитного комплексного соединения $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ _____.
7. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения взаимодействия гидроксида цинка с раствором аммиака. Координационное число Zn^{2+} равно 6.

Вариант 10

1. Катионный комплекс меди ...
- 1) $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$
 - 2) $[\text{Cu}(\text{NH})]\text{SO}_4$
 - 3) $\text{Na}[\text{CuCl}_4]$
 - 4) $\text{H}[\text{CuI}_2]$
2. Заряд комплексообразователя в соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{NO}_3$ равен _____.
3. Название комплексного соединения $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$...
- 1) гексафтороалюминат натрия
 - 2) гексафтороалюминат натрия
 - 3) фтороалюминат натрия
 - 4) натрий фтороалюминат
4. Выражение общей константы нестойкости комплекса $\text{Na}_2[\text{ZnF}_4\text{Cl}_2]$ _____.
5. Последовательность комплексных ионов в порядке возрастания их устойчивости:
- 1) $[\text{ZnBr}_4]^{2-}$
 - 2) $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$
 - 3) $[\text{ZnI}_4]^{2-}$

8. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

8.6. Тестовые задания по теме: «Комплексные соединения»

6. Тип гибридизации АО комплексообразователя и пространственная структура диамагнитного комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ _____.

7. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения взаимодействия малорастворимой соли AlPO_4 с раствором NaOH , учитывая, что образуется гидрокомплекс Al^{3+} (к. ч. = 4).



9. МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Изучение данной темы позволит студенту

знать:

- закономерности изменения химической активности металлов по периодам и группам;
- взаимодействие металлов различной активности с химическими реагентами;
- изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств металлов и их соединений;
- основные способы получения металлов;

уметь:

- провести обзор химических свойств металлов и их соединений;
- определить расчетным путем содержание в руде основных компонентов и примесей.

9.1. Химические свойства металлов

Химическую активность металлов оценивают по способности его атомов отдавать валентные электроны (восстановительным свойством). Мерой прочности связи электронов с ядром в атомах является **энергия ионизации (эВ)**. Чем меньше энергия ионизации, тем легче атомы отдают электроны, и тем активнее металл.

В подгруппах *s*- и *p*- элементов (сверху вниз) наблюдается увеличение радиуса атома и снижение энергии ионизации.

В подгруппах *d*-элементов радиус атомов уменьшается вследствие лантаноидного сжатия, и энергия ионизации повышается.

<i>s</i> -элементы	Z	R, иона Э ⁺ , нм	Первый I ион., Эв	<i>d</i> -элементы	Z	R, ат, нм	I ион., Эв
Na	11	0,102	5,1	V	23	0,134	0,139
K	19	0,138	4,3	Nb	41	0,145	0,166
Rb	37	0,152	4,2	Ta	73	0,146	0,171

В связи с этим в подгруппах *s*- и *p*-металлов химическая активность сверху вниз увеличивается, в подгруппах *d*-элементов – убывает.

Электродный потенциал, E^0 (В) характеризует поведение металла в растворе. Значения E^0 даны в [прил. 3](#). Активность металла тем выше, чем меньше E^0 .

Взаимодействие металлов с неметаллами. Металлы обладают выраженными восстановительными свойствами, с неметаллами – типичными окислителями – они образуют бинарные соединения:



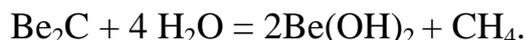
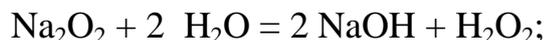
оксиды – Na₂O, BaO;

пероксиды – Na₂O₂, BaO₂;

нитриды – Na₃N, AlN;

карбиды – Be₂C, CaC₂.

Данные соединения (кроме оксидов) можно рассматривать как соли очень слабых кислот, которые в водных растворах полностью подвергаются гидролизу:



Оксиды могут служить классическим примером зависимости состава и свойств соединений от положения элемента в периодической системе. В пределах одного периода свойства оксидов и гидроксидов могут изменяться от основных к кислотным через амфотерные.

K ₂ O	CaO	Sc ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	CrO ₃	Mn ₂ O ₇
KOH	Ca(OH) ₂	Sc(OH) ₃	Ti(OH) ₄	VO(OH) ₃		
			H ₂ TiO ₃	HVO ₃	H ₂ CrO ₄	HMnO ₄
<i>основные</i>			<i>амфотерные</i>		<i>кислотные</i>	

Аналогичное изменение свойств наблюдается у одного металла с переменной степенью окисления его атома.

Задача 1. Укажите тенденцию изменения кислотно-основных свойств оксидов Fe(II), Fe(III), Fe(VI). Напишите уравнения соответствующих реакций.

Решение:

1. С повышением степени окисления железа свойства его оксидов меняются от основных к кислотным через амфотерные.

FeO

основной

Fe(OH)₂

Fe₂O₃

амфотерный

Fe(OH)₃

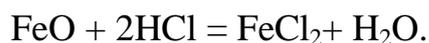
HFeO₂

FeO₃

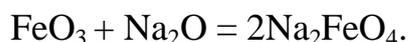
кислотный

H₂FeO₄

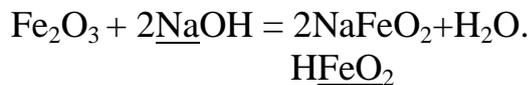
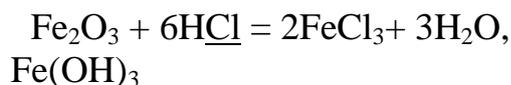
2. Основные оксиды взаимодействуют с кислотами (кислотными оксидами):



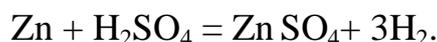
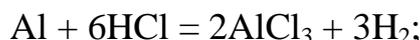
3. Кислотные оксиды взаимодействуют с основаниями (основными оксидами):



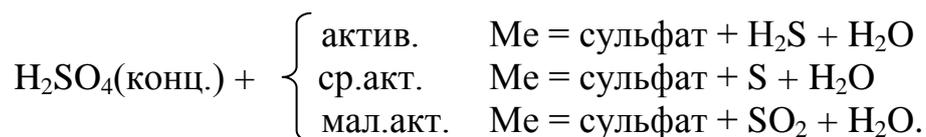
4. Амфотерные оксиды взаимодействуют с кислотами (кислотными оксидами) и основаниями (основными оксидами):



Взаимодействие металлов с кислотами. С соляной и разбавленной серной кислотой взаимодействуют металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, вытесняя водород:



С концентрированной серной кислотой взаимодействуют металлы согласно схеме:



Задача 2. Коэффициент при восстановителе в уравнении реакции $\text{Na} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{к}) \rightarrow$ равен _____.

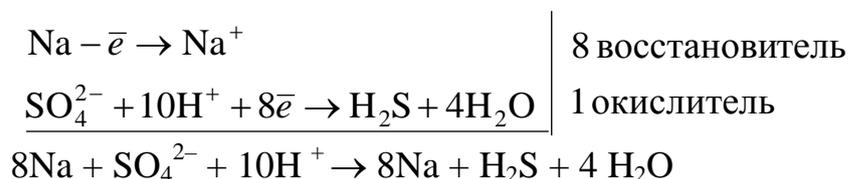
Составьте уравнение реакции.

Решение:

1. Учитывая, что Na активный металл, реакция протекает по схеме:



2. Методом полуреакций составим ионно-электронные уравнения:

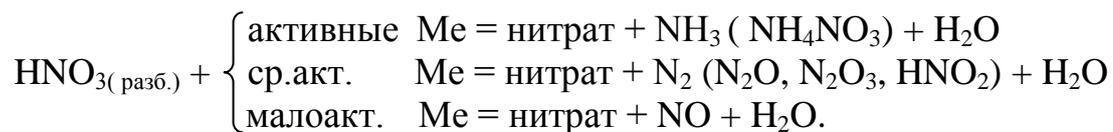


3. Запишем молекулярное уравнение с учетом коэффициентов

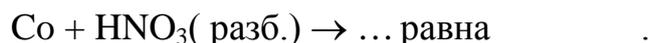


4. Коэффициент при восстановителе равен _____8_____.

Взаимодействие *разбавленной азотной кислоты* с металлами различной активности можно приближенно выразить схемой:



Задача 3. Общая сумма коэффициентов в уравнении реакции:



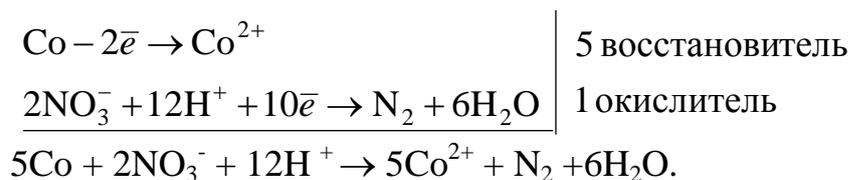
Составьте уравнение реакции.

Решение:

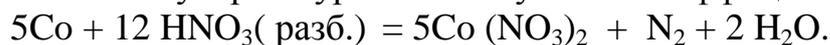
1. Учитывая, что Co металл средней активности, реакция протекает по схеме:



2. Методом полуреакций составим ионно-электронные уравнения:

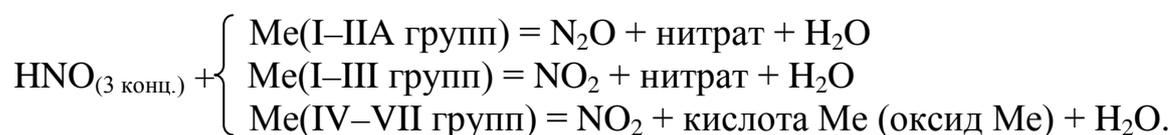


3. Запишем молекулярное уравнение с учетом коэффициентов

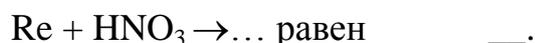


4. Общая сумма коэффициентов в уравнении реакции равна 25

Взаимодействие металлов с *концентрированной HNO₃* протекает по схеме:



Задача 4. Коэффициент при окислителе в уравнении реакции



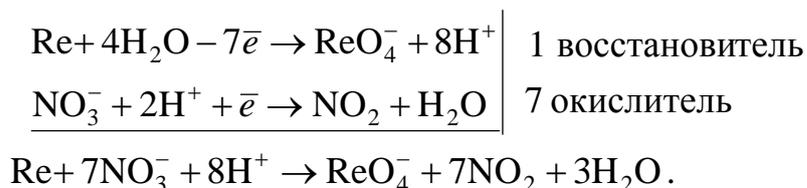
Составьте уравнение реакции .

Решение:

1. Re находится в VII группе Периодической системы элементов, поэтому окисляется HNO_3 (конц.) до высшей с. о., образуя собственную кислоту HReO_4 . Реакция протекает по схеме:



2. Методом полуреакций составим ионно-электронные уравнения:



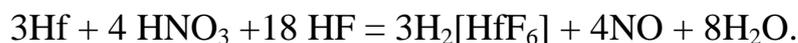
3. Запишем молекулярное уравнение с учетом коэффициентов



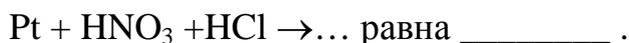
4. Коэффициент при окислителе равен _____ 7 _____.

Следует помнить, что HNO_3 взаимодействует с металлами без выделения водорода.

Смеси кислот: $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ и $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ являются лучшими растворителями для малоактивных d -металлов шестого периода.



Задача 5. Общая сумма коэффициентов в уравнении реакции



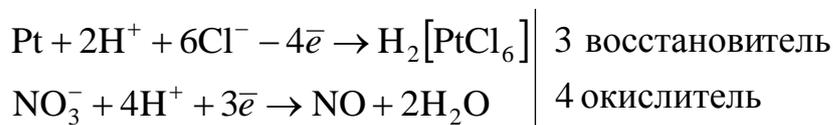
Составьте уравнение реакции.

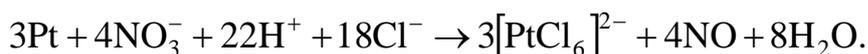
Решение:

1. Pt находится в VIII Б группе Периодической системы элементов, поэтому окисляется HNO_3 (конц.) до с. о. (+4), образуя комплексное соединение $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Реакция протекает по схеме:

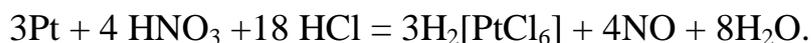


2. Методом полуреакций составим ионно-электронные уравнения:



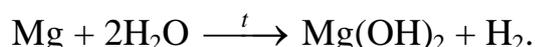
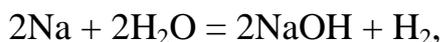


3. Запишем молекулярное уравнение с учетом коэффициентов

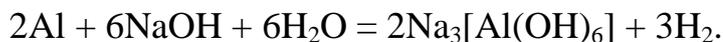
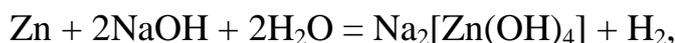


4. Общая сумма коэффициентов в уравнении реакции равна _____ 40 _____.

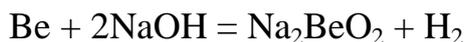
Взаимодействие металлов с водой, щелочами. С водой взаимодействуют только активные металлы, взаимодействие протекает с высокой скоростью, если образующийся гидроксид растворим в воде:



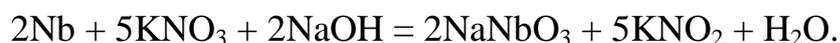
Активные амфотерные металлы (Zn, Al) взаимодействуют с водой в присутствии щелочей, при этом образующиеся малорастворимые оксиды и гидроксиды переходят в раствор в виде гидроксокомплексов:



При сплавлении амфотерных металлов с щелочами образуются соли кислородсодержащих кислот металлов:



Малоактивные амфотерные металлы (преимущественно *d*-элементы V – VI периодов) взаимодействуют с щелочами в присутствии сильных окислителей:



Задача 6. При обработке 80 г сплава никеля с алюминием раствором едкого натра выделилось 28 л водорода (н. у.) Определите содержание никеля (%) в исходном сплаве.

1. С водным раствором щелочи взаимодействует лишь алюминий



При взаимодействии 1 моля (27 г) алюминия образуется 1,5 моля (33,6 л) водорода.

2. Рассчитаем массу прореагировавшего алюминия:



33,6 л H_2 образуется при растворении 27 г Al

28 л H_2 образуется при растворении x г Al.

Масса прореагировавшего алюминия равна $(28 \cdot 27) / 33,6 = 22,5$ г.
Сплав содержит $(22,5 \cdot 100) / 80 = 28$ % Al и $100 - 28 = 72$ % Ni.

9.2. Способы получения металлов

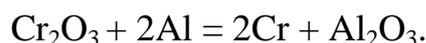
Вследствие высокой активности большинство металлов находится в природе в виде соединений. Лишь немногие встречаются в самородном состоянии: Au, Ag, Pt, Hg, Cu (в песчаных россыпях, в жильных образованиях горных пород и т. д.). Химический состав руд чрезвычайно разнообразен ([прил. 5](#)).

Некоторые металлы не образуют рудных залежей. Их принято называть рассеянными – Ga, In, Tl и др.

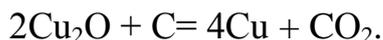
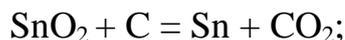
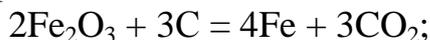
Получением металлов занимается металлургия. Существуют следующие основные направления металлургии: пирометаллургия, гидрометаллургия и электрометаллургия.

