

Н. М. Вострикова
Г. А. Королева

ХИМИЯ

Учебное пособие

Институт цветных металлов и материаловедения



СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY

Министерство образования и науки Российской Федерации
Сибирский федеральный университет

Н. М. Вострикова, Г. А. Королева

ХИМИЯ

Учебное пособие

Красноярск
СФУ
2016

УДК 54(07)
ББК 24я73
В785

Р е ц е н з е н т ы:

В. И. Кузьмин, доктор химических наук, заведующий лабораторией гидрометаллургических процессов Института химии и химической технологии СО РАН;

О. Н. Вязовой, кандидат технических наук, исполняющий обязанности начальника научно-технологического центра ОАО «Красцветмет»

Вострикова, Н. М.

В785 Химия : учеб. пособие / Н. М. Вострикова, Г. А. Королева. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2016. – 136 с.
ISBN 978-5-7638-3510-6

Рассмотрены теоретические основы современной химии: строение атомов и химических связей, энергетика и кинетика химических реакций, химия растворов, окислительно-восстановительные и электрохимические процессы, комплексные и органические соединения с позиций структурных представлений.

Предназначено для студентов заочной формы обучения направлений 22.03.02 «Металлургия», 15.03.04 «Автоматизация технологических процессов и производств», 21.05.03 «Технология геологической разведки», 21.05.04 «Горное дело».

Электронный вариант издания см.:
<http://catalog.sfu-kras.ru>

УДК 54(07)
ББК 24я73

ISBN 978-5-7638-3510-6

© Сибирский федеральный
университет, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ХИМИЯ	6
1.1. Основные понятия	6
1.2. Основные стехиометрические законы	9
1.3. Задачи. Основные требования	14
1.4. Строение вещества и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	17
1.4.1. Современная теория строения атома	17
1.4.2. Периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	22
1.4.3. Химическая связь и строение молекул	28
1.5. Основные закономерности химических процессов	32
1.5.1. Основы химической термодинамики	32
1.5.2. Основы химической кинетики. Химическое равновесие	35
1.6. Химические процессы в водных растворах	39
1.6.1. Общая характеристика растворов	39
1.6.2. Растворы электролитов	41
1.6.3. Окислительно-восстановительные реакции	46
1.6.4. Электрохимические процессы	50
Вопросы и задания	54
2. ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	67
2.1. Комплексные соединения	67
2.2. Металлы и их соединения	70
Вопросы и задания	73
3. ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	87
3.1. Классификация и номенклатура органических соединений	87
3.2. Углеводороды	94
3.3. Кислородсодержащие органические соединения	97
3.3.1. Спирты, фенолы, простые эфиры	97
3.3.2. Альдегиды, кетоны	100
3.3.3. Карбоновые кислоты и их функциональные производные	102

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что химия как наука обладает мощным потенциалом, способным объяснить физико-химические превращения веществ, составляющих основу горно-металлургического производства, нередко связанного с переработкой руд и концентратов. Как одна из фундаментальных естественнонаучных дисциплин химия изучает материальный мир, законы его развития, химическую форму движения материи. Данное учебное пособие направлено на развитие у студентов заочной формы обучения химической компетенции в области освоения базовых химических понятий, законов, их практического применения, необходимых для успешного изучения общенаучных и специальных дисциплин и решения различных производственных проблем в будущей профессиональной деятельности, в том числе экологических.

Первая глава включает основные понятия и законы химии, которые составляют основу многих технологических процессов в горно-металлургической области. Здесь рассмотрены способы решения практико-ориентированных задач, приведены контрольные вопросы и задания к контрольной работе 1. В главах 2, 3 содержатся краткий теоретический материал, примеры решения задач, контрольные вопросы и задания к контрольным работам 2, 3.

Содержание учебного пособия соответствует учебным программам дисциплин «Химия», «Химия металлов», «Органическая химия», «Химия неорганических и органических соединений» основной образовательной программы направлений подготовки «Металлургия», «Горное дело» ФГОС ВО.

1. ХИМИЯ

1.1. Основные понятия

Вещество – вид материи, которая обладает массой покоя. Вещество состоит из молекул, атомов или ионов. Отличительной характеристикой веществ является масса.

Масса (m) – мера инертности вещества. В качестве системной единицы массы макротел используется килограмм (кг), а также дробная – грамм (г) и кратная – тонна (т).

Химический элемент (Х. Э.) – это совокупность атомов с определенным зарядом ядра. Д. И. Менделеев определял Х. Э. как «материальные части простых или сложных тел, которые придают им известную совокупность физических и химических свойств». Формами существования химических элементов в свободном виде являются простые вещества.

Простые вещества образованы атомами одного химического элемента и являются формой его существования в свободном состоянии в виде твердого тела (например, Fe – железо, S – сера, C – алмаз), жидкости (Hg – ртуть) или газа (O₂ – кислород, O₃ – озон, N₂ – азот).

Сложные вещества образованы атомами разных элементов. Они могут иметь постоянный состав (стехиометрические соединения или *дальтони́ды*) или состав, меняющийся в некоторых пределах (нестехиометрические соединения – *бертолли́ды*). Примеры сложных веществ: вода (H₂O) – состоит из атомов элементов водорода (H) и кислорода (O); мел (CaCO₃) – состоит из атомов элементов кальция, углерода и кислорода.

Атом (от гр. atomos – неделимый) – наименьшая химически неделимая частица химического элемента, обладающая его свойствами. Каждому химическому элементу соответствует совокупность определенных атомов.

Относительная атомная масса A_r (индекс r – от relative – относительный) химических элементов, часто называемая атомной массой, определяется в атомных единицах массы (а. е. м.). Единицей атомной массы является $1/12$ массы атома изотопа углерода –12 ($^{12}_6\text{C}$). В системе СИ ее значение составляет $(1,6605655 \pm 0,0000086) \cdot 10^{-27}$ кг).

Средние атомные массы химических элементов (с учетом природных изотопов) приведены в Периодической таблице химических элементов Д. И. Менделеева (прил. 1).

Молекула (от лат. *molecula*, уменьшительное от лат. *moles* – масса) – это стабильная микрочастица вещества, образованная из атомов, обладающая их химическими свойствами. Состав молекул записывается в виде химических формул, в которых тип атомов и их количество обозначает подстрочный индекс у каждого атома в одной молекуле. Известны *одноатомные* молекулы, например молекулы благородных газов He, Ne, Ar и др., и *многоатомные* – H_2 , CO_2 , HNO_3 и др.

Относительная молекулярная масса (молекулярная масса) вещества M_r – масса его молекулы, равная сумме относительных атомных масс всех атомов, входящих в ее состав; измеряется в атомных единицах массы (а. е. м.). Так, $M_r(CaCO_3) = A_r(Ca) + A_r(C) + 3A_r(O) = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100$.

Молекулы и атомы электронейтральны, в химическом процессе они могут образовывать ионы.

Ионы (от гр. *ion* – идущий) – это одноатомные (K^+ , Cu^{2+} , Cl^- , S^{2-}) или многоатомные (NH_4^+ , OH^- , SO_4^{2-}) частицы, несущие электрический заряд. Первые называют *простыми*, а вторые – *сложными*. Среди сложных ионов выделяют *комплексные ионы*, например $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Au(CN)_4]^-$, которые входят в состав комплексных соединений, например $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, $K[Au(CN)_4]$. Положительные ионы называют *катионами* (от гр. *kation* – идущий вниз), отрицательные – *анионами* (от гр. *anion* – идущий вверх).

В качестве основной единицы в химических расчетах используется единица количества вещества – моль.

Моль (от лат. *moles* – количество, масса) – количество вещества, которое содержит столько молекул (атомов) этого вещества, сколько атомов содержится в 12 г (0,012 кг) углерода ^{12}C .

Количество вещества показывает, сколько структурных единиц (атомов, молекул, ионов и др.) данного вещества содержится в том или ином образце. В расчетах используются выражения:

$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}, \quad n(X) = \frac{V}{V_m}, \quad (1)$$

где $n(X)$ – количество вещества X , моль; m – масса вещества X , г; M – молярная масса вещества X , г/моль; V_m – молярный объем вещества X ; V – объем, занимаемый веществом X .

Пример 1. Рассчитайте количество вещества, соответствующее 36 г H_2O .

Решение

1. Для расчета воспользуемся формулой (1)

$$n = \frac{m}{M} = \frac{36 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 2 \text{ моль.}$$

Ответ: 2 моль H_2O соответствуют 36 г.

Молярная масса вещества $M(X)$ – масса одного моля любого вещества. Она равна отношению массы вещества к его количеству:

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}, \quad \text{г/моль; кг/кмоль.}$$

Молярная масса вещества численно совпадает с относительной (выраженной в а. е. м.) атомной/молекулярной массой. Например, $M(\text{CO}_2) = 44$ г/моль, $m(\text{молекулы CO}_2) = 44$ а. е. м., $M_r(\text{CO}_2) = 44$.

Молярный объем газа V_m – объем одного моля газа, равный отношению объема V к количеству вещества n :

$$V_m = \frac{V}{n}, \quad \text{л/моль, м}^3/\text{кмоль.} \quad (2)$$

В соответствии с законом А. Авогадро при *нормальных условиях* (н.у.) (0 °С и 1 атм или 273 К и 101,325 кПа) 1 моль или 1 кмоль любого газа занимает объем, равный 22,4 л (дм³), или 22,4 м³, соответственно.

Пример 2. Вычислите объем сернистого газа количеством 0,3 моль.

Решение

1. Объем сернистого газа рассчитаем по формуле (2)

$$V_m = \frac{V}{n}, \quad \text{где } V_m = 22,4 \text{ л.}$$

Тогда $V = V_m \cdot n = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 0,3 \text{ моль} = 6,72 \text{ л.}$

Ответ: 6,72 л сернистого газа соответствует 0,3 моль.

Плотность вещества ρ равна отношению массы вещества m к его объему V :

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad \text{кг/м}^3; \text{ г/мл; г/см}^3. \quad (3)$$

Часто при выполнении стехиометрических расчетов необходимо знать массовые доли элементов в сложном веществе.

Массовая доля химического элемента ω в сложном веществе X рассчитывается по формуле

$$\omega(X.Э.) = \frac{M(X.Э.) \cdot n(X.Э.)}{M(X)}, \quad (4)$$

где $\omega(X.Э.)$ – массовая доля элемента; $M(X.Э.)$ – молярная масса атомов элемента; $n(X.Э.)$ – число моль атомов элементов в 1 моль вещества X ; $M(X)$ – молярная масса вещества.

Пример 3. Рассчитайте массовую долю алюминия в оксиде.

Решение

1. По формуле (4) рассчитаем массовую долю алюминия в оксиде:

$$\omega(\text{Al}) = \frac{M(\text{Al}) \cdot n}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{27 \text{ г/моль} \cdot 2}{102 \text{ г/моль}} = 0,529, \text{ или } 52,9 \, \%.$$

Ответ: массовая доля алюминия в оксиде равна 0,529.

1.2. Основные стехиометрические законы

В основе всех количественных расчетов, называемых *стехиометрическими*, лежат основные законы химии, используемые для расчетов материальных балансов химико-металлургических процессов. На основе законов постоянства состава и кратных отношений отображается состав минералов, соединений в виде химических формул (Cu_2S , Ag , ZnS и др.).

Закон постоянства состава (Ж. А. Пруст, 1801): независимо от способа получения химического соединения его состав (качественный и количественный) остается постоянным.

Этот закон справедлив только для соединений постоянного состава, характеризующихся молекулярной структурой (*дальтони́ды*), например, O_2 , CO_2 , N_2 .

Для соединений, имеющих атомные, металлические и ионные решетки (*бертолли́ды*), состав изменяется в зависимости от условий проведения реакции. Большинство бинарных соединений *d*-металлов в твердом состоянии (оксиды, сульфиды, нитриды, карбиды, гидриды, силициды) имеют переменный состав. Так, оксиды $\text{TiO}_{0,7-1,3}$, FeO_{1+x} , $0,05 < x < 0,2$.

Закон кратных отношений (Дж. Дальтон, 1803): если два элемента образуют друг с другом несколько различных соединений, то в этих соединениях массы рассматриваемых элементов относятся друг к другу как небольшие целые числа.

Зная процентный состав оксидов азота и отношение массы кислорода к массе азота в каждом оксиде, можно рассчитать отношение их масс друг к другу:

Оксид	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
Процентный состав, %					
N	63,7	46,7	36,8	30,4	25,9
O	36,7	53,3	63,2	69,6	74,1
Отношение масс O/N	0,58	1,14	1,72	2,29	2,86
Массовое отношение O/N·0,58	1	2	3	4	5

Закон сохранения энергии: при любых взаимодействиях, имеющих место в любой изолированной системе, энергия этой системы остается постоянной и возможны лишь переходы из одного вида энергии в другой.

На основе этого закона в химической термодинамике изучаются тепловые эффекты химических реакций, проводятся расчеты тепловых балансов химико–металлургических процессов.

Закон сохранения массы (М. В. Ломоносов – в 1756 г., А. Л. Лавуазье – в 1777 г.): масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.

Это означает, что *вещества вступают в химические реакции в количествах (моль), пропорциональных стехиометрическим коэффициентам перед формулами веществ в уравнении реакции*. Для уравнения реакции в общем виде (исходные вещества – A и B , продукты реакции – C и D)



количества веществ A, B, C, D (n_A, n_B, n_C, n_D) относятся как их коэффициенты a, b, c, d в уравнении реакции перед формулами этих веществ:

$$n_A : n_B : n_C : n_D = a : b : c : d.$$

Пример 4. Для очистки селена от теллура используется плавка с аммонийной селитрой при 210–230 °С, в процессе которой теллур окисляется по уравнению



Рассчитайте расход селитры для рафинирования 2 кг теллура.

Решение

1. Рассчитаем количество вещества теллура, равное 2 кг:

$$n(\text{Te}) = \frac{2 \text{ кг}}{127,6 \text{ кг/кмоль}} = 0,016 \text{ кмоль}.$$

2. Определим количество селитры. Из уравнения реакции следует:

$$\frac{n(\text{Te})}{n(\text{NH}_4\text{NO}_3)} = \frac{1}{2}, \quad \text{тогда } n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 2 \cdot n(\text{Te}) = 0,032 \text{ кмоль}.$$

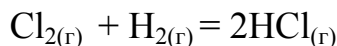
3. Вычислим массу селитры, соответствующую 0,032 кмоль NH_4NO_3 :

$$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = n \cdot M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0,032 \text{ кмоль} \cdot 80 \text{ кг/кмоль} = 2,5 \text{ кг}.$$

Ответ: расход селитры составит 2,5 кг.

Закон объемных отношений (Ж. Л. Гей–Люссака, 1805 г.): объемы вступающих в реакцию газов при одинаковых условиях относятся между собой и к объемам образовавшихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа.

Например, для реакции получения хлороводорода



объемы исходных веществ и продуктов реакции относятся друг к другу как их стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Тогда можно записать следующее выражение:

$$V_{\text{Cl}_2} : V_{\text{H}_2} : V_{\text{HCl}} = 1 : 1 : 2.$$

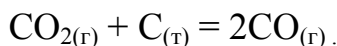
Закон А. Авогадро (1811 г.): в равных объемах любых газов, при одной и той же температуре и одинаковом давлении содержится равное число молекул.

Из закона Авогадро следует, что объемы газов прямо пропорциональны их количествам. Для реакции получения хлороводорода HCl получим

$$\frac{V_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{Cl}_2}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2}} = \frac{V_{\text{HCl}}}{n_{\text{HCl}}} \quad \text{или} \quad \frac{V_{\text{Cl}_2}}{V_{\text{H}_2}} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{H}_2}}; \quad \frac{V_{\text{Cl}_2}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{HCl}}}. \quad (6)$$

Следствие из закона: объем, занимаемый 1 моль (или 1 кмоль) газа при н.у. (0 °С, 1 атм), равен 22,4 л (дм³) (или 22,4 м³).