Пирометаллургия. Пирометаллургическими считаются методы высокотемпературного извлечения металлов из соединений различными восстановителями.

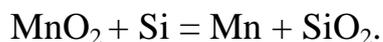
Металлотермия (восстановление более активными металлами: Al, Mg, Ca, Na и др.) используется обычно при восстановлении наиболее устойчивых соединений:



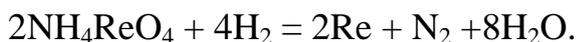
Карботермия – восстановитель C или CO, применяется при восстановлении железа из Fe_2O_3 или Fe_3O_4 (доменный процесс), олова из касситерита, меди из куприта:



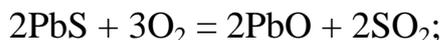
Некоторые металлы (например, марганец) с углеродом образуют карбиды, поэтому в данном случае используется метод *силикатотермии*:



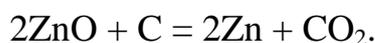
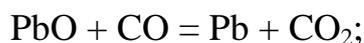
Гидротермия (восстановление водородом) проводится, как правило, тогда, когда необходимо получить сравнительно чистый металл.



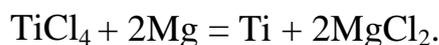
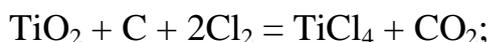
Сульфидные руды подвергают предварительно окислительному обжигу, а карбонатные – прокаливанию.



Полученные оксиды затем восстанавливают:



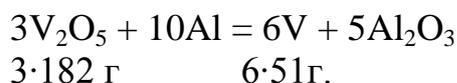
К пирометаллургии относят и *хлорную металлургию*. Сущность метода заключается в хлорировании сырья в присутствии восстановителя или без него и дальнейшей переработке хлоридов. Например:



Задача 7. Аллюминотермическим восстановлением 50 г оксида ванадия (V) получено 23 г ванадия. Определите выход (%) этой реакции.

Решение:

1. В основе получения ванадия лежит химическая реакция:



2. Согласно уравнению имеем:

из 546 г V_2O_5 получается 306 г V;
из 50 г V_2O_5 получается x г V;

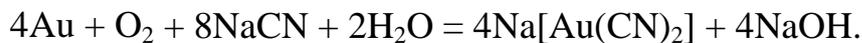
$$x = (50 \cdot 306) / 546 = 28 \text{ г V}.$$

3. Поскольку реально было получено 23 г V, то выход (%) реакции составляет

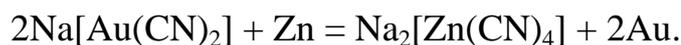
$$(23 \cdot 100) / 28 = 82 \text{ \%}.$$

Гидрометаллургия связана с подбором растворителя, который переводит в раствор металл и оставляет нерастворенной пустую породу.

Гидрометаллургическим методом отделяют Ag, Au, Pt и другие металлы от пустой породы:



Далее металл восстанавливают из раствора более активным металлом:



Электрометаллургия – получение металлов электролизом расплавов солей NaCl, CaCl₂, CuSO₄ и др. Электролиз в настоящее время применяется в промышленном получении алюминия.

9.3. Тестовые задания по теме: «Металлы и их соединения»

Вариант 1

1. Энергия, необходимая для отрыва внешнего электрона от атома металла и образования соответствующего катиона, называется _____.

2. Соответствие ионов металлов их валентной конфигурации:

- | | |
|---------------------|---------------------------------------|
| 1) Fe ⁺² | а) ...4s ⁰ 3d ⁶ |
| 2) Mn ⁺² | б) ...4s ⁰ 3d ⁵ |
| 3) K ⁺ | в) ...3s ² 3p ⁶ |
| 4) Co ⁺² | г) ...4s ⁰ 3d ⁷ |
| | д) ...4s ⁰ 4p ⁵ |

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 – ..., 4 –

3. Продукт взаимодействия калия с азотом :

- 1) K₃N₂
- 2) KN
- 3) KN₂
- 4) K₂N
- 5) K₃N

4. Продукты взаимодействия натрия с концентрированной H₂SO₄:

- 1) Na₂SO₃
- 2) Na₂SO₄
- 3) H₂S
- 4) H₂O
- 5) H₂

5. Металлы, взаимодействующие с соляной кислотой:

- 1) ртуть
- 2) медь

- 3) никель
- 4) алюминий
- 5) платина
6. Коэффициент при восстановителе в уравнении реакции:



Составьте уравнение реакции .

7. Процентное содержание меди в руде, содержащей 17,3 % халькозина (Cu_2S) $\underline{\hspace{2cm}}$ %.

Вариант 2

1. Ионы металлов, принимая электроны, проявляют $\underline{\hspace{2cm}}$ свойства.
- 2 Уравнение окислительного обжига руды ...

- 1) $\text{ZnCO}_3 \xrightarrow{t} \text{ZnO} + \text{CO}_2$
- 2) $2\text{PbS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO} + 2\text{SO}_2$
- 3) $\text{PbO} + \text{CO} \rightarrow \text{Pb} + \text{CO}_2$
- 4) $\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$

3. Соответствие атомов валентной конфигурации:

- | | |
|-------|-------------------------|
| 1) Zn | а) $\dots 4s^2 3d^8$ |
| 2) Cr | б) $\dots 4s^1 3d^5$ |
| 3) Na | в) $\dots 3s^1$ |
| 4) Ni | г) $\dots 4s^2 3d^{10}$ |
| | д) $\dots 4s^2 4p^5$ |

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 – ..., 4 –

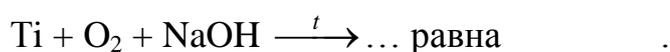
4. Продукт взаимодействия магния с кремнием ...

- 1) MgSi
- 2) Mg_2S
- 3) SiMg_2
- 4) Mg_3Si_2
- 5) Mg_2Si_2 .

5. Продукты взаимодействия меди с концентрированной H_2SO_4 :

- 1) CuSO_4
- 2) H_2O
- 3) SO_2
- 4) H_2
- 5) CuS

6. Общая сумма коэффициентов в уравнении реакции:



Составьте уравнение реакции.

7. Масса хромистого железняка, содержащего 15 % инертных примесей, необходимого для получения 85 кг феррохрома $\underline{\hspace{2cm}}$ кг.



Вариант 3

1. Энергия ионизации с увеличением радиуса атомов в подгруппах *s*- и *p*-элементов...

- 1) увеличивается
- 2) уменьшается
- 3) не изменяется
- 4) нет закономерности

2. Продукты растворения золота в «царской водке» :

- 1) $\text{H}[\text{AuCl}_4]$
- 2) NO
- 3) H_2O
- 4) AuCl
- 5) NO_2

3. Соответствие атома металла валентной конфигурации:

- | | |
|-------|-------------------------|
| 1) V | а) $\dots 5s^2 4d^4$ |
| 2) Mo | б) $\dots 4s^2 3d^3$ |
| 3) Al | в) $\dots 3s^2 3p^1$ |
| 4) Cu | г) $\dots 4s^1 3d^{10}$ |
| | д) $\dots 4s^2 4p^5$ |

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 – ..., 4 –

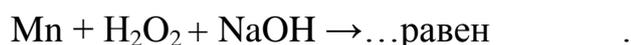
4. Продукт взаимодействия кальция с мышьяком ...

- 1) Ca_3As
- 2) Ca_2As_3
- 3) CaAs_2
- 4) Ca_3As_2
- 5) CaAs

5. Продукты взаимодействия цинка с концентрированной серной кислотой:

- 1) H_2O ;
- 2) ZnSO_4 ;
- 3) S;
- 4) H_2 ;
- 5) ZnS .

6. Коэффициент при окислителе в уравнении реакции



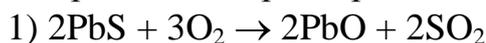
Составьте уравнение реакции .

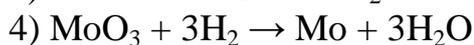
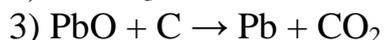
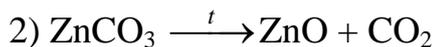
7. Масса шеелита, содержащего 91,5 % вольфрамата кальция, необходимого для получения 255 кг вольфрама, составляет _____ кг.

Вариант 4

1. Атомы металлов, отдавая электроны, проявляют _____ свойства.

2. Уравнение карботермического восстановления металла ...





3. Соответствие названия соединения его формуле:

1) сульфид а) Na_3N 2) карбид б) Na_4C 3) нитрид в) NaNH 4) гидрид г) Na_2S д) Na_2O

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 – ..., 4 –

4. Металлы, взаимодействующие с соляной кислотой :

1) платина;

2) железо;

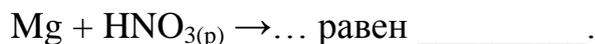
3) серебро;

4) ртуть;

5) алюминий

5. Продукты растворения платины в смеси кислот: $\text{HCl} + \text{HNO}_3$:1) $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 2) NO 3) NO_2 4) H_2O

6. Коэффициент при восстановителе в уравнении реакции

*Составьте уравнение реакции.*

7. Содержание цинка в 10 г смеси с железом, если при растворении в избытке водного раствора гидроксида натрия выделилось 2,24 л газа (н. у.), составляет _____ %.

Вариант 51. Энергия ионизации атомов в подгруппах *d*-элементов вследствие лантаноидного сжатия...

1) увеличивается

2) уменьшается

3) не изменяется

4) нет закономерности

2. Соответствие традиционно сложившихся в технике групп металлов их формулам:

1) черные а) Fe, Mn, Cr

2) цветные б) Zn, Cu, Al

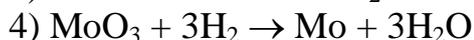
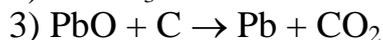
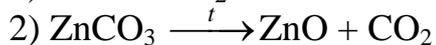
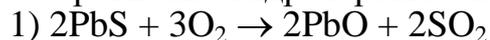
3) благородные в) Au, Pt, Pd

4) редкие и рассеянные г) Ga, Ge, In

д) Ca, Pb, Hf

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 – ..., 4 –

3. Уравнение гидротермического восстановления металла...



4. Металл, реагирующий с водой с образованием гидроксида ...

1) алюминий

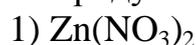
2) кальций

3) цинк

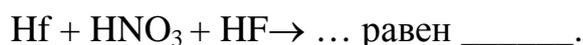
4) титан

5) хром

5. Продукты взаимодействия цинка с разбавленной HNO_3 :



6. Коэффициент при окислителе в уравнении реакции

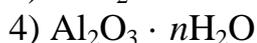


Составьте уравнение реакции.

7. Содержание меди в 4,5 г смеси с алюминием, если при растворении в избытке соляной кислоты выделилось 2,8 л газа (н. у.), составляет _____ %.

Вариант 6

1. Формула минерала боксита ...



2. Реагент, из которого можно получить калий электролизом на угольных электродах:

1) KCl расплав

2) KCl раствор

3) KNO_3 раствор

4) смесь расплавов KCl и CuCl_2

3. Соответствие металла и продукта его взаимодействия с кислородом:

1) Al а) MeO_2

2) Li б) MeO

3) Ti в) Me_2O_3

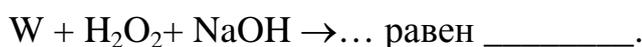
4) Ca г) Me_2O

д) MeO_3

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 – ..., 4 –



4. Металл, взаимодействующий с соляной кислотой ...
- 1) платина
 - 2) медь
 - 3) серебро
 - 4) ртуть
 - 5) железо
5. Продукты растворения титана в смеси кислот $\text{HF} + \text{HNO}_3$:
- 1) $\text{H}_2[\text{TiF}_6]$
 - 2) NO
 - 3) H_2O
 - 4) NO_2
 - 5) TiF_3
6. Коэффициент при восстановителе в уравнении реакции



Составьте уравнение реакции.

7. Потеря металла в результате травления 14 кг стального листа серной кислотой, если при этом образовалось 415 г соли, составляет _____ (%).

Вариант 7

1. Металлические свойства в ряду химических элементов:



- 1) усиливаются
 - 2) ослабевают
 - 3) не изменяются
 - 4) нет закономерности
2. Последовательность оксидов в порядке убывания кислотных свойств:
- 1) Mn_2O_7
 - 2) MnO
 - 3) MnO_2
 - 4) MnO_3
3. Соответствие функций реагентов в реакции



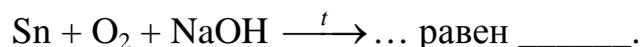
формулам соединений:

- | | |
|-------------------|------------------------------|
| 1) восстановитель | а) KNO_3 |
| 2) окислитель | б) Zr |
| 3) среда | в) NaOH |
| | г) Na_2ZrO_3 |

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 –

4. Продукты взаимодействия калия с разбавленной HNO_3 :
- 1) K_3N

- 2) KNO_3
- 3) NO_2
- 4) NH_3
- 5) H_2O
5. Продукты растворения ниобия в смеси кислот $\text{HF} + \text{HNO}_3$:
 - 1) $\text{H}_2[\text{NbF}_7]$
 - 2) Nb_2O_5
 - 3) NO
 - 4) O_2
 - 5) H_2O
6. Коэффициент при окислителе в уравнении реакции



Составьте уравнение реакции.

7. Содержание в 43,3 г технического железа не растворимых в кислоте примесей после обработки избытком соляной кислоты, если при этом выделилось 16,8 л водорода (н. у.), составляет _____ % .

Вариант 8

1. Соответствие типа соединений его формулам:

- | | |
|--------------|--|
| 1) Оксиды | а) Na_2O_2 , BaO_2 |
| 2) Пероксиды | б) Na_2O , BaO |
| 3) Гидриды | в) Na_3B , Ba_3B_2 |
| 4) Нитриды | г) Na_3N , Ba_3N_2 |
| | д) NaN , BaH_2 |

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 – ..., 4 –

2. Промышленный способ получения алюминия...

- 1) пирометаллургический
- 2) гидрометаллургический
- 3) электрометаллургический

3. Валентная конфигурация атома меди...

- 1) ... $4s^2 3d^{10}$
- 2) ... $4s^1 3d^{10}$
- 3) ... $4s^1$
- 4) ... $4s^1 3d^8$

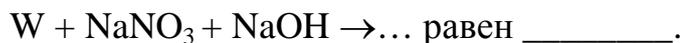
4. Последовательность оксидов в порядке возрастания кислотных свойств:

- 1) V_2O_5
- 2) V_2O_3
- 3) VO
- 4) VO_2

5. Продукты растворения палладия в смеси кислот $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$:

- 1) PdCl_4
- 2) $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]$
- 3) Cl_2

- 4) NO
 5) H₂O.
 6. Коэффициент при восстановителе в уравнении реакции



Составьте уравнение реакции.

7. Содержание меди в сплаве с железом и золотом, если при растворении 15 г сплава в разбавленной азотной кислоте образовалось 4 л (н. у.) оксида азота (II) и 0,12 г нерастворимого осадка, составляет _____ %.

Вариант 9

1. Металл, самый распространенный в земной коре ...

- 1) Ca
 2) Fe
 3) Ti
 4) Al

2. Соответствие элементов электронным семействам:

- | | |
|-------------------|------------------------|
| 1) Zn, Ti, Nb, La | а) <i>d</i> -элементы |
| 2) Ga, In, Tl, Sn | б) <i>s</i> -элементы |
| 3) Fr, Cs, Rb, Ba | в) <i>p</i> -элементы |
| 4) Sm, Tb, Nd, Ce | г) <i>f</i> -элементы |
| | д) <i>h</i> – элементы |

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 – ..., 4 –

3. Последовательность оксидов в порядке возрастания основных свойств:

- 1) V₂O₅
 2) V₂O₃
 3) VO
 4) V O₂

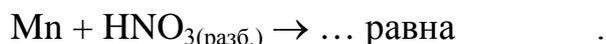
4. Катодный процесс при электролизе расплава Al₂O₃...