Пример 5. Рассчитайте объем угарного газа, образовавшегося из 1,89 кг углекислого газа согласно уравнению реакции



Решение

1. Вычислим количество вещества CO₂, соответствующее 1,89 кг:

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{1,89 \text{ кг}}{44 \text{ кг/моль}} = 0,043 \text{ кмоль}.$$

2. Рассчитаем объем газа, равный 0,043 кмоль CO₂, по формуле (2):

$$V(\text{CO}_2) = V_m \cdot n = 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot 0,043 \text{ кмоль} = 0,96 \text{ м}^3.$$

3. Вычислим объем угарного газа, используя закон объемных отношений (формула 10):

$$\frac{V_{\text{CO}}}{V_{\text{CO}_2}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{CO}_2}} = \frac{2}{1}. \quad \text{Тогда, } V(\text{CO}) = 2 \cdot V(\text{CO}_2) = 2 \cdot 0,96 \text{ м}^3 = 1,92 \text{ м}^3.$$

Ответ: объем угарного газа составил 1,92 м³.

Из закона постоянства состава следует, что элементы соединяются друг с другом в строго определенных количественных соотношениях. Любая химическая реакция подчиняется важнейшему химическому закону –

закону эквивалентов. Рассмотрим основные понятия, связанные с этим законом.

Эквивалентом (Э) называют условную частицу вещества, которая может замещать, присоединять, быть эквивалентна (равноценна) одному иону водорода (H^+) в обменных кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода (H^+) в данной обменной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции, называют *фактором эквивалентности* ($f_{\text{эКВ}}X$).

$$f_{\text{эКВ}}(X) = \frac{1}{z}, \quad (7)$$

где z – эквивалентное число, характеризующее, сколько эквивалентов вещества X условно содержится в одной его формульной единице. Например, $f_{\text{эКВ}}(H_2SO_4) = 1/2$; $f_{\text{эКВ}}(Al(OH)_3) = 1/3$; $f_{\text{эКВ}}(Al_2(SO_4)_3) = 1/(3 \cdot 2) = 1/6$.

Масса 1 моль эквивалентов называется *молярной массой эквивалента* и обозначается $M_{\text{эКВ}}(X)$, единица измерения – г/моль. Связь между молярной массой эквивалента и молярной массой вещества X выражается соотношением

$$M_{\text{эКВ}}(X) = f_{\text{эКВ}}(X) \cdot M(X) \quad (8)$$

Количество вещества эквивалентов $n_{\text{эКВ}}(X)$ всегда в число эквивалентности $z_{\text{эКВ}}(X)$ раз больше (или равно) количеству вещества $n(X)$:

$$n_{\text{эКВ}}(X) = \frac{n(X)}{f_{\text{эКВ}}(X)} = z(X) \cdot n(X), \text{ моль.} \quad (9)$$

Пример 6. Рассчитайте молярную массу эквивалента карбоната натрия в реакции $Na_2CO_3 + 2HCl = NaCl + H_2O + CO_2$.

Решение

1. Согласно уравнению ионно-обменной реакции 1 моль Na_2CO_3 эквивалентен 2 моль ионов водорода, следовательно $f_{\text{эКВ}}(Na_2CO_3) = 1/2$.

2. Молярную массу эквивалента Na_2CO_3 вычислим по формуле (8)

$$M_{\text{эКВ}}(Na_2CO_3) = \frac{1}{2} \cdot M(Na_2CO_3) = \frac{106 \text{ г/моль}}{2} = 53 \text{ г/моль.}$$

Ответ: молярная масса эквивалента Na_2CO_3 равна 53 г/моль.

В расчетах удобно использовать понятие «*эквивалентный объем газа*» ($V_{\text{эКВ}}$) – объем, который занимает 1 моль эквивалентов данного газообразного вещества:

$$V_{\text{ЭКВ}} = f_{\text{ЭКВ}} \cdot V_m, \text{ л/моль}, \quad (10)$$

где V_m – молярный объем газа; $f_{\text{ЭКВ}}$ – фактор эквивалентности. При нормальных условиях $V_{\text{ЭКВ}} = f_{\text{ЭКВ}} \cdot 22,4 \text{ л/моль}$.

Закон эквивалентов (И. В. Рихтер, 1793 г.): вещества вступают в химические реакции в количествах (m_A, m_B) пропорциональных их молярным массам эквивалента ($M_{\text{ЭКВ}}(A), M_{\text{ЭКВ}}(B)$).

Для реакции в общем виде (5): $aA + bB = cC + dD$

$$\text{имеем } \frac{m_A}{m_B} = \frac{M_{\text{ЭКВ}}(A)}{M_{\text{ЭКВ}}(B)} \quad \text{или} \quad n_{\text{ЭКВ}}(A) = n_{\text{ЭКВ}}(B) = n_{\text{ЭКВ}}(C) = n_{\text{ЭКВ}}(D). \quad (11)$$

При расчетах для реакций с участием газообразных веществ используют эквивалентный объем газообразных веществ:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{V_{\text{ЭКВ},1}}{V_{\text{ЭКВ},2}} \quad (12)$$

Пример 7. Определите металл и рассчитайте его молярную массу эквивалента, если при сгорании 5,0 г металла образовалось 9,44 г оксида.

Решение

1. Вычислим молярную эквивалентную массу кислорода, используя формулу (8):

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{O}) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{O}) \cdot M(\text{O}) = \frac{1}{2} \cdot 16 \text{ г/моль} = 8 \text{ г/моль}.$$

$$2. \text{ Используя закон эквивалентов, запишем: } \frac{m_{(M)}}{m_{(O)}} = \frac{M_{\text{ЭКВ}}(M)}{M_{\text{ЭКВ}}(\text{O})}.$$

$$\text{Тогда } M_{\text{ЭКВ}}(M) = \frac{m_{(M)} \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{O})}{m_{(O)}} = \frac{5,0 \text{ г} \cdot 8 \text{ г/моль}}{4,44 \text{ г}} = 9,0 \text{ г/моль}.$$

3. Чтобы определить металл, найдем его молярную массу:

$$M_{\text{ЭКВ}}(M) = f_{\text{ЭКВ}}(M) \cdot M(M), \quad f_{\text{ЭКВ}}(M) = \frac{1}{\text{степень окисления металла}}.$$

Если предположить, что степень окисления +1 и +2, тогда металла с молярной массой 9 г/моль и 18 г/моль (см. формулу 8) не существует. Если степень окисления металла будет равна +3, то получим $M(M) = \frac{M_{\text{ЭКВ}}(M)}{f_{\text{ЭКВ}}(M)} =$

$$= \frac{9 \text{ г/моль}}{1/3} = 27 \text{ г/моль}, \text{ что соответствует алюминию.}$$

Ответ: алюминий, $M_{\text{Э}}(M) = 9,0 \text{ г/моль}$.

1.3. Задачи. Основные требования

При сокращенной записи условий заданий придерживаются следующих обозначений основных величин:

$A_r(X.Э.)$ – относительная атомная масса химического элемента;

$M(X.Э.)$ – молярная масса атомов химического элемента, г/моль;

$M_r(X)$ – относительная молекулярная масса вещества X ;

$M(X)$ – молярная масса вещества X , г/моль;

$m(X)$ – масса вещества X , г, кг, т;

$n(X)$ – количество вещества X , моль;

$\omega(X.Э.)$ – массовая доля химического элемента в веществе, масс. доли;

V – объем газов, жидкостей, л;

V_m – молярный объем, л/моль (дм³/моль; м³/кмоль);

ρ – плотность, г/мл, кг/л;

$Э(X)$ – эквивалент вещества X ;

z – число эквивалентности;

$f_{э\text{кв}} X$ – фактор эквивалентности;

$M_{э\text{кв}}(X)$ – молярная масса эквивалента вещества X , г/моль;

$V_{э\text{кв}}$ – эквивалентный объем, л/моль (дм³/моль; м³/кмоль),

$n_{э\text{кв}}(X)$ – количество эквивалентов вещества X , моль.

При выполнении расчетов рекомендуется соблюдать рациональную степень точности – не более двух знаков после запятой; округлять атомные массы элементов до 0,1 и даже до целых единиц; следить за общностью размерности расчетных параметров; использовать единицы измерения системы СИ – если величины имеют разную размерность, необходимо их перевести в одну систему единиц.

В металлургических расчетах чаще всего применяют *метод пропорции*, *метод готовых формул*.