- 1) $2Al_2O_3 \rightarrow 2Al + 3O_2$
 2) $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$
 3) $Al_2O_3 \rightarrow Al^{3+} + AlO_3^{3-}$
 4) $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$

5. Продукты сплавления гафния со смесью NaOH и NaClO₃:

- 1) Na₂HfO₃
 2) NaCl
 3) H₂O
 4) Na₂HfO₃

6. Общая сумма коэффициентов в уравнении реакции:



Составьте уравнение реакции.

7. Содержание золота при переработке 7 т золотоносной руды, если было израсходовано 45,8 кг цинка, а также масса золота, извлеченного из руды, если было получено 380 г $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, составляют _____ %; _____ г.

Вариант 10

1. Соответствие формулы соединения его классу:

- | | |
|---------------------------------|--------------|
| 1) Cr_2O_3 | а) основание |
| 2) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ | б) оксид |
| 3) H_2CrO_4 | в) кислота |
| 4) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ | г) соль |
| | д) пероксид |

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 – ..., 4 –

2. Элемент с электронной конфигурацией $6s^25d^14f^7$...

- 1) лютеций;
- 2) церий;
- 3) гольмий;
- 4) гадолиний.

3. Продукт взаимодействия кальция с азотом ...

- 1) Ca_3N_2
- 2) Ca N
- 3) CaN_2
- 4) Ca_2N_3
- 5) Ca_3N

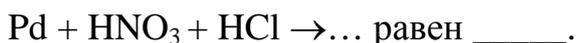
4. Продукты взаимодействия натрия с разбавленной серной кислотой:

- 1) H_2S
- 2) Na_2SO_4
- 3) H_2O
- 4) H_2
- 5) SO_2

5. Металл, взаимодействующий с водным раствором щелочи ...

- 1) медь
- 2) серебро
- 3) ртуть
- 4) цинк
- 5) платина

6. Коэффициент при восстановителе в уравнении реакции



Составьте уравнение реакции.

7. Масса ферромарганца, содержащего 65 % Mn, полученного из 395 кг браунита (Mn_2O_3), составляет _____ кг.

10. ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ И АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВ

В практической деятельности специалиста нередко возникает необходимость идентификации (обнаружения) того или иного вещества, или количественной оценки (измерении) его содержания, следовательно, приходится решать задачи анализа веществ. С этими проблемами сталкиваются, например, при анализе почвы, воды, определении токсичных соединений, находящихся в окружающей среде.

Химическая идентификация (качественный анализ), измерения (количественный анализ) являются предметом специальной химической науки – аналитической химии. Аналитическая химия – наука, развивающая теоретические основы химического анализа веществ и материалов и разрабатывающая методы идентификации, обнаружения, разделения и определения химических элементов и их соединений, а также методы установления химического строения веществ.

Общие принципы качественного и количественного анализа веществ основаны на изученных в курсе химии закономерностях химических процессов и свойствах неорганических и органических веществ.

10.1. Химическая идентификация вещества

Качественный анализ (идентификация) может быть проведен различными методами: физическими, физико-химическими, химическими. В данном разделе рассматриваются только химические методы анализа.

При обнаружении какого-либо компонента обычно фиксируют появление *аналитического сигнала*. Аналитическим сигналом может быть цвет и его изменение, запах, выделение газообразных продуктов, окрашивание пламени, образование люминесцирующих соединений, выпадение или растворение осадка.

Химическое превращение анализируемого вещества при действии определенного реагента с образованием продуктов, дающих аналитический сигнал, называют *аналитической реакцией*. Вещество, которым действуют на открываемый компонент, называют *аналитическим реагентом (реактивом)*.

Аналитические реакции и реагенты разделяют на *специфические* и *избирательные (селективные)*.

Специфическими называют те методы, реакции или реагенты, с помощью которых в данных условиях можно обнаружить только одно вещество. Например, специфическим реагентом будет крахмал для обнаружения йода или раствор NaOH (KOH) для обнаружения NH_4^+ . Специфические реагенты и реакции позволяют обнаруживать данное вещество или ион в присутствии других веществ или ионов.

Избирательными (селективными) называют методы, реакции и реагенты, позволяющие обнаружить небольшое число веществ. Например,



селективными по отношению к соединениям Fe(II), Co(II), Ni(II) будет диметилглиоксим в аммиачной среде, образующий с указанными ионами осадки.

Различают также *групповые* реагенты, позволяющие путем реакции осаждения выделить целую группу ионов. Например, хлороводородная кислота осаждает нерастворимые хлориды Ag(I), Hg(II), Tl(I), Pb(II).

Наличие групповых реагентов позволяет разделить катионы на аналитические группы. Рассмотрим широко используемую кислотно-щелочную классификацию катионов.

В основе этого метода анализа лежит: различная растворимость хлоридов, сульфатов и гидроксидов; способность некоторых гидроксидов проявлять амфотерные свойства; образование растворимых аммиачных комплексов.

По этой классификации выделяют шесть аналитических групп (табл. 10.1).

Таблица 10.1

Классификация катионов по кислотно-щелочной схеме

Номер группы	Состав группы	Групповой реагент	Образующиеся соединения	Характеристика групп
I	NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+}	Нет	катионы в растворе	хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде
II	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	H_2SO_4	осадки: BaSO_4 , SrSO_4 , (CaSO_4)	сульфаты нерастворимы в воде, и сульфат Ca^{2+} частично остается в растворе
III	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+	HCl	осадки: AgCl , Hg_2Cl_2 , TlCl , (PbCl_2)	хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах. Pb^{2+} частично остается в растворе
IV	Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn(II, IV) , Cr^{3+}	$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	в растворе: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, CrO_4^{2-}	гидроксиды растворимы в избытке NaOH
V	Sb(III, V) , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Fe(II, III)	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ 2	осадки: HSbO_3 , Bi_2O_3 , $x\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	гидроксиды нерастворимы в избытке NH_4OH
VI	Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ 2	в растворе: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	гидроксиды растворимы в избытке NH_4OH

Анализ смеси ионов – трудная аналитическая задача, поскольку посторонние ионы могут препятствовать открытию интересующего нас иона. Реальные объекты всегда многокомпонентны, часто и многофазны. Для открытия каждого иона необходимо:

- создать условия протекания частной реакции;
- устранить мешающее влияние сопутствующих компонентов;
- зарегистрировать аналитический сигнал.

Возможны два пути решения этой задачи: проведение *систематического качественного химического анализа* или *дробное обнаружение ионов*.

Последовательное разделение ионов на отдельные аналитические группы методом осаждения групповыми реагентами *называют систематическим анализом*.

Метод дробного анализа основан на применении специфических и селективных реагентов без разделения на группы, а также при анализе аналитических групп ионов, выделенных групповыми реагентами.

Чаще всего деление анионов на группы основано на различной растворимости их солей с ионами серебра (I) и бария, а также их окислительно-восстановительных свойствах в водных растворах. Однако надо иметь в виду, что любая классификация ограничена и не охватывает все анионы.

По способности образовывать малорастворимые соли бария и серебра анионы делят на три аналитические группы.

Таблица 10.2

Классификация анионов, основанная на образовании малорастворимых солей бария и серебра

Номер группы	Состав группы	Групповой реагент	Характеристика групп
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^- , CrO_4^{2-}	BaCl_2 в нейтральной или слабокислой среде	соли бария нерастворимы в воде, соли серебра растворимы в кислотах
II	S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , JO_3^- , SCN^- , BrO_3^-	AgNO_3 в 2М HNO_3	соли серебра нерастворимы в воде и разбавлены HNO_3
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	нет	соли бария и серебра растворимы в воде

По окислительно-восстановительным свойствам анионы также делятся на три группы.

**Классификация анионов, основанная
на их окислительно-восстановительных свойствах**

Номер группы	Состав группы	Групповой реагент
I окислители	BrO_3^- , NO_3^- , ClO^- , IO_3^- , MnO_4^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-}	$\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$
II восстановители	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, SCN^- , AsO_3^{3-} , CN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^-	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
III индифферентные	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , SiO_3^{2-}	нет

Наличие окислителей и восстановителей обнаруживается по изменению окраски раствора при действии групповых реагентов.

Решение типовых тестовых заданий

1. Анионы, проявляющие окислительные свойства:

- 1) ClO^-
- 2) SiO_3^{2-}
- 3) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- 4) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
- 5) NO_3^-
- 6) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Решение:

Окислительные свойства проявляют анионы-окислители, т. е. анионы I группы. Из предложенного в задании перечня к ним относятся: ClO^- (1); NO_3^- (5).

Ответ: 1, 5.

2. Соответствие групп катионов групповым реагентам:

- | | |
|---|--|
| 1) Sb^{3+} . Fe^{3+} . Bi^{3+} | а) H_2SO_4 |
| 2) Zn^{2+} . Sn^{2+} . Cr^{3+} | б) $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ |
| | в) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ |

Решение:

Согласно кислотно-щелочной классификации катионов катионы делят на шесть аналитических групп. Катионы Sb^{3+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} относятся к V группе, для которой групповым реагентом является $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$.

Ответ: 1-в, 2-б.

10.2. Титриметрический анализ

Количественные определения, осуществляемые титрованием, объединяются под общим названием *титриметрический анализ*, или сокращенно – *титриметрия*.

Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реагента, затраченного на реакцию с определяемым веществом в ходе титрования.

Титрование – это процесс постепенного добавления небольшими порциями стандартного раствора реагента (рабочего раствора) титранта к раствору определяемого вещества. При добавлении каждой порции титранта в титруемом растворе протекает химическая реакция между определяемым веществом А и введенным в раствор реагентом В, содержащимся в титранте, и в системе устанавливается равновесие.

Эту реакцию называют **реакцией титрования**, а уравнение можно записать в общем виде



где P – продукты реакций, *a*, *v* и *p* – стехиометрические коэффициенты.

Титрование продолжают до тех пор, пока не будет достигнуто стехиометрическое соотношение между количеством определяемого компонента и количеством реагента (**точка эквивалентности (ТЭ)**). Точку эквивалентности определяют с помощью специальных веществ – **индикаторов**.

Классификация титриметрических методов по способам титрования. Различают три способа титрования: прямое, обратное и титрование заместителя. Второй и третий применяют, когда не выполняется одно из требований, предъявляемых к реакции прямого титрования.

Прямое титрование – наиболее простой и точный способ, при котором анализируемое вещество непосредственно титруют стандартным раствором. Можно использовать различные типы реакций, если они удовлетворяют следующим требованиям:

1. Взаимодействие титруемого вещества со стандартным раствором должно быть стехиометричным и специфическим;
2. Реакция титрования должна протекать количественно (на 99,9 %);
3. Реакция должна протекать быстро, состояние равновесия после добавления очередной порции титранта должно достигаться практически мгновенно;
4. Имеется подходящий индикатор, позволяющий четко фиксировать конец титрования.

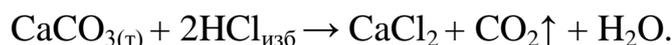
Обратное титрование – титрование избытка стандартного раствора, добавленного к анализируемому раствору. Его называют также **титрованием остатка**, или **титрованием по остатку**.

Обратное титрование обычно применяют в случае малой скорости прямой реакции, когда отсутствует подходящий индикатор или если определяемое вещество летучее.

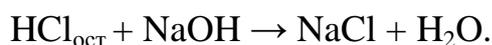
При обратном титровании к анализируемому веществу добавляют **точно известный** избыточный объем первого стандартного раствора Д. По завершении реакции $A + Д \rightarrow$ продукты, остаток Д титруют вторым стандартным раствором В:



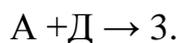
Этот метод применяют, например, при определении содержания карбоната кальция в образце известняка. CaCO_3 малорастворим в воде, а гетерогенная реакция его с разбавленным раствором кислоты протекает очень медленно. Прямое титрование невозможно. Поэтому к анализируемому веществу добавляют точно известное количество HCl в заведомом избытке. Протекает реакция:



Остаток HCl далее титруют раствором NaOH :



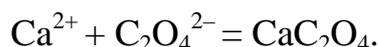
Титрование заместителя (титрование по заместителю, косвенное титрование) – к анализируемому раствору добавляют избыток вспомогательного реагента Д, с которым определяемое вещество А образует стехиометрическое количество нового соединения – заместителя З:



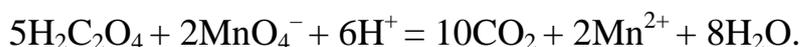
Полученный заместитель должен легко определяться прямым титрованием титрантом В:



По этой схеме проводят, например, определение ионов Ca^{2+} в растворе. Вначале их осаждают в виде оксалата:



Выделившуюся щавелевую кислоту (заместитель) титруют стандартным раствором KMnO_4 (В) в кислой среде:



Классификация титриметрических методов по типам реакций титрования. Методы титриметрического анализа обычно классифицируют по характеру химической реакции, лежащей в основе определения. Эти реакции относятся к различным типам – реакциям соединения ионов и реакциям окисления – восстановления. В соответствии с этим титриметрические определения подразделяют на следующие основные методы: методы кислотно-основного титрования, методы осадительного, комплексометрического и окислительно-восстановительного титрования. Некоторые из этих методов приведены в [табл. 10.4](#).

Методы титриметрического анализа

Метод титрования, тип реакции	Отдельные методы	Титранты	Вещества, определяемые прямым титрованием
Кислотно-основное титрование, протолиметрия $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	ацидометрия	HCl , H_2SO_4	основания; соли, образованные слабыми кислотами
	алкалиметрия	NaOH , KOH	кислоты; соли, образованные слабыми основаниями
Окислительно-восстановительное титрование а Ок.ф.1 + вВос.ф.2 = а Вос.ф.1 + вОк.ф.2	перманганатометрия	KMnO_4	восстановители
	дихроматометрия	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	
	брамометрия	KBrO_3	
	иодометрия	I_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	восстановители, окислители
	хромометрия	CrCl_2	окислители
Комплексометрическое титрование, комплексометрия $M + nL = [ML_n]$	меркуриметрия	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	галогениды
	цианидометрия	KCN	Ni^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+}
	комплексометрия	ЭДТА (комплексон III) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$	многие катионы металлов
Осадительное титрование, седиметрия $M + nX = \text{MX}_n \downarrow$	аргентометрия	AgNO_3	галогениды
	меркурометрия	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	хлориды

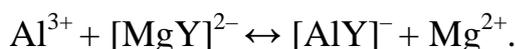
Расчеты результатов титриметрического анализа проводят на основании закона эквивалентов – вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах.

Решение типовых тестовых заданий

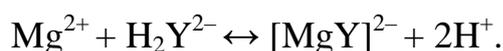
1. 0,65 г сплава, содержащего алюминий, растворили и после удаления мешающих примесей объем раствора довели до 250 см³. Для анализа отобрали 20 см³ этого раствора, добавили к нему раствор комплексоната магния и оттитровали смесь 15,18 см³ 0,05023 М ЭДТА. Массовая доля (%) алюминия в сплаве равна _____.

Решение:

Анализ проводился методом заместительного титрования, так как вначале катионы Al^{3+} реагировали с комплексонатом магния:



В результате этой реакции образовался заместитель – Mg^{2+} , который далее титровали раствором ЭДТА:



Обозначив определяемый компонент (Al^{3+}) буквой А, а титрант (ЭДТА) – буквой В, на основании закона эквивалентов получим $\nu(A) = \nu(B)$, где ν – число молей определяемого вещества А и титранта В, соответственно.

Число молей А надо выразить через массу $n(A) = \frac{m(A)}{M(A)}$. Число молей титранта, затраченного на титрование, выражаем через его молярную концентрацию $n(B) = \frac{(C_M \cdot V)_B}{1000}$, где C_M и V – концентрация и объем титранта, затраченного на анализ. Учитывая, что анализ проводили не всего раствора, получим

$$\frac{m(A)}{M(A)} = \frac{(C_M \cdot V)_B}{1000} \cdot \frac{V_{м.к.}}{V_{ал.}}$$

где $V_{м.к.}$ и $V_{ал.}$ объемы всего раствора и взятого на анализ соответственно. Из последнего равенства получаем формулу для расчета массы алюминия в навеске сплава:

$$m(A) = \frac{(C_M \cdot V)_B \cdot M(A) \cdot V_{м.к.}}{1000 \cdot V_{ал.}}$$

Так как массовая доля определяемого вещества А рассчитывается по формуле:

$$\omega(A) = \frac{m(A)}{m_H} \cdot 100\%$$

где m_H – масса навески сплава, то получим окончательную формулу для расчета:

$$\omega(A) = \frac{(C_M \cdot V)_B \cdot M(A) \cdot V_{м.к.}}{10 \cdot V_{ал.} \cdot m_H}$$

Подставляя значения, будем иметь

$$\omega(A) = \frac{0,05023 \cdot 15,18 \cdot 26,982 \cdot 250}{10 \cdot 20 \cdot 0,65} = 79,13\%$$

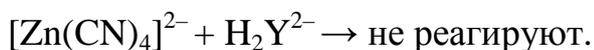
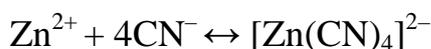
Следовательно, массовая доля алюминия в сплаве равна 79,13 %.

2. Маскирующий реагент при комплексонометрическом определении Pb^{2+} в смеси катионов Zn^{2+} , Pb^{2+} :

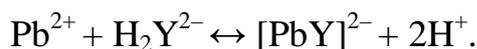
- 1) KNO_3
- 2) KOH
- 3) $KClO_4$
- 4) KCN

Решение:

Катионы Zn^{2+} и Pb^{2+} комплексометрически определяются в слабокислой среде. Поэтому при прямом титровании будет определен объем ЭДТА, идущий на реакцию с обоими компонентами смеси. Чтобы устранить влияние Zn^{2+} , необходимо использовать прием, называемый маскировкой, – перевод мешающего компонента в частицу, не реагирующую с ЭДТА. Оба компонента смеси проявляют амфотерные свойства, поэтому добавление в раствор КОН будет приводить к образованию гидроксокомплексов, реагирующих с ЭДТА, т. е. эффекта маскировки не будет. Добавление сильных электролитов KNO_3 или $KClO_4$ также даст отрицательный результат. Цианид-ионы образуют с ионами цинка устойчивые комплексы, не разрушаемые ЭДТА:



Следовательно, добавив в анализируемую смесь раствор KCN, можно замаскировать катионы Zn^{2+} и комплексометрически определить Pb^{2+} :



Ответ: 4.

10.3. Физико-химические методы анализа

Физико-химические методы анализа основаны на зависимости физического свойства вещества от его природы и концентрации. Аналитический сигнал (величина физического свойства) измеряется с помощью аппаратуры, поэтому эти методы называют еще инструментальными.

Величина аналитического сигнала должна быть связана с содержанием определяемого компонента по возможности простой функциональной зависимостью, например, $A. c. = k C$, где k – коэффициент пропорциональности.

Важное практическое значение имеют методы, основанные на исследовании поглощения электромагнитного излучения в разных областях спектра (фотометрические методы), и электрохимические методы (потенциометрия, вольтамперометрия, кондуктометрия и др.), использующие измерение электрических свойств вещества.

В фотометрических методах сравниваются интенсивности света, проходящего через растворитель (I_0), и анализируемый раствор (I). Величина оптической плотности $A = \lg I_0/I$ пропорциональна концентрации раствора определяемого компонента $A = \epsilon lc$, где ϵ – молярный коэффициент поглощения, l – толщина светопоглощающего слоя.

В методе потенциометрии измеряется ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух электродов – индикаторного и электрода сравнения. Потенциал индикаторного электрода зависит от соотношения окисленной и восстановленной форм определенной окислительно-восстановительной пары, потенциал электрода сравнения во время всех измерений должен оставаться постоянным. Как известно, потенциал электрода можно рассчитать по уравнению Нернста:

$$E_{\text{ок.ф./вос.ф.}} = E_{\text{ок.ф./вос.ф.}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ок.ф.}]^a}{[\text{вос.ф.}]^b}.$$

Измерив ЭДС (ΔE) можно рассчитать потенциал индикаторного электрода $\Delta E = E_{\text{инд.}} - E_{\text{ср.}}$, а следовательно и концентрацию определяемого иона в растворе.

В методе вольтамперометрии измерительной ячейкой является электролизер, в котором определяемый компонент либо восстанавливается на катоде, либо окисляется на аноде. При этом раствор подобран таким образом, чтобы сила тока, протекающего через электролизер, зависела только от скорости диффузии определяемых ионов к электроду. Такой ток называется диффузионным (I_d) и зависит от концентрации определяемого иона.

В методе кондуктометрии измеряется удельная электрическая проводимость (κ) разбавленных растворов, которая пропорциональна концентрации электролита. Этот метод применяют при анализе растворов индивидуальных веществ, а также для определения примесей в воде высокой чистоты.

Таблица 10.5

Сравнительная характеристика некоторых физико-химических методов анализа

Название метода	Природа аналитического сигнала (А.с.)	Уравнение связи А.с. с концентрацией определяемого компонента
фотометрия	A – оптическая плотность	$A = \epsilon l c_m$
кондуктометрия	κ – удельная электрическая проводимость	$\kappa = a + b c_m$
потенциометрия	ΔE – ЭДС исследуемого гальванического элемента	$E_{\text{инд.}} = \Delta E + E_{\text{ср.}}$ $E_{\text{инд.}} = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg C_m$
вольтамперометрия	I_d – диффузионный ток	$I_d = k \cdot C_m$

При проведении измерений величины физического свойства применяют два методических приема: методы прямых измерений и методы титрования.

В методах прямых измерений используют стандартные растворы и уравнения функциональной связи величины аналитического сигнала и концентрации определяемого компонента. Некоторые из этих методов:

В *методе градуировочного графика* готовится серия (8–10) стандартных растворов исследуемого компонента и для каждого раствора измеряют интенсивность аналитического сигнала. По полученным данным строят градуировочный график. Например, для метода фотометрии это будет график в координатах $A = f(C_{\text{ст}})$. Измерив в тех же условиях интенсивность сигнала у анализируемой пробы, по градуировочному графику находят концентрацию определяемого компонента.

В *методе сравнения* величина аналитического сигнала исследуемого раствора ($A.c.(x)$) сравнивается с величиной сигнала стандартного раствора ($A.c.(\text{ст})$), что и позволяет определить концентрацию анализируемого раствора из соотношения:

$$\frac{C_x}{C_{\text{ст}}} = \frac{A.c.(x)}{A.c.(\text{ст})}.$$

В *методе молярного свойства* измеряют аналитический сигнал у нескольких стандартных растворов. По результатам измерений для каждого раствора рассчитывают значение коэффициента пропорциональности (k_i) в уравнении связи $A.c.(i) = k_i C_i$. Полученные значения усредняют $\bar{k} = \frac{\sum k_i}{n}$, где n – число стандартных растворов. После измерения сигнала у определяемой пробы ($A.c.(x)$) рассчитывают концентрацию этого раствора по формуле:

$$C_x = \frac{A.c.(x)}{\bar{k}}.$$

В *методе добавок* измеряют аналитический сигнал пробы ($A.c.(x)$). Затем в такой же объем пробы вводят добавку – определенный объем стандартного раствора определяемого компонента и снова измеряют аналитический сигнал пробы с добавкой ($A.c.(x+\text{доб})$). Это позволяет рассчитать концентрацию анализируемого компонента (C_x):

$$C_x = \frac{C_{\text{доб}} \cdot A.c.(x)}{A.c.(x + \text{доб}) - A.c.(x)}.$$

В *методах титрования* аналитический сигнал измеряют в процессе титрования определяемой пробы подходящим титрантом. Измерения проводят после добавления каждой порции титранта. По кривой титрования $A.c. = f(V_T)$, V_T – общий объем титранта, находят точку эквивалентности и рассчитывают результат по формулам титриметрического анализа.

Решение типовых тестовых заданий

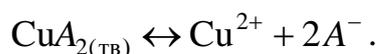
1. Потенциал медного электрода $\left(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}\right)$ в растворе, насыщенном CuA_2 (ПП = $1,7 \cdot 10^{-12}$) и содержащем $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор NaA, равен

Решение:

Потенциал медного электрода можно рассчитать по уравнению Нернста:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}].$$

Содержание катионов Cu^{2+} определяется гетерогенным равновесием:



Концентрация анионов A^- в растворе будет равна концентрации сильного электролита NaA,

$$[\text{A}^-] = C_{\text{M}}(\text{NaA}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

Следовательно, так как

$$\text{ПР}(\text{CuA}_2) = [\text{Cu}^{2+}][\text{A}^-]^2,$$

то

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{\text{ПР}(\text{CuA}_2)^{1/2}}{[\text{A}^-]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-12}}{1 \cdot 10^{-4}} = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ М}.$$

Потенциал медного электрода будет равен

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} &= 0,34 + \frac{0,0591}{2} \lg 1,7 \cdot 10^{-8} = 0,34 - \frac{0,0591 \cdot 8}{2} + \frac{0,0591}{2} \lg 1,7 = \\ &= 0,34 - 0,23 + 0,01 = 0,12 \text{ В}. \end{aligned}$$

2. Навеска сплава, содержащего свинец, массой 2,452 г перевели в раствор объемом 250 см^3 . Высота полярографической волны свинца при анализе аликвоты (25 см^3) составила 18 мм, а после добавления в электролизер 10 см^3 стандартного раствора нитрата свинца (0,025 М) она увеличилась до 27 мм. Массовая доля свинца в сплаве равна _____.

Решение:

Массовую долю свинца в сплаве можно рассчитать по уравнению

$$\omega(\text{Pb}) = \frac{m(\text{Pb})}{m_{\text{сп}}} \cdot 100\% .$$

Массу свинца в сплаве ($m(\text{Pb})$) надо рассчитать по результатам вольтамперометрического анализа методом добавок. Высота полярографической волны (h) – величина, пропорциональная диффузионному току. Следовательно, $h_x = k \cdot C_x$. После введения добавки $h_{x+\text{доб}} = k \cdot (C_x + C_{\text{доб}})$. Отсюда

$$C_x = \frac{C_{\text{доб}} \cdot h_x}{h_{x+\text{доб}} - h_x} . \text{ Концентрация добавки } C_{\text{доб}} = \frac{C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}}}{V_{\text{ал}} + V_{\text{ст}}} , \text{ где } C_{\text{ст}} \text{ и } V_{\text{ст}} \text{ концен-}$$

трация и объем стандартного раствора соли свинца, а $V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты, взятой на анализ. Объединяя две последние формулы, получим

$$C_x = \frac{C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}} \cdot h_x}{(h_{x+\text{доб}} - h_x) \cdot (V_{\text{ал}} + V_{\text{ст}})} . \text{ Найдем теперь массу свинца, содержащуюся}$$

в анализируемой навеске сплава:

$$m(\text{Pb}) = \frac{C_x \cdot M(\text{Pb}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000} = \frac{C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}} \cdot h_x \cdot M(\text{Pb}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000 \cdot (h_{x+\text{доб}} - h_x) \cdot (V_{\text{ал}} + V_{\text{ст}})} .$$

Таким образом, окончательная формула для расчета массовой доли свинца в сплаве примет вид:

$$\begin{aligned} \omega(\text{Pb}) &= \frac{C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}} \cdot h_x \cdot M(\text{Pb}) \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{1000 \cdot (h_{x+\text{доб}} - h_x) \cdot (V_{\text{ал}} + V_{\text{ст}}) \cdot m_{\text{сп}}} = \\ &= \frac{0,025 \cdot 10 \cdot 18 \cdot 207 \cdot 250 \cdot 100}{1000 \cdot (27 - 18) \cdot (25 + 10) \cdot 2,452} = 30,15\% . \end{aligned}$$

3. Коэффициент пропускания раствора равен 0,068. Оптическая плотность раствора равна _____.

Решение:

Коэффициент пропускания T – это отношение интенсивности света, прошедшего через раствор с определяемым компонентом (I), к интенсивности света, проходящего через растворитель (I_0):

$$T = \frac{I}{I_0} .$$

Отрицательный десятичный логарифм коэффициента пропускания называется оптической плотностью раствора A :

$$A = -\lg T .$$

Следовательно, оптическая плотность раствора будет равна

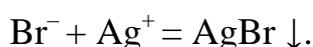
$$A = -\lg 0,068 = 1,167.$$

4. Удельная электропроводность раствора при кондуктометрическом титровании KBr раствором AgNO_3 :

- 1) возрастает до к.т.т., убывает при избытке титранта
- 2) не меняется до к.т.т., возрастает при избытке титранта
- 3) уменьшается до к.т.т., не меняется при избытке титранта
- 4) уменьшается до к.т.т., возрастает при избытке титранта

Решение:

При титровании протекает реакция осаждения:



При этом более подвижные ионы Br^- замещаются в растворе менее подвижными нитрат-ионами. Поэтому до конечной точки титрования (к.т.т.) удельная электропроводность раствора уменьшается. После достижения точки эквивалентности добавление новых порций титранта вызовет увеличение электропроводности из-за возрастания количества ионов в растворе.

Ответ: 4.

10.4. Тестовые задания по теме «Химическая идентификация и анализ веществ»

Вариант 1

1. Катионы, осаждаемые раствором H_2SO_4 :

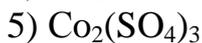
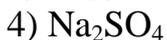
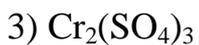
- 1) Ca^{2+}
- 2) Ba^{2+}
- 3) Mg^{2+}
- 4) Zn^{2+}
- 5) Cu^{2+}
- 6) Sr^{2+}

2. Индикаторный электрод для потенциометрического титрования Fe^{2+} перманганатометрическим методом:

- 1) железный
- 2) цинковый
- 3) платиновый
- 4) хлоридсеребряный

3. Вещества, определяемые прямым титрованием методом комплексонометрии:

- 1) MgSO_4
- 2) NiSO_4



4. Для определения содержания MnO_2 в руде анализируемую навеску обрабатывают щавелевой кислотой в кислой среде. Избыток $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ титруют раствором KMnO_4 . Способ титрования, используемый при анализе, называется _____.

5. Соответствие титранта кондуктометрического титрования определяемому иону



6. К 55 см^3 $0,1925$ раствора HCl прибавили 50 см^3 раствора HCl с $T = 0,023370 \text{ г/см}^3$. Молярная концентрация полученного раствора равна _____.

7. Потенциал золотого электрода $\left(E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 = 1,50 \text{ В} \right)$ в растворе, содержащем $0,5 \text{ М NaBr}$ и насыщенном AuBr ($\text{IP} = 5 \cdot 10^{-7}$), равен _____.