Задачи с использованием массовой доли элемента (вещества)

В металлургических расчетах часто формула массовой доли используется как массовая доля элемента, вещества, примесей в веществе.

Массовая доля примесей в веществе – это отношение массы примеси ($m_{\text{прим}}$) к массе вещества ($m_{\text{в-во}}$):

$$\omega_{\text{прим}} = \frac{m_{\text{прим}}}{m_{\text{в-во}}} \cdot 100 \%$$

Пример 8. Вычислите процентное содержание (массовые доли) меди, железа и серы в халькопирите CuFeS_2 .

Решение

В расчете используется молярная масса минерала $M(\text{CuFeS}_2) = 183,6 \text{ г/моль}$. Рассмотрим решение задачи двумя способами.

Метод пропорций	Метод готовых формул
<p>В составлении пропорции учитывается, что молярная масса халькопирита CuFeS_2 (183,6 г/моль) составляет 100 %. Тогда массовая доля меди будет равна:</p> <p>183,6 г CuFeS_2 – 100 % 63,5 г Cu – x %; $x = \frac{63,5 \text{ г} \cdot 100 \text{ г}}{183,6 \text{ г}} = 34,6 \text{ \% Cu}$</p> <p>Массовая доля железа:</p> <p>183,6 г CuFeS_2 – 100 % 55,8 г Fe – y %; $y = \frac{55,8 \text{ г} \cdot 100 \text{ г}}{183,6 \text{ г}} = 30,4 \text{ \% Fe}$</p> <p>Массовая доля серы:</p> <p>183,6 г CuFeS_2 – 100 % 2·32,1 г S – z %; $z = \frac{64,2 \text{ г} \cdot 100 \text{ г}}{183,6 \text{ г}} = 35 \text{ \% S}$</p>	<p>Массовую долю элементов в халькопирите CuFeS_2 рассчитывают по формуле (4):</p> $\omega(X) = \frac{M(X) \cdot n}{M_r(X)} \cdot 100 \% \cdot$ <p>Тогда.:</p> $\omega(\text{Cu}) = \frac{63,5 \text{ г/моль} \cdot 1}{183,6 \text{ г/моль}} \cdot 100 \% = 34,6 \%$ $\omega(\text{Fe}) = \frac{55,8 \text{ г/моль} \cdot 1}{183,6 \text{ г/моль}} \cdot 100 \% = 30,4 \%$ $\omega(\text{S}) = \frac{32 \text{ г/моль} \cdot 2}{183,6 \text{ г/моль}} \cdot 100 \% = 35,0 \%$

Ответ: халькопирит содержит, %: Cu–34,6; Fe–30,4; S–35,0.

Пример 9. Определите массу меди в 5 т медной руды, содержащей 10 % халькозина Cu_2S .

*Решение**Метод пропорций*

1. Вычислим молярную массу минерала халькозина:

$$M(\text{Cu}_2\text{S}) = 2 \cdot 63,5 + 32,1 = 159,1 \text{ г/моль}.$$

2. Зная массовую долю халькозина, вычислим его массу в 5 т медной руды, используя формулу (4):

$$\omega_{(\text{Cu}_2\text{S})} = \frac{m_{(\text{Cu}_2\text{S})}}{m_{(\text{руда})}} \cdot 100 \% \quad \Rightarrow m_{(\text{Cu}_2\text{S})} = 0,1 \cdot 5 \text{ т} = 0,5 \text{ т} = 500 \text{ кг}.$$

3. Вычислим количество вещества халькозина, масса которого равна 0,5 т, используя формулу (1):

$$n_{(\text{Cu}_2\text{S})} = \frac{500 \text{ кг}}{159,1 \text{ кг/моль}} = 3,14 \text{ кмоль}.$$

4. Из формулы минерала следует, что в 159,1 г (1 моль) халькозина Cu_2S количество атомов меди составляет 2 моль, т.е. 127 г. Тогда

$$\frac{n_{(\text{Cu}_2\text{S})}}{n_{(\text{Cu})}} = \frac{1}{2}. \quad n_{(\text{Cu})} = 2 \cdot n_{(\text{Cu}_2\text{S})} = 2 \cdot 3,14 \text{ кмоль} = 6,29 \text{ кмоль}.$$

5. Вычислим массу меди, которая соответствует 6,29 кмоль:

$$m_{(\text{Cu})} = n_{(\text{Cu})} \cdot M_{(\text{Cu})} = 6,29 \text{ кмоль} \cdot 63,5 \text{ кг/моль} = 399,1 \text{ кг}.$$

Метод готовых формул

1. Вычислим содержание халькопирита в 100 т руды:

$$\frac{5 \text{ т} \cdot 10 \%}{100 \%} = 0,5 \text{ т } \text{Cu}_2\text{S}.$$

2. Вычислим массу меди в 0,5 т Cu_2S :

$$\begin{aligned} 159,1 \text{ т } \text{Cu}_2\text{S} &- 2 \cdot 63,5 \text{ т } \text{Cu}; \\ 0,5 \text{ т } \text{Cu}_2\text{S} &- y \text{ т } \text{Cu}, \end{aligned}$$

или $159,1 : 127 = 0,5 : y$,

$$y = \frac{5 \text{ т} \cdot 127 \text{ т}}{159,1 \text{ т}} = 0,3991 \text{ т} = 399,1 \text{ кг } \text{Cu}.$$

Ответ: в 5 т руды содержится 399,1 кг Cu.

Задачи на избыток и недостаток одного из реагирующих веществ

В металлургических процессах количество продуктов реакции вычисляют *по тому из исходных веществ*, которое расходуется полностью, т.е. находится *в недостатке*. Для того чтобы узнать, какое из веществ прореагирует полностью, сравнивают количества веществ, деленные на соответствующие коэффициенты в уравнении реакции. Вещество, для которого это отношение наименьшее, расходуется целиком.

Пример 10. К раствору, содержащему 27 г хлорида меди, прибавили раствор, содержащий 5,1 г сероводорода. Укажите массу выпавшего осадка.

Решение

1. Составим уравнение реакции: $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS} \downarrow + 2\text{HCl}$.

2. Определим, какое из реагирующих веществ взято в недостатке:

$$M(\text{CuCl}_2) = 135 \text{ г/моль}; M(\text{H}_2\text{S}) = 34 \text{ г/моль}.$$

$$n(\text{CuCl}_2) = \frac{27 \text{ г}}{135 \text{ г/моль}} = 0,2 \text{ моль}, \quad n(\text{H}_2\text{S}) = \frac{5,1 \text{ г}}{34 \text{ г/моль}} = 0,15 \text{ моль}.$$

Так как $n(\text{CuCl}_2) > n(\text{H}_2\text{S})$, расчет ведем по сероводороду.

3. Вычислим массу образовавшегося осадка по сероводороду – веществу, которое находится в недостатке. Из уравнения реакции следует:

$$\frac{n(\text{H}_2\text{S})}{n(\text{CuS})} = \frac{1}{1}, \quad n(\text{CuS}) = n(\text{H}_2\text{S}) = 0,15 \text{ моль.}$$

Определим массу сульфида меди CuS, соответствующую 0,15 моль:

$$m(\text{CuS}) = 0,15 \text{ моль} \cdot 96 \text{ г/моль} = 14,4 \text{ г.}$$

Ответ: масса осадка равна 14 г.

1.4. Строение вещества и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

1.4.1. Современная теория строения атома

Из курса физики известно, что атом – это наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства (рис. 1). Атом состоит из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него электронов. Заряд ядра атома численно равен порядковому номеру элемента в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева (прил. 2). Так как атом в целом электронейтрален, то и число электронов, движущихся вокруг ядра атома, равно порядковому номеру. Например, порядковый номер углерода 6. Это означает, что заряд ядра атома углерода +6. Вокруг ядра размещается 6 электронов с общим отрицательным зарядом –6. Все электроны атома образуют его электронную оболочку, строение которой определяет многие химические свойства элемента.

В основу современной квантово-механической модели строения атома положены квантовый постулат Планка, вероятностный метод описания микрообъектов и двойственная корпускулярно-волновая природа микрочастиц, т. е. дуализм. Для электрона справедливо уравнение Шредингера, которое в квантовой механике играет ту же роль, что и уравнение законов Ньютона в классической механике. Решением этого уравнения является набор квантовых чисел (n, l, m_l, m_s), которыми описывают состояние электрона в атоме.