Вариант 2

1. Анионы, проявляющие окислительные свойства:



2. Оптическая плотность раствора при фотометрическом титровании Fe^{2+} раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

1) возрастает до к.т.т., убывает при избытке титранта

2) уменьшается до к.т.т., возрастает при избытке титранта

3) не меняется до к.т.т., убывает при избытке титранта

4) не меняется до к.т.т., возрастает при избытке титранта

3. Вещества, определяемые прямым титрованием методом аргентометрии:



4. Определение H_2O_2 проводят титрованием раствором KMnO_4 в кислой среде. Способ титрования, используемый в анализе, называется _____

5. Соответствие определяемого иона типу индикаторного электрода
- | | |
|--------------|---|
| 1) H^+ | а) каломельный |
| 2) Ca^{2+} | б) стеклянный |
| 3) I^- | в) платиновый |
| 4) Fe^{2+} | г) серебряный |
| | д) медный |
| | е) ртутный, содержащий комплексонат ртути |
6. На титрование 25 см³ раствора KCl израсходовали 24,0 см³ 0,105 М AgNO₃. Масса KCl, которая содержится в 250 см³ раствора, равна_____
7. Коэффициент пропускания раствора равен 0,087. Оптическая плотность раствора равна_____.

Вариант 3

1. Катионы, осаждаемые раствором HCl:
- 1) Mg^{2+}
 - 2) Ag^+
 - 3) Pb^{2+}
 - 4) Na^+
 - 5) Ca^{2+}
 - 6) Hg_2^{2+}
2. Вещество, определяемое кондуктометрическим титрованием раствором Ba(NO₃)₂:
- 1) Na₂SO₄
 - 2) NaCl
 - 3) NaNO₃
 - 4) NaClO₄
3. Маскирующий реагент при комплексонометрическом определении Zn²⁺ в смеси катионов Zn²⁺, Cd²⁺:
- 1) Na₂SO₄
 - 2) KCl
 - 3) NaCl
 - 4) KI
4. Для определения Ca²⁺ анализируемый раствор обрабатывают раствором Na₂C₂O₄. Образовавшийся осадок CaC₂O₄ отделяют, промывают и растворяют в серной кислоте. Выделившуюся щавелевую кислоту титруют раствором KMnO₄. Способ титрования, используемый в анализе, называется_____.
5. Соответствие метода анализа природе аналитического сигнала
- | | |
|----------------------|-----------------------------|
| 1) спектрометрия | а) диффузионный ток |
| 2) кондуктометрия | б) количество электричества |
| 3) потенциометрия | в) электропроводность |
| 4) вольтамперометрия | г) потенциал электрода |
| | д) поглощение излучения |
| | е) рассеяние света |

6. На нейтрализацию 0,210 г смеси, состоящей из карбонатов кальция и бария, израсходовали 15,0 см³ 0,20 М раствора HCl. Массовая доля (%) CaCO₃ равна _____.

7. Оптическая плотность 4,2 · 10⁻⁴ М раствора в кювете с $l = 2$ см равна 0,31. Молярный коэффициент поглощения равен _____.

Вариант 4

1. Анионы, реагирующие с KI в присутствии H₂SO₄:

1) ClO⁻

2) CN⁻

3) IO₃⁻

4) NO₂⁻

5) C₂O₄⁻

6) S²⁻

2. Вещество, определяемое амперометрическим титрованием раствором Pb(NO₃)₂:

1) Na₂SO₄

2) NaNO₃

3) NaI

4) Na₂WO₄

3. Вещество, определяемое обратным титрованием методом комплексонометрии:

1) CaC₂O₄

2) CuSO₄

3) ZnSO₄

4) MgSO₄

4. Для определения Cu²⁺ анализируемый раствор обрабатывают избытком KI. Выделившийся йод титруют раствором Na₂S₂O₃. Способ титрования, используемый в анализе, называется _____.

5. Соответствие вида потенциометрического титрования определяемому иону

1) комплексонометрическое титрование

а) Fe²⁺

2) кислотное-основное титрование

б) Cl⁻

3) осадительное титрование

в) Ca²⁺

4) окислительно-восстановительное титрование

г) NO₃⁻

д) Na⁺

е) H⁺

6. На титрование 20 см³ раствора NiCl₂ израсходовали 21,22 см³ 0,02065 М раствора ЭДТА. Концентрация (г/л) соли никеля равна _____.

7. ЭДС гальванического элемента, состоящего из насыщенного каломельного электрода (НКЭ, $E = 0,242$ В) и медного электрода ($E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = 0,53$ В), находящегося в растворе KI, насыщенном CuI (IP = $1,2 \cdot 10^{-12}$), равна 0,096. Молярная концентрация раствора KI равна _____.

Вариант 5

1. Соответствие группы анионов групповым реагентам:

- | | |
|---|--------------------|
| 1) SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} | а) NaNO_3 |
| 2) S^{2-} , Cl^- , IO_3^- | б) BaCl_2 |
| | в) AgNO_3 |

2. Вещества, определяемые амперометрическим титрованием раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:

- 1) Na_2SO_4
- 2) ZnSO_4
- 3) K_2SO_4
- 4) CuSO_4

3. Вещества, определяемые прямым титрованием методами осадительного титрования:

- 1) KCl
- 2) KNO_3
- 3) ZnSO_4
- 4) K_3PO_4

4. Определение содержания Fe^{3+} проводят титрованием раствором ЭДТА в присутствии сульфасалициловой кислоты. Способ титрования используемый в анализе, называется _____.

5. Соответствие метода титрования используемому титранту

- | | |
|--|----------------------------|
| 1) кислотно-основное титрование | а) KMnO_4 |
| 2) осадительное титрование | б) KNO_3 |
| 3) комплексонометрическое титрование | в) K_2SO_4 |
| 4) окислительно-восстановительное титрование | г) ЭДТА |
| | д) AgNO_3 |
| | е) HCl |

6. 0,27 г руды, содержащей оксид железа (III), после соответствующей обработки оттитровали 20 см³ 0,1Н раствора KMnO_4 . Массовая доля (%) оксида железа (III) в руде равна _____.

7. Навеску сплава, содержащего кадмий, массой 3,542 г перевели в раствор объемом 250 см³. Высота полярографической волны кадмия при анализе аликвоты (20 см³) составила 19 мм, а после добавления в электролизер 10 см³ стандартного раствора сульфата кадмия (0,03 М) она увеличилась до 29 мм. Массовая доля (%) кадмия в сплаве равна _____.

Вариант 6

1. Анионы, проявляющие восстановительные свойства:

- 1) BrO_3^-
- 2) CO_3^{2-}
- 3) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- 4) F^-
- 5) NO_2^-
- 6) S^{2-}

2. Методы прямых фотометрических измерений
- 1) метод молярного коэффициента поглощения
 - 2) метод титрования
 - 3) метод дифференциальной фотометрии
 - 4) метод добавок
 - 5) метод квартования
3. Вещества, определяемые обратным титрованием методом перманганатометрии:
- 1) $K_2C_2O_7$
 - 2) $CaCl_2$
 - 3) KNO_2
 - 4) $FeSO_4$
4. Определение содержания Cu^{2+} в растворе проводят с использованием оксалата натрия (вспомогательное вещество) и перманганата калия (титрант). Способ титрования, используемый в анализе, называется _____.
5. Соответствие титранта амперометрического титрования определяемому иону
- | | |
|--------------------|-----------------|
| 1) KI | а) Br^- |
| 2) $AgNO_3$ | б) Ag^+ |
| 3) $Pb(NO_3)_2$ | в) MoO_4^{2-} |
| 4) $K_4[Fe(CN)_6]$ | г) NO_3^- |
| | д) Ca^{2+} |
| | е) Na^+ |
6. На титрование 0,0889 г оксида цинка затрачено 21,75 см² раствора ЭДТА. Молярная концентрация раствора ЭДТА равна _____
7. Оптическая плотность окрашенного раствора вещества ($\epsilon = 2 \cdot 10^4$) в кювете с $l = 3$ см равна 0,543. Концентрация (моль/л) определяемого вещества равна _____.

Вариант 7

1. Соответствие групп катионов групповым реагентам:
- | | |
|--------------------------------------|----------------------|
| 1) Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} | а) HCl |
| 2) Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} | б) H_2SO_4 |
| | в) $NH_4OH + H_2O_2$ |
2. Электрод, используемый для определения ПР ($BaSO_4$):
- 1) хлорсеребряный
 - 2) сульфатселективный
 - 3) стеклянный
 - 4) барийселективный
 - 5) каломельный
3. Вещества, определяемые обратным титрованием методом комплексонометрии:
- 1) $Pb(NO_3)_2$
 - 2) CaC_2O_4
 - 3) $Cr(NO_3)_3$

4) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5) PbSO_4

4. Для определения KBr в анализированный раствор добавляют определенный объем раствора AgNO_3 . Избыток последнего титруют раствором NH_4SCN . Способ титрования используемый в анализе, называется _____.

5. Соответствие определяемого методом амперометрического титрования иона титранту

1) Ag^+ 2) I^- 3) Bi^{3+} 4) MoO_4^{2-}

а) ЭДТА

б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в) KI г) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ д) AgNO_3 е) KBrO_3

6. На титрование химически чистого $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ массой 0,1180 г в кислой среде израсходовано 19,55 см³ раствора KMnO_4 . Молярная концентрация эквивалента KMnO_4 равна _____.

7. ЭДС гальванического элемента, состоящего из платинового электрода в растворе, содержащем Fe^{2+} и Fe^{3+} , и насыщенного каломельного электрода (НКЭ), равна 0,558 В. $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}$, E (НКЭ = 0,242 В). Соотношение концентраций $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ равно _____.

Вариант 8

1. Метод анализа, основанный на применении специфических и селективных реагентов

1) систематический

2) избирательный

3) специфический

4) дробный

2. Индикаторный электрод при потенциометрическом титровании NaCl

1) платиновый

2) цинковый

3) серебряный

4) стеклянный

3. Вещество, определяемое прямым титрованием методом ацидометрии

1) Na_2CO_3 2) NaCl 3) KNO_3 4) K_2SO_4

4. Для определения Ba^{2+} к анализируемому раствору добавляют раствор комплексоната магния. Выделившиеся ионы Mg^{2+} титруют раствором ЭДТА. Способ титрования, используемый в анализе, называется _____.

5. Соответствие вида потенциометрического титрования определяемому иону _____.

1) кислотно-основное титрование

а) Cu^{2+} 

- | | |
|--|-----------------------|
| 2) комплексонометрическое титрование | б) CO_3^{2-} |
| 3) осадительное титрование | в) NO_3^- |
| 4) окислительно-восстановительное титрование | г) Na^+ |
| | д) Fe^{2+} |
| | е) I^- |

6. Сплав, содержащий серебро, массой 0,400 г перевели в раствор объемом 100 см^3 . На титрование 15 см^3 этого раствора пошло $10,15 \text{ см}^3$ $0,05 \text{ М}$ раствора KSCN . Массовая доля серебра в сплаве равна _____.

7. Потенциал серебряного электрода в растворе соли серебра равен $0,434 \text{ В}$ (относительно СВЭ). $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ В}$. Равновесная концентрация ионов серебра равна _____.

Вариант 9

1. Анионы, реагирующие с KMnO_4 в кислой среде:

- 1) SiO_3^{2-}
- 2) SO_3^{2-}
- 3) PO_4^{3-}
- 4) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
- 5) BrO_3^-
- 6) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

2. Электрохимические методы анализа:

- 1) поляриметрия
- 2) трилометрия
- 3) кондуктометрия
- 4) потенциометрия
- 5) вольтамперометрия

3. Вещество, определяемое прямым титрованием методом перманганатометрии:

- 1) FeSO_4
- 2) CuSO_4
- 3) ZnSO_4
- 4) MgSO_4

4. Для определения Al^{2+} к анализируемому раствору добавляют определенный объем раствора ЭДТА. Избыток ЭДТА титруют раствором CuSO_4 . Способ титрования, используемый в анализе, называется

5. Соответствие метода прямого титрования определяемому веществу _____.

- | | |
|----------------------|-------------------------------|
| 1) дихроматометрия | а) K_2SO_3 |
| 2) алкалиметрия | б) H_2SO_4 |
| 3) меркуриметрия | в) KNO_3 |
| 4) комплексонометрия | г) KBr |
| | д) K_2SO_4 |
| | е) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ |

6. К анализируемой пробе, содержащей сульфат-ионы, добавили 20 см^3 $0,06315 \text{ М}$ раствора BaCl_2 . Избыток хлорида бария был оттитрован $15,64 \text{ см}^3$ $0,0464 \text{ М}$ раствором ЭДТА. Масса сульфат-ионов в пробе равна _____.

7. Потенциал медного электрода $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$ в растворе, насыщенном CuA_2 ($\text{IP} = 1,7 \cdot 10^{16}$) и содержащем $1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ раствор NaA , равен _____.

Вариант 10

1. Соответствие групп катионов групповым реагентам:

- | | |
|---|--|
| 1) Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} | а) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ |
| 2) Mn^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} | б) H_2SO_4 |
| | в) HCl |

2. Методы прямых физико-химических измерений:

- 1) метод градуировочного графика
- 2) метод уравнивания
- 3) метод сравнения
- 4) метод титрования
- 5) метод добавок

3. Вещество, определяемое прямым титрованием методом алкалиметрии:

- 1) KNO_3
- 2) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
- 3) NH_4NO_3
- 4) BaCl_2

4. Для определения Cr^{3+} к анализируемому раствору добавляют комплексонат магния. Выделившиеся ионы Mg^{2+} оттитровывают раствором ЭДТА. Способ титрования, используемый в анализе, называется _____.

5. Соответствие титранта амперометрического титрования определяемому иону _____.

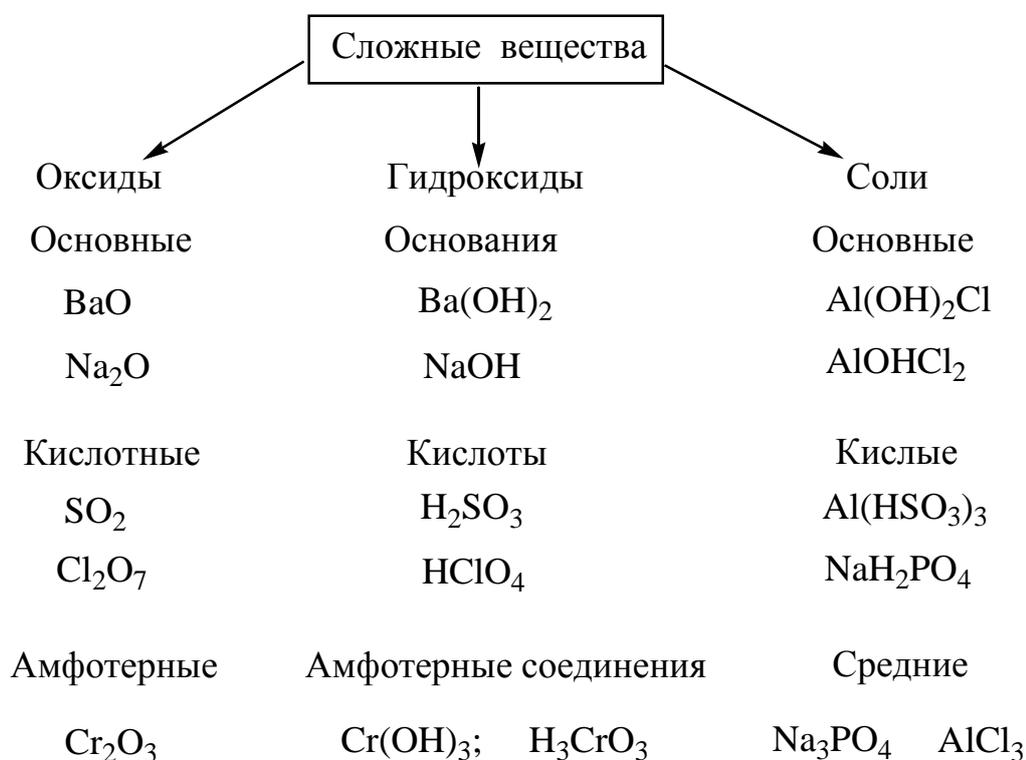
- | | |
|---|------------------------|
| 1) KI | а) Br^- |
| 2) AgNO_3 | б) Ag^+ |
| 3) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | в) MoO_4^{2-} |
| 4) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | г) NO_3^- |
| | д) Ca^{2+} |
| | е) Na^+ |

6. На титрование 20 см^3 раствора нитрата висмута (III) затрачено $17,26 \text{ см}^3$ $0,06905 \text{ М}$ раствора ЭДТА. Концентрация (г/л) раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ равна _____.