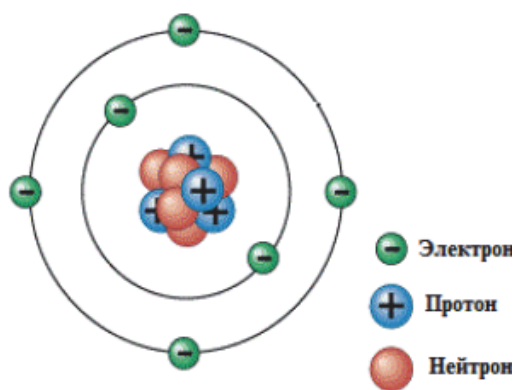


Рис.1. Модель атома углерода

Область пространства, в котором наиболее вероятно (> 90 %) нахождение электрона, называется *атомной орбиталью* (АО). Она является

моделью электронного облака, размеры (n), форму (l) и ориентацию (m_l) которого определяют квантовые числа.

Главное квантовое число – n , которое определяет энергию электрона в атоме и размер АО. Совокупность электронов с одинаковым значением n определяет энергетический уровень, который обозначают цифрами и буквами:

n	1	2	3	4	5	6	7
Буквенное обозначение уровня.....	K	L	M	N	O	P	Q

Число энергетических уровней в атоме, который находится в основном состоянии, равно номеру периода Периодической системы, в котором находится элемент.

Каждому энергетическому уровню соответствует n энергетических подуровней, на которых могут находиться атомные орбитали различной формы, отличающиеся друг от друга по энергии.

Орбитальное квантовое число – l характеризует энергию электрона на подуровне и форму атомной орбитали. Значение l зависит от главного квантового числа: l принимает значения от 0 до $(n-1)$. Подуровни обозначают буквами:

l	0	1	2	3
Буквенное обозначение подуровней.....	s	p	d	f

Следовательно, количество энергетических подуровней на уровне не превышает главное квантовое число:

Уровень 1, $n = 1$,	$l = 0$,	s-подуровень;
Уровень 2, $n = 2$,	$l = 0$ и 1,	s- и p-подуровни;
Уровень 3, $n = 3$,	$l = 0, 1$ и 2,	s-, p- и d-подуровни;
Уровень 4, $n = 4$,	$l = 0, 1, 2$ и 3	s-, p-, d-, f-подуровни и т.д.

Таким образом, при $l = 0, 1, 2, 3$ электроны находятся соответственно на s-, p-, d-, f-подуровнях, которые называют s-, p-, d-, f-электронами.

Каждый подуровень состоит из орбиталей, число которых определяет магнитное квантовое число m_l .

Магнитное квантовое число – m_l характеризует возможные ориентации орбитали в пространстве. Величина m_l зависит от орбитального квантового числа l и принимает значения от $-l$, 0 до $+l$:

l	0	1	2	3
m_l ...	0	-1; 0; +1	-2; -1; 0; +1; +2	-3; -2; -1; 0; +1; +2; +3.

Количество значений m_l , равное $2l + 1$, определяет количество орбиталей (энергетических состояний) на подуровне. Так, s-электрон ($l = 0$) имеет одно энергетическое состояние (одну орбиталь); p- электроны ($l = 1$) – три энергетических состояния, т. е. три орбитали, которые в пространстве могут располагаться по осям x , y и z ; d-электроны ($l = 2$) – пять энергетиче-

ских состояний и f -электроны ($l = 3$) – семь энергетических состояний. Эти атомные орбитали часто изображают схематически энергетическими квантовыми ячейками в виде квадратов: \square или $-$:

s -орбитали – $-$ d -орбитали $- - - - -$
 p -орбитали $- - -$, f -орбитали $- - - - - - -$

Все s -орбитали имеют шарообразную форму; p -орбитали – форму типа гантелей; d - и f -орбитали – более сложную форму (рис. 2).

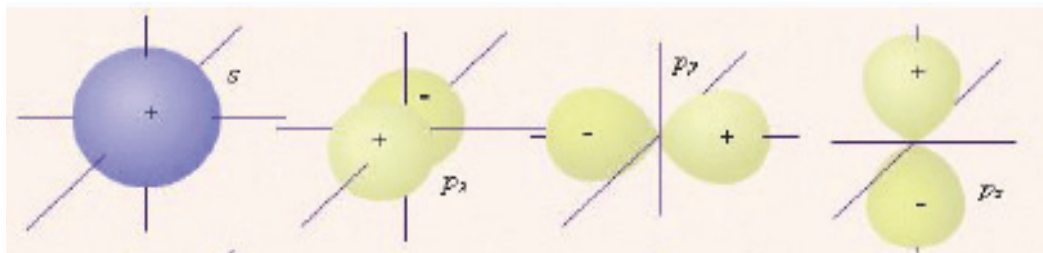


Рис. 2. Форма и ориентация АО

Электрон кроме движения вокруг ядра вращается вокруг собственной оси, его характеризует спин.

Спиновое квантовое число – m_s характеризует два возможных направления вращения электрона вокруг собственной оси. Если электрон вращается по часовой стрелке, m_s принимает значение $+1/2$, которое изображают стрелкой \uparrow , а если электрон вращается против часовой стрелки, то $m_s = -1/2$, чему соответствует стрелка \downarrow . Два электрона с одинаковыми значениями квантовых чисел (n, l, m_l), но противоположными спинами ($\uparrow\downarrow$) называются спаренными.

Пример 11. Запишите набор квантовых чисел для энергетических состояний: $5s^2, 4p^6, 3d^4$.

Решение

1. Найдем набор квантовых чисел для указанных состояний:

$5s^2$	$4p^6$	$3d^4$
$n = 5$	$n = 4$	$n = 3$
$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$
$m_l = 0$	$m_l = -1, 0, 1$	$m_l = -2, -1, 0, 1, 2$
$m_s = \pm 1/2$	$m_s = \pm 1/2$	$m_s = \pm 1/2$

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

Из *принципа* следует, что на одной орбитали, характеризующейся значениями квантовых чисел n, l, m_l , могут находиться не более двух электронов с противоположными спинами ($m_s = \pm 1/2$). Поэтому на подуровне может находиться максимально $2(2l + 1)$ электронов, а на уровне –

$2n^2$ электронов. Максимальное число электронов, размещенных на различных подуровнях и уровнях, отображено в табл. 1.

Таблица 1

Максимальное число электронов на квантовых уровнях и подуровнях

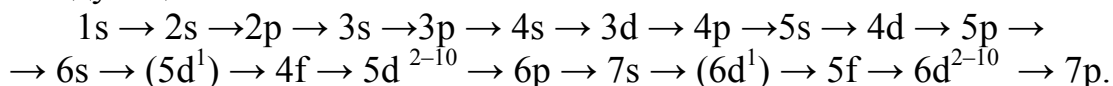
Квантовые				Магнитное квантовое число, m_l	Число квантовых состояний (орбиталей)		Максимальное число электронов	
уровень		подуровень			в подуровне $(2l + 1)$	в уровне, n^2	на подуровне $2(2l + 1)$	на уровне $2n^2$
обозначение	главное квантовое число, n	обозначение	орбитальное квантовое число, l				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

Так, на s-подуровне (1 орбиталь) может находиться 2 электрона; на p-подуровне (3 орбитали) – 6 электронов; на d-подуровне (5 орбиталей) – 10 электронов и на f-подуровне (7 орбиталей) – 14 электронов.

Последовательность заполнения электронами орбиталей в атоме осуществляется в соответствии с *принципом наименьшей энергии*: электроны заполняют орбитали в порядке повышения уровня энергии орбиталей.

Порядок заполнения орбиталей по энергии определяется правилом, сформулированным в 1951 г. русским химиком В. М. Клечковским: заполнение электронных подуровней с увеличением порядкового номера атома элемента происходит от меньшего значения суммы квантовых чисел $(n + l)$ к большему $(n + l)$; при равных значениях суммы $(n + l)$ заполняются сначала энергетические подуровни с меньшим значением n .

Последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней следующая:



Порядок распределения электронов по энергетическим уровням и подуровням в оболочке атома называется его *электронной конфигурацией*.

Пример 12. Определите последовательность заполнения электронами подуровней: 4f, 5d, 6s.

Решение

Рассчитаем сумму главного и орбитального квантовых чисел:

$$\begin{array}{lll} 4f: & n = 4, & l = 3; & (n + l) = 7, \\ 5d: & n = 5, & l = 2; & (n + l) = 7, \\ 6s: & n = 6, & l = 0; & (n + l) = 6. \end{array}$$

Используя правило Клечковского, последовательность заполнения электронами подуровней следующая: 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d.

При записи электронной конфигурации номер уровня (главное квантовое число) обозначают цифрами 1, 2, 3, 4..., подуровень (орбитальное квантовое число) – буквами s, p, d, f, а число электронов на подуровне – надстрочными цифрами от буквенного символа подуровня.

Например, электронная конфигурация атома фосфора имеет вид ${}_{15}\text{P } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, а титана ${}_{22}\text{Ti} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$.

Валентные электроны, расположенные на внешнем энергетическом уровне в атоме, определяют его химические свойства. Для этого часто используют краткую запись электронной конфигурации атома. Например, для фосфора $\dots 3s^2 3p^3$, а титана – $\dots 3d^2 4s^2$.

В зависимости от последовательности заполнения электронами разных подуровней в атоме, прежде всего, тех, которые заполняются последними, все химические элементы классифицируют на семейства: s-элементы – заполняются валентные электроны на внешнем s-подуровне ns^{1-2} ; p-элементы – заполняется внешний s- и p-подуровни $ns^2 np^{1-6}$; d-элементы – заполняется s-подуровень внешнего уровня и d-подуровень предвнешнего уровня $ns^2(n-1)d^{1-10}$; f-элементы – заполняется третий снаружи f-энергетический уровень $ns^2(n-1)d^1(n-2)f^{1-14}$.

Пример 13. Укажите электронную конфигурацию, соответствующую d-элементу:

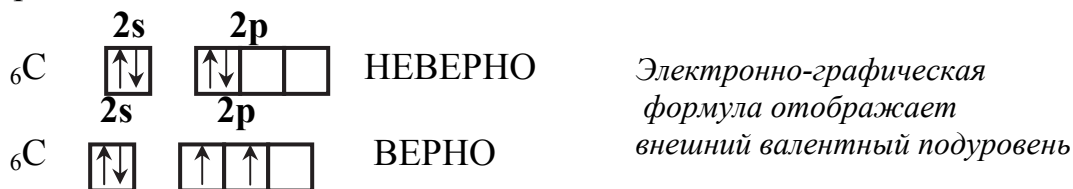
- 1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^1$;
- 2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$;
- 3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$;
- 4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$.

Решение

Запишем конфигурации валентных электронов для ответов 1) $\dots 6s^2 5d^{10} 6p^1$, 3) $\dots 3s^2 3p^6$ и 4) $\dots 4s^2 3d^{10}$, что соответствует p-элементам. Для ответа 2) $\dots 5s^2 4d^2$, следовательно, это d-элемент.

Ответ: 2.

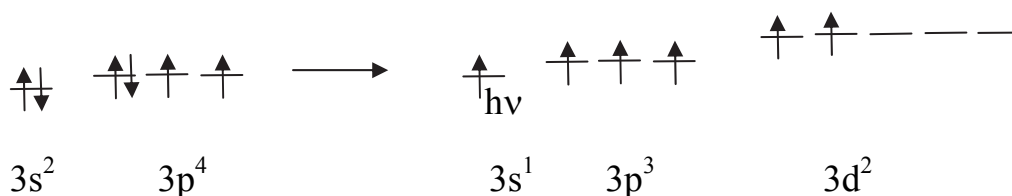
Размещение электронов на атомных орбиталях в пределах одного энергетического уровня определяется *правилом Хунда*: электроны в пределах энергетического подуровня располагаются на орбитале так, чтобы суммарный спин был максимальным, что означает:



Пример 14. Составьте электронную и электронно-графическую формулы валентного состояния для атома серы и определите валентность.

Решение

Так, для атома фосфора ${}_{16}\text{S}$ электронная формула валентного состояния — $\dots 3s^2 3p^4$. В возбужденном состоянии атома ($3s^1 3p^3 3d^2$) происходит переход одного $3s$ -электрона на вакантный $3d$ -подуровень.



Валентность серы определяется числом неспаренных электронов, т.е. она меняется с 2 (нормальное состояние) до 4 и 6 (возбужденное). Высшая валентность атома 6 равна номеру группы (VIA) Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, в которой он находится.

1.4.2. Периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Периодический закон, открытый Д. И. Менделеевым в 1869г., является одним из основных законов природы. Современная формулировка его такова: *свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов и определяются периодически повторяющимися однотипными электронными конфигурациями их атомов.*

Наглядным выражением закона служит Периодическая система элементов Д. И. Менделеева, которая составлена так, что элементы в ней расположены в соответствии с заполнением электронных уровней и подуровней (рис. 3). С увеличением заряда ядра (порядкового номера) атома элемента в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева периодически повторяется электронное строение внешних слоев, что и определяет пе-

риодичность изменения свойств элементов. Периодическая система состоит из периодов и групп.

Период представляет собой последовательный ряд элементов, в атомах которых происходит последовательное заполнение одинакового числа электронных уровней. Выделяют малые (1-й, 2-й и 3-й, содержащие 2 и 8 элементов) и большие (4-й, 5-й, 6-й и 7-й, содержащие 18 и 32 элемента) периоды. Седьмой период не завершен. Число элементов в периоде соответствует максимальному возможному числу электронов на соответствующих энергетических уровнях. Все периоды начинаются с s-элемента (IA - щелочные металлы) и заканчиваются p-элементом (типичные неметаллы) (у первого периода s-элементом). Между ними расположены близкие к ним p-элементы (Al, Ga, In, Ge, Pb, As, Sb, Sn), но их оксиды и гидроксиды проявляют амфотерные свойства.

В периодах слева направо ослабевают металлические и усиливаются неметаллические свойства и кислотный характер соединений.

Группы объединяют атомы элементов, имеющих одинаковое количество электронов на внешнем уровне. В Периодической системе элементов по вертикали расположено восемь групп. *Номер группы* указывает на *высшую степень окисления* элементов. Группа делится на подгруппы: главную (A) и побочную (B).

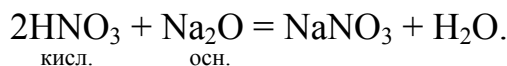
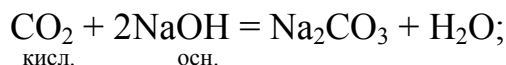
В *главную подгруппу* (A) входят s- и p-элементы, в *побочную* (B) – d- и f-элементы. Например, атомы мышьяка ($4s^2 4p^3$) и ванадия ($4s^2 3d^3$) имеют на внешнем слое пять электронов, поэтому относятся к V группе, но мышьяк As к главной подгруппе (VA), а ванадий V к побочной (VB).

В главных подгруппах при переходе сверху вниз усиливаются металлические свойства, основной характер соединений и устойчивость соединений в низшей степени окисления элемента. Например, для элементов IVA группы возможные степени окисления + II и + IV. Для углерода наиболее характерна степень окисления + IV, поэтому соединения углерода в этой степени окисления, например, CO_2 , CaCO_3 устойчивы и не проявляют окислительных свойств. У свинца металлические свойства выражены сильнее, чем у углерода, и для него характерна степень окисления + II, вследствие чего соединение PbO_2 является сильным окислителем:

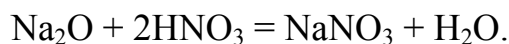
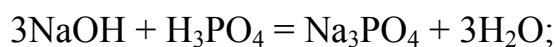


Оксиды, гидроксиды типичных металлов главных I и II подгрупп проявляют основные свойства, III A подгруппы, кроме бора, проявляют амфотерный характер, с преобладанием основных свойств, а оксиды неметаллов (IVA–VIII A подгруппы) – кислотные.