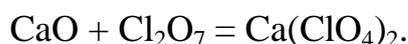
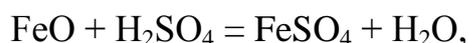
7. Оптическая плотность окрашенного раствора вещества ($\varepsilon = 3 \cdot 10^4$) в кювете с $l = 2 \text{ см}$ равна $0,634$. Концентрация определяемого вещества равна _____.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

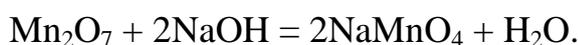
Классификация неорганических соединений



Основными оксидами являются оксиды активных металлов IA и IIA (кроме Be) – подгрупп: Na₂O, CaO и металлов в низшей степени окисления: FeO, MnO и др. Основным оксидам соответствуют основания: NaOH, Ca(OH)₂, Fe(OH)₂, Mn(OH)₂. Основные оксиды образуют соли при взаимодействии с кислотами или кислотными оксидами:



Кислотные оксиды – это оксиды неметаллов и металлов в их высшей степени окисления, например: CO₂, P₂O₅, SO₂, CrO₃ и др. При взаимодействии с основаниями или с основными оксидами они образуют соли:

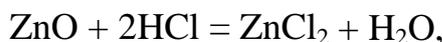


Присоединяя прямо или косвенно воду, кислотные оксиды образуют кислоты, например:

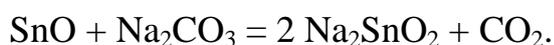
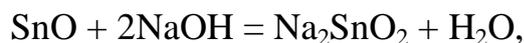




Амфотерные оксиды – это оксиды, которые образуют соли при взаимодействии и с кислотами, и с основаниями:



При сплавлении амфотерных оксидов со щелочами или карбонатами щелочных металлов образуются безводные соли:



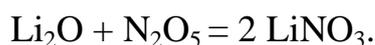
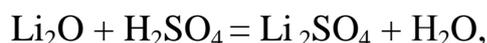
С водой амфотерные оксиды не реагируют.

Пример 1. Формулы оксидов, соответствующих данным гидроксидам. Докажите химические свойства оксидов:

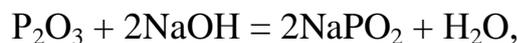


Решение:

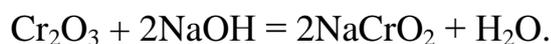
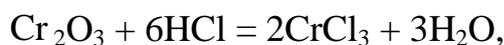
LiOH – основание; Li₂O – основной оксид;



H₃PO₃ – кислота; P₂O₃ – кислотный оксид;



Cr(OH)₃ – амфотерный гидроксид; Cr₂O₃ – оксид;

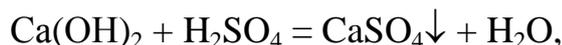


Согласно теории электролитической диссоциации основания – это электролиты, которые диссоциируют с образованием одного или нескольких гидроксид-ионов:

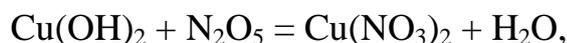


Химические свойства. Основания взаимодействуют:

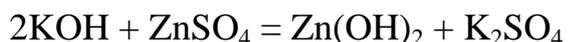
а) с кислотами (реакция нейтрализации):



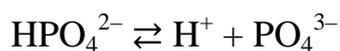
б) с кислотными оксидами:



в) с солями:

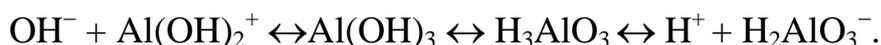


Кислоты с позиций теории электролитической диссоциации – вещества, способные диссоциировать в растворе с образованием катионов водорода (H^+)

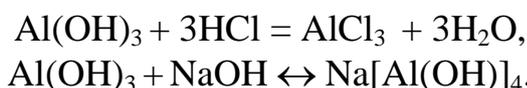


Амфотерные гидроксиды

Гидроксиды, которые диссоциируют в водных средах с образованием как катионов водорода (H^+), так и гидроксид-ионов (OH^-), относятся к амфотерным гидроксидам:



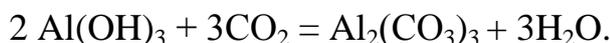
Поэтому амфотерные гидроксиды образуют соли при взаимодействии и с кислотами, и с основаниями. При взаимодействии с кислотами амфотерные гидроксиды проявляют свойства оснований, а при взаимодействии с основаниями – свойства кислот:



Пример 2. Формула и масса соли, образованной при взаимодействии 2 молей $\text{Al}(\text{OH})_3$ с 67,2 л диоксида углерода _____.

Решение.

При написании уравнения соблюдаем стехиометрические коэффициенты, исходя из условия задачи:



Определим количество вещества CO_2

$$n = \frac{V}{V_m}; \quad n_{(\text{CO}_2)} = \frac{67,2}{22,4} = 3 \text{ моля}.$$

Рассчитаем молярную массу соли

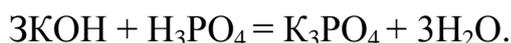
$$M(\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3) = 27 \cdot 2 + (12 + 48) \cdot 3 = 234 \text{ г/моль}.$$

По уравнению соотношение CO_2 и $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ 3:1, поэтому количество вещества $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 - n = 1$ моль, $m = n \cdot M = 1 \cdot 234 = 234$ г.

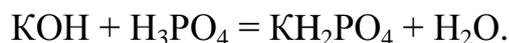
Ответ: $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, $m = 234$ г.

Соли – продукты замещения атомов водорода кислоты на металл или гидроксид-ионов основания на кислотный остаток. В зависимости от состава различают соли нормальные (средние), кислые, основные, двойные, смешанные, оксосоли и комплексные.

Средние соли – продукт полного замещения атомов водорода кислоты на металл, например:



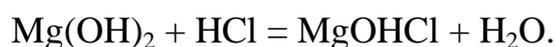
Кислые соли образуются при неполном замещении атомов водорода кислоты на металл:



Кислые соли диссоциируют на основной и кислотный остаток по уравнению:



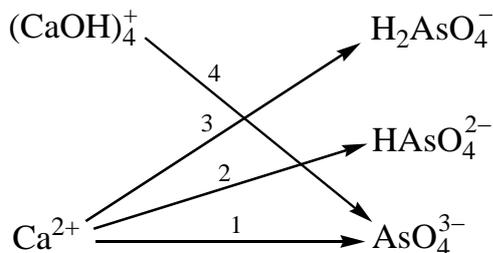
Основные соли являются продуктом частичного замещения гидроксильных групп в молекулах оснований на кислотные остатки. Их образуют только многокислотные основания, т. к. они в водном растворе диссоциируют ступенчато, например:



Пример 3. Формулы солей, которые могут образоваться при взаимодействии H_3AsO_4 с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Названия этих соединений.

Решение:

Основных солей на одну меньше, чем OH^- – ионов в основании. Кислых солей на одну меньше, чем ионов H^+ в кислоте. Средних солей – одна. При взаимодействии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с H_3AsO_4 можно получить одну среднюю соль, одну основную и две кислые соли:



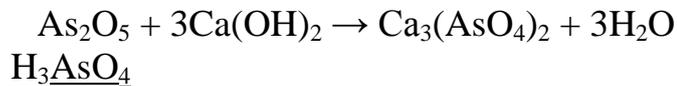
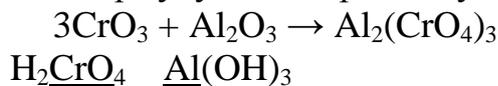
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ – ортоарсенат кальция,
 $(\text{CaOH})_3\text{AsO}_4$ – ортоарсенат гидроксокальция,
 CaHAsO_4 – гидроортоарсенат кальция,
 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_4)$ – дигидроортоарсенат кальция.

Пример 4. Уравнение реакций:

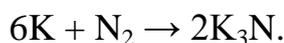
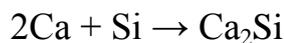
- а) $\text{CrO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \dots$
- б) $\text{As}_2\text{O}_5 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \dots$
- в) $\text{Ca} + \text{Si} \rightarrow \dots$
- г) $\text{K} + \text{N}_2 \rightarrow \dots$

Решение:

Выясняем природу оксидов, записываем под каждым оксидом формулу соответствующих кислоты и основания, выделяем кислотный и основной остаток и объединяем их. Формулу соли строим с учетом заряда ионов:



При написании уравнения взаимодействия металла с неметаллом определяем их возможные степени окисления и с учетом этого строим формулу молекулы соответствующей соли:



Тестовые задания по теме «Классификация и номенклатура неорганических соединений»

Вариант 1

1. Степень окисления меди в соединении $[\text{CuOH}]_2\text{CO}_3$ _____.
2. Свойства оксида талия (I), учитывая возможность протекания следующих реакций...



- 1) основные св-ва
- 2) амфотерные св-ва
- 3) кислотные св-ва
3. Формула оксида, соответствующая титановой кислоте ...
 - 1) TiO_2
 - 2) TiO
 - 3) TiOCl
 - 4) Ti_2O_3
4. Гидроксид, обладающий амфотерными свойствами ...
 - 1) $\text{Sr}(\text{OH})_2$
 - 2) NH_4OH
 - 3) $\text{Be}(\text{OH})_2$
 - 4) $\text{Ba}(\text{OH})_2$
5. Формула соли – хлорид диоксид сурьмы (V) ...
 - 1) SbO_2Cl
 - 2) SbCl_3
 - 3) Sb_2O_5
 - 4) SbOCl_3
6. Формула кислой соли, образуемой в системе: $\text{Be}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ _____
7. Продукт взаимодействия избытка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с 1 молем метафосфорной кислоты...

Вариант 2

1. Степень окисления железа в соединении $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$ _____.
2. Свойства оксида галлия (III), учитывая возможность протекания следующих реакций ...



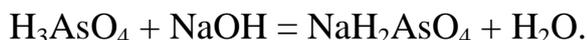
- 1) основные
- 2) амфотерные
- 3) кислотные
3. Соответствие класса формуле соединения:
 - 1) амфотерный оксид
 - а) NO_2



- 2) безразличный оксид б) K_2O_2
 3) основной оксид в) BaO
 4) пероксид г) MnO_2
 д) N_2O_3

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 – ..., 4 –

4. Формула метатитановой кислоты _____.
 5. Название соли, полученной в реакции _____.



6. Формулы основных солей, которые могут быть образованы в системе $Al(OH)_3 + HCl \rightarrow$ _____ и _____.

7. Продукт химического взаимодействия 3 молей $Mg(OH)_2$ с оксидом фосфора (V)...

- 1) $Mg_3(PO_3)_2$
 2) Mg_3P_2
 3) $Mg_3(PO_4)_2$
 4) MgP_2O_5

Вариант 3

1. Формула соли, в которой заряд кислого остатка равен (4–) ...

- 1) Ca_2TiO_4
 2) Na_2SiO_3
 3) $Mg_3(PO_4)_2$
 4) $AlCl_3$

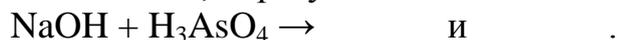
2. Свойства оксида титана (IV), учитывая возможность протекания следующих реакций ...



- 1) основные св-ва
 2) амфотерные св-ва
 3) кислотные св-ва
 3. Название кислоты $HMnO_4$ _____.
 4. Соответствие формул оксидов названиям кислот, ими образуемых:
 1) P_2O_3 а) ортофосфорная кислота
 2) P_2O_5 б) фосфористая кислота
 3) Mn_2O_7 в) марганцовая кислота
 4) MnO_2 г) марганцовистая кислота
 д) марганцоватая кислота

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 – ..., 4 –

5. Формула соли – сульфит гидроксиджелеза (II) _____.
 6. Формулы кислых солей, образуемых в системе:



7. Формула продукта химического взаимодействия 1 моля $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с 1 молем оксида углерода (IV) _____.

Вариант 4

1. Степень окисления атома ванадия в соединении $[\text{VO}_2]_2\text{SO}_4$ _____.
2. Свойства оксида марганца (VII), учитывая возможность протекания реакций...



- 1) основные св-ва
- 2) амфотерные св-ва
- 3) кислотные св-ва
3. Формула оксида дихромовой кислоты ...
 - 1) CrO_3
 - 2) Cr_2O_3
 - 3) CrO
 - 4) Cr_2O_5
4. Название соли, полученной в реакции: $2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 =$
 $= [\text{CuOH}]_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ _____.
5. Соответствие формул названиям кислот:

1) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	а) фосфорная
2) H_3PO_4	б) тетрафосфорная
3) HPO_3	в) метафосфорная
4) $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$	г) дифосфорная
	д) трифосфорная

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 – ..., 4 –

6. Формулы кислых солей, которые могут быть образованы в системе $\text{NaOH} + \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow$ _____ и _____.
7. Формула соли, образуемой при взаимодействии 2 молей NaOH с 1 молем оксида цинка _____.

Вариант 5

1. Степень окисления атома хрома в ионе $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$ _____.
2. Свойства оксида ванадия (II), учитывая возможность протекания реакции...



- 1) основные св-ва
- 2) амфотерные св-ва
- 3) кислотные св-ва
3. Формула ортокремниевой кислоты _____.
4. Кислота, образуемая оксидом мышьяка (V)...
 - 1) H_3AsO_3
 - 2) H_3AsO_4



6. Формулы основных солей, которые могут быть образованы в системе: $\text{Ga}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ _____ и _____.

7. Формула соли, образуемой при взаимодействии 2 молей KOH с 1 молем оксида марганца (VI) _____.

Вариант 6

1. Формула соли, в которой заряд кислотного остатка равен (3–)..



2. Свойства оксида олова (IV), учитывая возможность протекания следующих реакций...



1) основные св-ва

2) амфотерные св-ва

3) кислотные св-ва

3. Формула оксида, соответствующего ортофосфористой кислоте _____.

4. Формула соли – хлорид оксидвисмута (V) _____.

5. Соответствие названий формулам кислот:

1) хлорная



2) хлорноватистая



3) хлористая



4) хлорноватая



Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 – ..., 4 –

6. Формулы основных солей, которые могут быть образованы в системе: $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ _____ и _____.

7. Формула соединения, образуемого при взаимодействии 2 молей $\text{Al}(\text{OH})_3$ с 3 молями оксида азота (V) _____.

Вариант 7

1. Соответствие степеней окисления йода формулам соединений:

1) +7



2) +1



3) +5



4) –1



Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 – ..., 4 –

2. Свойства оксида селена (VI), учитывая возможность протекания следующих реакций...