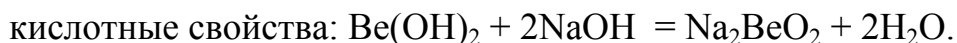
Проявление *кислотных свойств* оксида (гидроксида) означает, что он растворяется в щелочи (NaOH), взаимодействует с основными оксидами (Na₂O) с образованием солей, например:



Проявление *основных свойств* оксида (Na₂O, CaO) или гидроксида (NaOH, Ca(OH)₂) означает их растворение в кислотах (HNO₃) и взаимодействие с кислотными оксидами (CO₂, WO₃) с образованием солей:



Амфотерные оксиды (BeO, Al₂O₃, ZnO) и гидроксиды (Be(OH)₂, Al(OH)₃, Zn(OH)₂) способны проявлять основные и кислотные свойства:



Для элементов главных подгрупп общими являются формулы водородных соединений (гидриды):

Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII
Формула гидрида	$\text{Э}^{+1}\text{H}^{-1}$	$\text{Э}^{+2}\text{H}_2^{-1}$ ЭH_2	$\text{Э}^{+3}\text{H}_3^{-1}$ $\text{Э}_2\text{H}_3$	$\text{Э}^{+4}\text{H}_4^{+1}$ ЭH_4	$\text{Э}^{-3}\text{H}_3^{+1}$ ЭH_3	$\text{H}_2^{+1}\text{Э}^{-2}$ $\text{H}_2\text{Э}$	$\text{H}^{+1}\text{Э}^{-1}$ HЭ
Агрегатное состояние	твердые			газообразные			
Увеличение устойчивости, усиление восстановительных свойств \longrightarrow							

Водные растворы водородных соединений р-элементов проявляют кислотные свойства: SiH₄, PH₃, H₂S, HCl.

Усиление кислотных свойств →

Водородные соединения р-элементов проявляют восстановительные свойства, которые изменяются в пределах группы и периодов.

По группе



По периоду



Усиление восстановительных свойств —————→

В *побочную подгруппу (В)* входят d-элементы, например, скандий (4s²3d¹) – IIIB, марганец (4s²3d⁵) – VIIB. В подгруппу VIIIB включаются все элементы семейства железа (Fe, Co, Ni) и их аналоги – платиновые металлы. В соответствии с особенностями электронных структур элементы

семейства 4f-(лантаноиды) и 5f-(актиноиды) помещают в группу IIIВ. В побочных подгруппах, кроме подгруппы скандия, при переходе сверху вниз усиливаются неметаллические свойства, кислотный характер соединений и их устойчивость в высшей степени окисления.

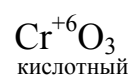
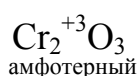
ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА																		VII		VIII		СТАЛЬНЫЙ КОБАЛТ		ОБЪЕДИНЕННЫЙ АТОМНЫЙ МАССА																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
																		(H)		4,03 2 He		12,01 6 C																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
																				ГЕЛИЙ																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1465	1466	1467	1468	1469	1470	1471	1472	1473	1474	1475	1476

Рис. 3. Периодическая таблица элементов

Металлы – все s-, d-, f-элементы и часть p-элементов (нижняя левая часть в Периодической таблице элементов), неметаллы – часть p-элементов (верхняя правая часть таблицы).

Для d-элементов побочных подгрупп характерна переменная степень окисления, от которой зависит характер образуемых ими соединений: соединения, в которых элемент находится в низшей степени окисления, проявляют основной характер, в высшей степени окисления – кислотный, в промежуточной – амфотерный.

Так, хром проявляет степени окисления +II, +III, +VI, тогда характер образуемых им оксидов будет следующий:



Общие для элементов главных и побочных подгрупп формулы высших оксидов и гидроксидов.

Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII
Формула высшего оксида	$\text{Э}_2^{+1}\text{O}^{-2}$ $\text{Э}_2\text{O}$	$\text{Э}^{+2}\text{O}^{-2}$ ЭO	$\text{Э}_2^{+3}\text{O}^{-2}_3$ $\text{Э}_2\text{O}_3$	$\text{Э}^{+4}\text{O}^{-2}_2$ ЭO_2	$\text{Э}_2^{+5}\text{O}^{-2}_5$ $\text{Э}_2\text{O}_5$	$\text{Э}^{+6}\text{O}^{-2}_3$ ЭO_3	$\text{Э}_2^{+7}\text{O}^{-2}_7$ $\text{Э}_2\text{O}_7$
Формула гидроксида	ЭOH	Э(OH)_2	Э(OH)_3	$\text{H}_2\text{ЭO}_3$	HЭO_3	$\text{H}_2\text{ЭO}_4$	HЭO_4
	основания			кислоты			

Пример 15. Какую высшую и низшую степени окисления проявляют мышьяк, селен и бром. Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

Решение

1. Высшая степень окисления элемента равна номеру группы Периодической системы Д. И. Менделеева, в которой он находится, а низшая степень окисления – числу электронов, которое приобретает атом для образования устойчивой восьмиэлектронной оболочки (ns^2 , np^6).

2. Элементы находятся в главных подгруппах V, VI, VII групп Периодической системы Д. И. Менделеева. Запишем структуру их внешнего энергетического уровня и определим степени окисления элементов.

Элемент	Структура внешнего валентного уровня	Степень окисления		Соединения
		высшая	низшая	
As	s^2p^3	+5	-3	H_3AsO_4 , H_3As
Se	s^2p^4	+6	-2	SeO_3 , Na_2Se
Br	s^2p^5	+7	-1	HBrO_4 , KBr

В каждом периоде с увеличением заряда ядра (Z) *радиусы уменьшаются*, что объясняется увеличением притяжения электронов внешнего слоя к ядру. В пределах семейств d- и f- элементов наблюдается плавное уменьшение радиуса, так как происходит заполнение внутренних энергетических подуровней. Это уменьшение называется соответственно d- и f-сжатием. В подгруппах элементов радиусы атомов в общем *увеличиваются*. Однако увеличение радиусов при том же возрастании заряда ядра в подгруппах s- и p-элементов больше, чем в подгруппах d-элементов.

Так как электронное строение атомов элементов изменяется периодически, то соответственно периодически изменяются и свойства элементов, определяемые их электронным строением, такие как *энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность*.

Энергией (потенциалом) ионизации называется количество энергии, необходимое для отрыва электрона от невозбужденного атома (I , $E_{\text{и}}$), выражается в эВ и является характеристикой *восстановительной способности* элемента, т. е. металлических свойств элемента: $\text{Э}^0 - e^- \rightarrow \text{Э}^+$.

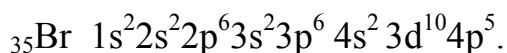
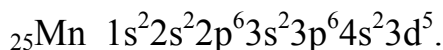
В целом в *главных* подгруппах энергия ионизации уменьшается, а металлические свойства усиливаются, что связано с возрастанием радиу-

сов атомов. У элементов одного и того же периода при переходе от щелочного металла к инертному газу заряд ядра постепенно возрастает, а радиус атома уменьшается. Поэтому энергия ионизации постепенно увеличивается, а металлические свойства элементов ослабевают.

Пример 16. Укажите, у какого из элементов четвертого периода – марганца или брома – сильнее выражены металлические свойства.

Решение

1. Запишем электронные формулы марганца и брома:



2. Марганец – d-элемент побочной подгруппы VII группы, а бром – p-элемент главной подгруппы VII группы. На внешнем энергетическом уровне у атома марганца 2 электрона, а у атома брома – 7. Атомы типичных металлов характеризуются наличием небольшого числа электронов на внешнем энергетическом уровне, следовательно, восстановительными свойствами. На внешнем энергетическом уровне атома брома находится 7 электронов, следовательно, он способен принимать один электрон, проявляя низшую степень окисления (–I), окислительные и неметаллические свойства. Таким образом, металлические свойства у марганца выражены сильнее, чем у брома.

Сродство к электрону – это энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому (E_e), выражается в эВ: $\text{Э}^+ + e^- \rightarrow \text{Э}^0$, характеризует окислительную способность элемента. Чем больше E_e , тем выше окислительные свойства простого вещества элемента. В периоде с увеличением порядкового номера элемента (числа электронов на внешнем уровне) E_e растет, а в пределах подгруппы убывает с ростом радиусов атомов. Наибольшим сродством к электрону обладают фтор, кислород, хлор, простые вещества (F_2 , O_2 , Cl_2) которых являются самыми сильными окислителями.