- 1) основные св-ва
- 2) амфотерные св-ва
- 3) кислотные св-ва
3. Формула метаалюминиевой кислоты _____.
4. Кислоты, которым соответствует оксид As_2O_5 :
 - 1) H_3AsO_3
 - 2) HAsO_3
 - 3) H_3AsO_4
 - 4) HAsO_2
5. Формула соли – карбонат гидроксидбериллия _____.
6. Формулы кислых солей, которые могут быть образованы в системе: $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_4\text{SnO}_4 \rightarrow$ _____, _____, и _____.
7. Формула вещества, образуемого при взаимодействии 2 молей H_3PO_4 с 3 молями оксида марганца (II) _____.

Вариант 8

1. Соединение, в котором заряд кислотного остатка равен (4–)..
 - 1) $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
 - 2) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
 - 3) TiCl_4
 - 4) Na_3PO_3
2. Свойства оксида железа (III), учитывая возможность протекания следующих реакций...



- 1) основные св-ва
- 2) амфотерные св-ва
- 3) кислотные св-ва
3. Последовательность усиления основных свойств в ряду
 - 1) $\text{Sr}(\text{OH})_2$
 - 2) $\text{Be}(\text{OH})_2$
 - 3) $\text{Ca}(\text{OH})_2$
 - 4) $\text{Ba}(\text{OH})_2$
4. Формула ортомышьяковой кислоты _____.
5. Кислота, которой соответствует оксид Mn_2O_7 ...
 - 1) H_2MnO_4
 - 2) H_2MnO_3
 - 3) H_4MnO_4

4) HMnO_4

6. Формулы основных солей, которые могут быть образованы в системе: $\text{Mn}(\text{OH})_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ _____, _____, и _____.

7. Формула соли, образуемой при взаимодействии 2 молей $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с 1 молем оксида кремния (IV) _____.

Вариант 9

1. Соединение с зарядом кислотного остатка, равным (1-) ...

1) ZnOHNO_3

2) AlOHSO_4

3) AlPO_4

4) SnSiO_3

2. Свойства оксида азота (V), учитывая возможность протекания следующих реакций.....



1) основные св-ва

2) амфотерные св-ва

3) кислотные св-ва

3. Соответствие между формулами и названиями кислот:

1) $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$

а) ортоборная

2) HBO_2

б) тетраборная

3) H_3BO_3

в) метаборная

г) борная

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 –

4. Металл, образующий щелочь при взаимодействии с водой....

1) Mn

2) Ag

3) Zn

4) Cs

5. Соль, образуемая при взаимодействии $\text{Cr}(\text{OH})_3$ с избытком H_2SO_4

_____.

6. Формулы основных солей, которые могут быть образованы в системе: $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{HClO}_4 \rightarrow$ _____ и _____.

7. Формула вещества, образуемого при взаимодействии 2 молей H_3PO_4 с 3 молями оксида кальция (II) _____.

Вариант 10

1. Соответствие степеней окисления Mo и формул соединений:

1) + 6

а) MoCl_2

2) + 5

б) Mo_2O_3

3) + 3

в) $\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_2$

4) + 2

г) Mo_2O_5

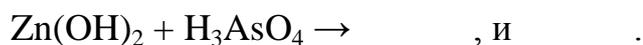
д) MoO_2

Ответ: 1 – ..., 2 – ..., 3 – ..., 4 –

2. Свойства оксида бериллия, учитывая возможность протекания следующих реакций...



- 1) основные св-ва
- 2) амфотерные св-ва
- 3) кислотные св-ва
3. Формула оксида, соответствующего марганцовой кислоте...
 - 1) MnO
 - 2) Mn₂O₃
 - 3) MnO₃
 - 4) Mn₂O₇
4. Формула щелочи...
 - 1) Al(OH)₃
 - 2) Zn(OH)₂
 - 3) NH₄OH
 - 4) Be(OH)₂
5. Формула соли – хлорид диоксид сурьмы (V)_____.
6. Формулы кислых солей, образующихся в системе:



7. Формула соединения, образуемого при взаимодействии 2 молей Al(OH)₃ с 3 молями диоксида углерода_____.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Термодинамические константы некоторых веществ

Элемент	Вещество	$\Delta_r H^\circ$ обр, кДж/моль	$\Delta_r G^\circ$ обр, кДж/моль	S° , Дж/моль К
Азот	$N_{2(g)}$	0	0	191,5
	$N_2O_{(г)}$	82,0	104,2	219,9
	$NO_{(г)}$	90,2	86,6	210,6
	$N_2O_{3(г)}$	83,3	140,6	307
Элемент	Вещество	$\Delta_r H^\circ$ обр, кДж/моль	$\Delta_r G^\circ$ обр, кДж/моль	S° , Дж/моль К
Азот	$NO_{2(г)}$	33,5	51,5	240,2
	$NH_4NO_{3(к)}$	-365,4	-183,8	151,0
Алюминий	$Al_{(к)}$	0	0	28,4
	$Al_2O_{3(к)}$	-1676	-1582	50,9
Ванадий	$V_{(к)}$	0	0	28,9
	$V_2O_{5(к)}$	-1550	-1420	131
Водород	$H_{2(г)}$	0	0	130,5
	$H_2O_{(г)}$	-241,8	-228,6	188,7
	$H_2O_{(ж)}$	-285,3	-237,2	70,1
	$H_2O_{2(ж)}$	-187,8	-120,4	109,5
Вольфрам	$W_{(к)}$	0	0	32,7
	$WO_{3(к)}$	-842,7	-763,9	75,9
Железо	$Fe_{(к)}$	0	0	27,3
	$FeO_{(к)}$	-264,8	-244,3	60,8
	$FeCl_{2(г)}$	-397,5		
	$FeS_{(г)}$	-100,4		
	$Fe_2O_{3(к)}$	-825	-744	87,9
Иод	$I_{2(к)}$	0	0	116,2
	$I_{2(г)}$	62,4	19,4	260,6
	$HI_{(г)}$	26,6	1,8	206,5
Калий	$K_{(к)}$	0	0	71,5
	$KOH_{(к)}$	-425,8	-380,2	79,3
Кальций	$Ca_{(к)}$	0	0	41,6
	$CaO_{(к)}$	-635,5	-604,2	39,7
	$Ca(OH)_{2(к)}$	-986,6	-896,8	76,1
	$CaF_{2(к)}$	-1214,6	-1161,9	68,9
	$CaCl_{2(к)}$	-795	-750,2	113,6
	$CaH_{2(г)}$	-184		
Кислород	$O_{2(г)}$	0	0	205,0
	$O_{3(г)}$	142,3	162,7	238,8
Магний	$Mg_{(к)}$	0	0	32,7
	$MgO_{(к)}$	-601,8	-569,6	26,9
	$MgCO_{3(к)}$	-1113	-1029,3	65,7
	$MgCl_{2(к)}$	-642	-593	89,8
Марганец	$Mn_3O_{4(к)}$	-1385	-1280	149
Молибден	$Mo_{(к)}$	0	0	28,7

	MoS _{2(к)}	-382	-328	70,9
	MoO _{3(к)}	-746	-669	78
Медь	Cu(к)	0	0	33,2
	CuO(к)	-162	-129,4	42,6
	Cu ₂ O(к)	-173,2	-150,5	92,9
	CuCl _{2(к)}	-215,6	-171,4	108,1
Натрий	Na(к)	0	0	51,4
	NaOH(к)	-425,6	-380,7	64,4
	NaCl(к)	-412	-384	72,3
Элемент	Вещество	$\Delta_r H^\circ$ обр, кДж/моль	$\Delta_r G^\circ$ обр, кДж/моль	S° , Дж/моль К
Натрий	NaF(к)	-574	-544	51,4
	Na ₂ CO ₃	-412	-384	72,3
	Na ₂ O(к)	-416	-378	75,5
Никель	Ni(к)	0	0	29,9
	NiO(к)	-239,7	-211,6	38,0
Ниобий	Nb(к)	0	0	36,4
	Nb ₂ O _{5(к)}	-1900	-1765	137
Рений	Re(к)	0	0	37,2
	Re ₂ O _{7(г)}	-1240	-1065	207
Свинец	Pb(к)	0	0	64,8
	PbO(к)	-219,3	-189,1	66,2
	PbS(к)	-100,4	-98,8	91,2
Сера	S(к, ромб.)	0	0	31,9
	SO _{2(г)}	-348	-300,2	248,1
	SO _{3(г)}	-396,1	-370	256,4
	H ₂ S(г)	-21	-33,8	205,7
Серебро	Ag(к)	0	0	42,6
	Ag ₂ O(к)	-31,1	-11,3	121,0
	AgNO _{3(к)}	-124,5	-33,6	140,9
Тантал	Ta(к)	0	0	41,6
	Ta ₂ O _{5(к)}	-2050	-1915	143
	TaCl _{5(к)}	-860	-755	234
Титан	Ti(к)	0	0	30,6
	TiO _{2(к, рутил)}	-1070	-890	50,3
	TiI _{4(к)}	-386,6	-381,6	246
	TiI _{4(ж)}	-385		
	TiCl _{4(ж)}	-803	-738	253
Углерод	C(к, графит)	0	0	5,7
	C(к, алмаз)	1,8	2,8	2,4
	CO(г)	-110,5	-137,1	197,5
	CO _{2(г)}	-393,5	-394,4	213,7
	CH _{4(г)}	-74,9	-50,8	186,2
	C ₂ H _{2(г)}	226,8	209,2	200,8
	C ₂ H _{6(г)}	-84,7	-32,9	229,5
	C ₆ H _{6(ж)}	49,0	124,5	173,2
	C ₂ H ₅ OH(ж)	-227,6	-174,8	160,7
Фтор	F _{2(г)}	0	0	202,9
Хлор	Cl _{2(г)}	0	0	222,9

	HCl(г)	-91,8	-94,8	186,8
Цинк	Zn(к)	0	0	41,6
	ZnO(к)	-348	-319	43,6
	ZnS(к)	-206	-201	57,7
Цирконий	Zr(к)	0	0	41,7
	ZrCl ₄ (к)	-980	-887	173
	ZrF ₄ (к)	-1910	-1815	104,5

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Таблица растворимости некоторых веществ в воде

	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Sn ²⁺
F ⁻	р	р	р	р	м	н	н	р	р	р	м	м	м	р	н	м	н	н	н	р
Cl ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	н	н	р	р	м	-	р
Br ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	н	н	р	р	м	-	р
I ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	н	н	н	р	н	-	м
OH ⁻	р	р	р	р	р	м	м	н	н	н	н	н	н	-	-	-	н	н	н	н
NO ₃ ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	-
S ²⁻	р	р	р	р	р	р	р	-	-	-	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н
SO ₃ ²⁻	-	-	р	р	н	н	н	-	-	-	н	н	н	н	н	н	н	н	н	-
SO ₄ ²⁻	р	р	р	р	н	м	р	р	р	р	р	р	р	м	м	р	р	н	р	р
PO ₄ ³⁻	р	р	р	р	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н
SiO ₃ ²⁻	н	-	р	р	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	-	-	н	н	-	н
CO ₃ ²⁻	-	р	р	р	н	н	н	-	-	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	-
HCOO ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	м	р	р	р	р	р
CH ₃ COO ⁻	р	р	р	р	р	р	р	м	р	р	р	р	р	р	м	р	р	р	р	р

**Произведения растворимости малорастворимых
в воде веществ при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Вещество	ПР	Вещество	ПР	Вещество	ПР
BaCO ₃	8×10^{-9}	CoCO ₃	1×10^{-12}	Se(OH) ₃	1×10^{-28}
BaSO ₄	1×10^{-10}	Fe(OH) ₂	$4,8 \times 10^{-16}$	SrSO ₄	$2,8 \times 10^{-7}$
BaCrO ₄	$2,3 \times 10^{-10}$	Fe(OH) ₃	4×10^{-38}	TeCl	$1,5 \times 10^{-4}$
Be(OH) ₂	$2,7 \times 10^{-10}$	FeS	4×10^{-19}	PbCrO ₄	$2,8 \times 10^{-13}$
CaCO ₃	$4,8 \times 10^{-9}$	CuS	4×10^{-38}	PbI ₂	$1,1 \times 10^{-9}$
CaC ₂ O ₄	$2,6 \times 10^{-9}$	LiCO ₃	$1,7 \times 10^{-3}$	PbBr ₂	$9,1 \times 10^{-6}$
CaCrO ₄	$7,1 \times 10^{-11}$	MgCrO ₄	$1,2 \times 10^{-3}$	PbCl ₂	$1,7 \times 10^{-5}$
CaSO ₄	$6,1 \times 10^{-5}$	MgCO ₃	4×10^{-5}	PbCO ₃	$1,5 \times 10^{-13}$
Co(OH) ₃	1×10^{-21}	Mg(OH) ₂	$3,2 \times 10^{-11}$	PbSO ₄	$1,8 \times 10^{-8}$
Co(OH) ₂	2×10^{-16}	Ni(OH) ₂	$1,6 \times 10^{-14}$	Zn(OH) ₂	1×10^{-17}

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Константы диссоциации неорганических кислот

Кислоты	Формула	Константа дисс.,Ka	pKa
Азотистая	HNO ₂	4,00·10 ⁻⁴	3,4
Азотная	HNO ₃	4,36·10	-1,64
Алюминиевая (мета)	HAiO ₂	4,00·10 ⁻¹³	12,4
Бромоводородная	HBr	1,00·10 ⁹	-9
Бромноватая	HBrO ₃	2,00·10 ⁻¹	0,7
Бромноватистая	HBrO	2,06·10 ⁻⁹	8,7
Вода	H ₂ O	1,8·10 ⁻¹⁶	
Германиевая	H ₂ GeO ₃	1,70·10 ⁻⁹ (1)	8,77
Иодоводородная	HI	1,00·10 ¹¹	-11
Иодная (мета)	HOI ₄	2,30·10 ⁻²	1,64
Иодноватая	HOI ₃	1,70·10 ⁻¹ 0,77	
Кремниевая (мета)	H ₂ SiO ₃	2,20·10 ⁻¹⁰ (1)	9,66
Кремниевая (орто)	H ₄ SiO ₄	2,00·10 ⁻¹⁰ (1)	9,7
		2,00·10 ⁻¹² (2)	11,7
		1,00·10 ⁻¹² (3)	12,0
		1,00·10 ⁻¹² (4) 12,0	
Марганцовая	HMnO ₄	2,00·10 ²	-2,3
Мышьяковая (орто)	H ₃ AsO ₄	5,89·10 ⁻³ (1)	2,22
		1,05·10 ⁻⁷ (2)	6,98
		3,89·10 ⁻¹² (3)	11,41
Мышьяковистая (мета)	HAsO ₂	6,00·10 ⁻¹⁰	9,2
Мышьяковистая (орто)	H ₃ AsO ₃	6,00·10 ⁻¹⁰ (1)	9,2
		1,70·10 ⁻¹⁴ (2)	13,77
Роданистоводородная	HCNS	1,40·10 ⁻¹	
Селенистая	H ₂ SeO ₃	3,50·10 ⁻³ (1)	2,46
		5,00·10 ⁻⁸ (2)	7,3
Селеновая	H ₂ SeO ₄	1,00·10 ³ (1)	-3
		1,20·10 ⁻² (2)	1,9
Селеноводородная	H ₂ Se	1,70·10 ⁻⁴ (1)	3,77
		1,00·10 ⁻¹¹ (2)	11,0
Серная	H ₂ SO ₄	1,00·10 ³ (1)	-3
		1,20·10 ⁻² (2)	1,9
Сернистая	H ₂ SO ₃	1,58·10 ⁻² (1)	1,8
		6,31·10 ⁻⁸ (2)	7,2
Сероводородная	H ₂ S	6,00·10 ⁻⁸ (1)	7,2
		1,00·10 ⁻¹⁴ (2) 14	

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Элемент	Реакция	E° , В
Ag серебро	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag} \downarrow$	+0,80
	$\text{AgCl} \downarrow + \bar{e} = \text{Ag} \downarrow + \text{Cl}^-$	+0,22
	$\text{AgCN} \downarrow + \bar{e} = \text{Ag} \downarrow + \text{CN}^-$	-0,22
	$\text{Ag}_2\text{S} \downarrow + 2\bar{e} = 2\text{Ag} \downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,70
Al алюминий	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al} \downarrow$	-1,66
	$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Al} \downarrow + 4\text{OH}^-$	-2,35
	$\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\bar{e} = \text{Al} \downarrow + 3\text{OH}^-$	-2,31
As мышьяк	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{AsH}_3$	-0,61
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,56
	$\text{AsO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{As} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,65
	$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0,68
Au золото	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au} \downarrow$	+1,50
	$\text{Au}^{3+} + 2\bar{e} = \text{Au}^+$	+1,41
	$\text{Au}^+ + \bar{e} = \text{Au} \downarrow$	+1,50
	$\text{AuCl} + \bar{e} = \text{Au} \downarrow + \text{Cl}^-$	+1,17
	$\text{Au}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Au} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,46
	$\text{H}_3\text{AuO}_3 + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,50
Va барий	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ba} \downarrow$	-2,90
Be бериллий	$\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Be} \downarrow$	-1,85
	$\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Be} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,82
	$\text{BeO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Be} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,91
Bi висмут	$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Bi} \downarrow$	+0,21
	$\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\bar{e} = \text{Bi} \downarrow + 3\text{OH}^-$	-0,46
	$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Bi} \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	+0,16
	$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Bi} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,32
	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Bi} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,37
	$\text{BiO}_3^- + 6\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,80
Br бром	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	+1,09
	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,59
	$2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,45

Элемент	Реакция	E° , В
Br бром	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,34
	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,76
	$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$\text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{BrO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,54
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
	$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,50
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+1,61
C углерод	$\text{CO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	+0,52
	$2\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49
	$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{C} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,48
	$\text{CO}_2 \uparrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,21
	$\text{H}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{C} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,23
Ca кальций	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca} \downarrow$	-2,87
Cd кадмий	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd} \downarrow$	-0,40
	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cd} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,01
Cl хлор	$\text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	+1,36
	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow + 4\text{OH}^-$	+0,40
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,88
	$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,63
	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,56
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$\text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	+0,66
	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,33
	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,47
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,63
	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,19
	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0,36
	$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$	+1,39
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,38
	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0,56

	$\text{Cl}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,88
Элемент	Реакция	$E^\circ, \text{В}$
Cl хлор	$\text{Cl}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+2,15
	$\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,51
	$2\text{ClO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} = \text{Cl}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,54
Co кобальт	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} = \text{Co}^{2+}$	+1,84
	$\text{Co}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Co} \downarrow$	+0,33
	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co} \downarrow$	-0,28
	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Co} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,10
	$\text{Co}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,17
	$\text{CoO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Co} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
Cr хром	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr} \downarrow$	-0,74
	$\text{Cr}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cr} \downarrow$	+0,91
	$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\bar{e} = \text{Cr} \downarrow + 3\text{OH}^-$	-1,30
	$\text{Cr}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\bar{e} = \text{Cr} \downarrow + 2\text{OH}^-$	-1,40
	$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Cr} \downarrow + 4\text{OH}^-$	-1,20
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 5\text{OH}^-$	-0,13
	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,47
	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Cr} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,65
	$\text{CrO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cr} + \text{H}_2\text{O}$	-0,59
	$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Cr} + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,13
	$\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,30
	$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{CrO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,36
	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,37
	$\text{CrO}_3^{3-} + 6\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,37
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,95
	$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + \bar{e} = \text{Cr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,19
	$\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,34
	Cu медь	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu} \downarrow$
$\text{Cu}^+ + \bar{e} = \text{Cu} \downarrow$		+0,52
$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} = \text{Cu}^+$		+0,15
$2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$		+0,20
$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$		+0,47

	$\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	+0,57
	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,61
Элемент	Реакция	$E^\circ, \text{В}$
Cu медь	$2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	+0,67
	$\text{Cu}^{2+} + \text{CN}^- + \bar{e} = \text{CuCN}$	+1,12
F фтор	$\text{F}_2 \uparrow + 2\bar{e} = 2\text{F}^-$	+2,87
Fe железо	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Fe} \downarrow$	-0,04
	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe} \downarrow$	-0,44
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + \bar{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{OH}^-$	-0,56
	$\text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\bar{e} = \text{Fe} \downarrow + 2\text{OH}^-$	-0,88
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,09
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,05
	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,05
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,06
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + \bar{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,27
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\bar{e} = 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,98
	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,70
H водород	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2 \uparrow$	0,00
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,83
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\frac{1}{2}\text{H}_2 \uparrow + \bar{e} = \text{H}^-$	-2,25
Hg ртуть	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg} \downarrow$	+0,85
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} = 2\text{Hg} \downarrow$	+0,79
	$2\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}_2^{2+}$	+0,91
	$\text{HgO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$	+0,93
	$\text{Hg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Hg} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,03
I йод	$\text{I}_2 \downarrow + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$	+0,54
	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{I}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$2\text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{I}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,45
	$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	+0,49
	$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,14
	$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,14

	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{I}_2 \downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,19
	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- = \text{I}_2 \downarrow + 12\text{OH}^-$	+0,21
Элемент	Реакция	E° , В
I йод	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,08
	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26
K калий	$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K} \downarrow$	-2,93
Li литий	$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li} \downarrow$	-3,03
Mg магний	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg} \downarrow$	-2,37
	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{e}^- = \text{Mg} \downarrow + 2\text{OH}^-$	-2,69
Mn марганец	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn} \downarrow$	-1,05
	$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- = \text{Mn}^{2+}$	+1,51
	$\text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{OH}^-$	-0,05
	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,58
	$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,26
	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,60
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
	$\text{Mn}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{e}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{OH}^-$	+0,10
	$\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{e}^- = \text{Mn} \downarrow + 2\text{OH}^-$	-1,55
	$\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,73
N азот	$\text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$	-3,04
	$\text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,16
	$\text{N}_2 \uparrow + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{NH}_4^+$	+0,26
	$\text{N}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = 2\text{NH}_4\text{OH} + 6\text{OH}^-$	-0,76
	$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	+0,10
	$\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	+0,42
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0,46
	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{N}_2\text{O} \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,29
	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,44
$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{N}_2 \uparrow + 8\text{OH}^-$	+0,41	

	$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,86
	$\text{NO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{NH}_4\text{OH} + 7\text{OH}^-$	+0,15
	$\text{N}_2\text{O} \uparrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{N}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,77
Элемент	Реакция	$E^\circ, \text{В}$
N азот	$\text{N}_2\text{O} \uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{N}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$	+0,94
	$2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68
	$2\text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{N}_2 \uparrow + 4\text{OH}^-$	+0,85
	$\text{N}_2\text{O}_4 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{HNO}_2$	+1,07
	$\text{N}_2\text{O}_4 \uparrow + 2\text{e}^- = 2\text{NO}_2^-$	+0,88
	$\text{N}_2\text{O}_4 \uparrow + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,35
	$\text{N}_2\text{O}_4 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- = \text{N}_2 \uparrow + 8\text{OH}^-$	+0,53
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{NO}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,86
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{NO} \uparrow + 4\text{OH}^-$	-0,14
	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,24
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
	$\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- = \text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$	-0,12
	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{N}_2\text{O}_4 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,80
	$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{N}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,77
Na натрий	$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na} \downarrow$	-2,71
Ni никель	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni} \downarrow$	-0,23
	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,11
	$\text{NiO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$	+0,12
O кислород	$\text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$	+0,40
	$\text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{O}_3 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
	$\text{O}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$	+1,24

Р фосфор	$P \downarrow + 3H_2O + 3e^- = PH_3 \uparrow + 3OH^-$	-0,89
	$P \downarrow + 3H^+ + 3e^- = PH_3 \uparrow$	+0,06
	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- = H_3PO_3 + H_2O$	-0,28
	$HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- = H_2PO_2^-$	-1,57

Элемент	Реакция	E°, V
Pb свинец	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb \downarrow$	-0,13
	$Pb^{4+} + 2e^- = Pb^{2+}$	+1,80
	$Pb^{4+} + 4e^- = Pb \downarrow$	+0,84
	$PbO_2 \downarrow + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,46
	$PbO_2 \downarrow + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- = PbSO_4 \downarrow + 2H_2O$	+1,68
	$PbO_3^{2-} + H_2O + 2e^- = PbO_2^{2-} + 2OH^-$	+0,20
	$PbO_2 \downarrow + H_2O + 2e^- = Pb \downarrow + 2OH^-$	+0,25
Pd палладий	$Pd^{2+} + 2e^- = Pd \downarrow$	+0,98
Pt платина	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt \downarrow$	+1,20
Rb рубидий	$Rb^+ + e^- = Rb \downarrow$	-2,93
S серы	$S \downarrow + 2e^- = S^{2-}$	-0,48
	$S \downarrow + 2H^+ + 2e^- = H_2S \uparrow$	+0,14
	$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = 2S \downarrow + 3H_2O$	+0,50
	$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e^- = S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	+0,40
	$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- = S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	-0,58
	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- = SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,98
	$2SO_4^{2-} + 10OH^- + 8e^- = S_2O_3^{2-} + 5H_2O$	+0,29
	$2SO_4^{2-} + 5H_2O + 8e^- = S_2O_3^{2-} + 10OH^-$	-0,76
	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = S \downarrow + 4H_2O$	+0,36
	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S \uparrow + 4H_2O$	+0,31
	$SO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- = S \downarrow + 8OH^-$	-0,75
	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- = S \downarrow + 3H_2O$	+0,45
Se селен	$Se \downarrow + 2e^- = Se^{2-}$	-0,92
	$Se \downarrow + 2H^+ + 4e^- = H_2Se \uparrow$	-0,40
	$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- = Se \downarrow + 3H_2O$	+0,74
Sb сурьма	$Sb^{3+} + 3e^- = Sb \downarrow$	+0,20

Si кремний	$\text{Si} \downarrow + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{SiH}_4 \uparrow$	+0,10
	$\text{Si} \downarrow + 4\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{SiH}_4 \uparrow$	-0,73
	$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{Si} \downarrow + 4\text{OH}^-$	-1,70
	$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Si} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,86

Элемент	Реакция	$E^\circ, \text{В}$
Sn олово	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn} \downarrow$	-0,14
	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
	$\text{Sn}^{4+} + 4\bar{e} = \text{Sn} \downarrow$	+0,01
	$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Sn} \downarrow + 3\text{OH}^-$	-0,91
Sr стронций	$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sr} \downarrow$	-2,89
Te теллур	$\text{Te} \downarrow + 2\bar{e} = \text{Te}^{2-}$	-1,14
	$\text{Te} \downarrow + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{Te} \uparrow$	-0,71
Ti титан	$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ti} \downarrow$	-1,63
	$\text{Ti}^{3+} + \bar{e} = \text{Ti}^{2+}$	-0,37
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Ti} \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,89
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,10
	$\text{TiO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Ti} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,86
V ванадий	$\text{V}^{2+} + 2\bar{e} = \text{V} \downarrow$	-1,20
	$\text{V}^{3+} + \bar{e} = \text{V}^{2+}$	-0,26
Zn цинк	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn} \downarrow$	-0,76
	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\bar{e} = \text{Zn} \downarrow + 2\text{OH}^-$	-1,25
	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Zn} \downarrow + 4\text{OH}^-$	-1,22

Ряд активности металлов

K Ba Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Co Ni Sn Pb H Bi Cu Hg Ag Pt Au

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Природные соединения металлов и неметаллов

Природные соединения неметаллов

Минералы галогенов

KCl – *сильвин*

$3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ – *криолит*

$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – *карналлит*

NaCl – *поваренная соль*

$\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ – *сильвинит*

$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)$ – *фторапатит*

Минералы серы

PbS – *галенит*

FeS_2 – *пирит*

ZnS – *цинковая обманка*

Cu_2S – *медный блеск*

Минерал азота

NaNO_3 – *натриевая селитра*

Минералы фосфора

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – *фосфорит*

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaF_2 , CaCl_2 – *апатит*

Природные соединения бора

H_3BO_3 – *борная кислота*

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ – *бура*

Природные соединения кремния

SiO_2 – *кремнезем*

$3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ – *берилл*

ZrSiO_4 – *циркон*

$\text{Na}_2\text{O} (\text{K}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – *нефелин*

Природные соединения металлов

Руды-оксиды

Fe_2O_3 – *гематит*

Al_2O_3 и H_2O – *боксит*

Cu_2O – *куприт*

SnO_2 – *касситерит*

MnO_2 – *пирролюзит*

Руды-сульфиды

PbS – *галенит*

FeAsS – *арсенопирит*

FeS_2 – *пирит*

MoS_2 – *молибденит*

CuFeS_2 – *халькопирит*

Руды соли

Карбонаты:

CaCO_3 – *кальцит (мел, мрамор, известняк)*

SrCO_3 – *стронцианит*

$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ – *доломит*

Сульфаты:

BaSO_4 – *барит*

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – *гипс*

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – *мирабилит*

Галиды:

KCl – *сильвин*



$\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ – сильвинит

$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – карналлит

$3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ – криолит

Силикаты и алюмосиликаты:

ZrSiO_4 – циркон

$3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ – берилл

$\text{Na}_2\text{O} (\text{K}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – нефелин

Полиметаллические руды (содержат более одного металла):

FeTiO_3 – ильменит (титанат)

CaWO_4 – шеелит (вольфрамат)

PbCrO_4 – кроксит (хромат) и др.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Эткинс П., Де Паула Дж. Физическая химия. В 3-х ч. Ч.1: Равновесная термодинамика / Пер. с англ. И.А.Успенской, В.А.Иванова. – М. : Мир, 2007. – 494 с., ил.
2. Коржуков, Н. Г. Неорганическая химия [Текст]: учеб. пособие для вузов / под науч. ред. Г. М. Курдюмова. М. : МИСИС, 2004. – 512 с.
3. Коровин, Н. В. Общая химия [Текст] / Н. В. Коровин. М. : Высш. шк., 2002. – 558 с.
4. Понамарев, В. Д. Аналитическая химия (в двух частях). Ч.1: Теоретические основы. Качественный анализ. М. : Высш. шк., 2002. – 558 с.
5. Основы аналитической химии. В 2-х кн., кн. 2. Методы химического анализа: уч. для вузов. / под ред. А. Ю.Золотова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1999. – 494 с.
6. Неорганическая химия: курс лекций / Г. А. Королева, Н. М. Вострикова, Г. Т. Королев. – Красноярск : ИПК СФУ, 2008. – 272 с.
7. Неорганическая химия: лабораторный практикум / Л. Н. Корытцева, Г. Т. Королев. – Красноярск : ИПК СФУ, 2008. – 79 с. – (Неорганическая химия : УМКД №265-2007 / рук. творч. коллектива С. Д. Кирик).
8. Глинка, Н. Л. Сборник задач и упражнений по общей химии. [Текст] / Н. Л. Глинка. М. : Высш. шк., 2002. – 264с.