Электроотрицательность (ЭО) характеризует стремление атома данного элемента к присоединению электронов при образовании химической связи. Рост суммы значений ($I + E_e$) атома соответствует росту его способности превращаться в отрицательный ион, т. е. росту ЭО. Наименьшей электроотрицательностью обладают щелочные металлы (минимальная ЭО у Fr), а наибольшей – p-элементы VII группы (максимальная ЭО у F).

Пример 17. Объясните зависимость кислотно–основных свойств оксидов и гидроксидов от степени окисления образующих их атомов.

Решение

Если элемент проявляет переменную степень окисления и образует несколько оксидов и гидроксидов, то с увеличением степени окисления свойства последних меняются от основных к амфотерным и кислотным.

Это объясняется характером электролитической диссоциации гидроксидов ЭОН, которая в зависимости от сравнительной прочности и полярности связей Э – О и О – Н может протекать по двум направлениям:



Диссоциация по кислотному типу (2) протекает при реализации высшей или близкой к ней степени окисления, по основному типу (1) – низкой положительной степени окисления. Если прочности связей О – Н и Э – О близки или равны, то диссоциация гидроксида может одновременно протекать и по (1) и по (2) направлениям. В этом случае речь идет об амфотерных электролитах, т. е. $\text{ЭО}^- + \text{Н}^+ \rightleftharpoons \text{ЭОН} \rightleftharpoons \text{Э}^+ + \text{ОН}^-$.

1.4.3. Химическая связь и строение молекул

Учение о строении атома объясняет механизм образования молекул, т. е. природу химической связи. *Химической* называют связь, возникающую при взаимодействии двух или более атомов, сопровождающуюся снижением полной энергии системы. Основными типами химической связи являются: *ковалентная* (полярная и неполярная), *ионная*, *металлическая*, *водородная*. В чистом виде перечисленные типы связи проявляются редко, в большинстве соединений имеют место промежуточные виды связи.

Химическая связь, осуществляемая электронными парами, называется *ковалентной*. При её образовании электронные облака (орбитали) атомов перекрываются с выделением энергии. Атомы элементов, имеющие незавершенные энергетические уровни, в процессе химической реакции стремятся их завершить. Это сопровождается образованием *общих электронных пар* (*обменный механизм связи*), а также присоединением и отдачей электронов. Возможно образование ковалентной связи и по донорно-акцепторному механизму, например, образование иона $[\text{BF}_4]^-$ в реакции $\text{BF}_3 + \text{F}^- \rightleftharpoons [\text{BF}_4]^-$ (рис. 4):

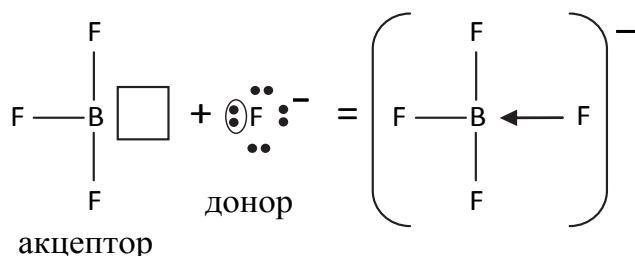


Рис. 4. Графическое изображение донорно-акцепторной связи

Способность свободных атомов образовывать определенное число ковалентных связей (валентность атома) характеризует свойство, называемое *насыщаемостью* ковалентной связи.

Различают полярную и неполярную ковалентную связь. Неполярная ковалентная связь наблюдается у двухатомных молекул, состоящих из атомов одного элемента (H_2 , Cl_2 , N_2 , F_2). Полярная ковалентная связь образуется атомами разных элементов, при этом электронное облако смещается в сторону более электроотрицательного атома ($H \rightarrow Cl$).

Существует два способа перекрывания атомных орбиталей при образовании ковалентной связи: σ -связь (перекрывание электронных облаков вдоль линии связи, рис. 5, а) и π -связь (перекрывание электронных облаков перпендикулярно линии связи, рис. 5, б):

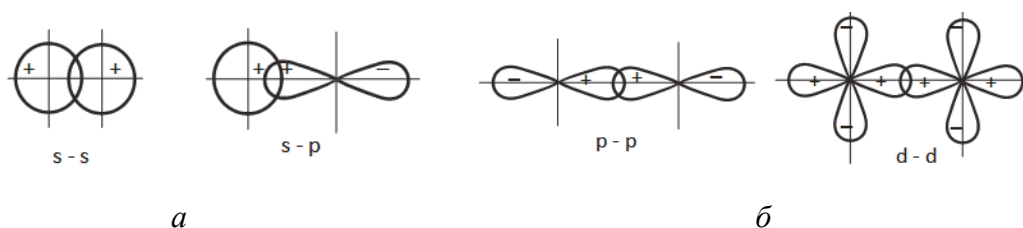


Рис. 5. Графическое изображение: а – σ -связи; б – π -связи

Химические связи, образованные более чем одной парой электронов, называются *кратными* (двойными, тройными и т. д.) (рис. 6).

Пример 18. Образование кратных связей в молекуле N_2 .

Решение

В молекуле азота – тройная связь, образованная тремя парами $2p$ - электронов, из них: одна σ - и две π -связи.

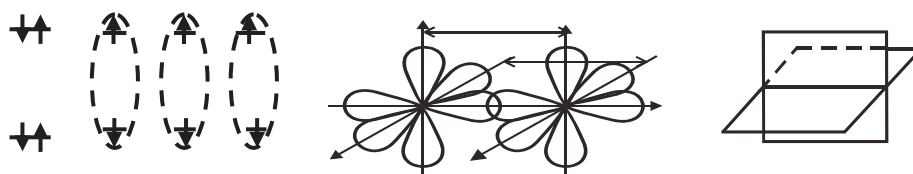


Рис. 6. Схема образования кратных связей в молекуле N_2



С появлением σ -связи возможно увеличение кратности связи до четырех. Прочность σ -связи больше, чем π -связи. Например, в молекуле CO –

две связи, образованные по обменному механизму, и одна – по донорно-акцепторному. Наличие в молекуле CO трех связей обуславливает ее прочность.

Для описания строения молекул используется метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

Метод валентных связей исходит из того, что ковалентная связь между атомами является *двухэлектронной двуцентровой*, возникает по обменному или донорно–акцепторному механизму вследствие перекрывания электронных облаков двух взаимодействующих атомов.

Теория валентных связей (ВС) предполагает участие в образовании ковалентных связей не только чистых АО, но и смешанных, так называемых гибридных, АО. Гибридизация АО обусловлена разной формой и энергией АО, вступающих в образование химической связи. Она приводит к образованию новых гибридных орбиталей одинаковой формы и с одинаковой энергией, число которых равно числу исходных АО. Гибридизация атомных орбиталей может происходить как в отсутствие на них электронов, так и при наличии электронной пары. Различают несколько видов гибридизации АО, которым соответствует строго определенная геометрическая форма, подтвержденная экспериментально (табл. 2).

Таблица 2

Геометрические формы молекул

Формула молекулы	Тип гибридизации	Геометрия молекулы	Валентный угол	Примеры
AB ₂	sp	Линейная	$\alpha = 180^\circ$	BeH ₂ , CO ₂ , BO ₂ [–]
AB ₃	sp ²	Треугольная (плоская)	$\alpha = 120^\circ$	BCl ₃ , SO ₃ , COCl ₂ , CO ₃ ^{2–} , NO ₃ [–]
AB ₄	sp ³	Тетраэдр	$\alpha = 109,5^\circ$	CH ₄ , SiF ₄ , SO ₄ ^{2–} , ClO ₄ [–] , PO ₄ ^{3–}
AB ₅	sp ³ d	Тригональная бипирамида	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 120^\circ$	PF ₅ , Fe(CO) ₅
AB ₆	sp ³ d ²	Октаэдр	$\alpha = 90^\circ$	SF ₆ , SiF ₆ ^{2–} , PF ₆ [–] , [PtCl ₆] ^{2–}
AB ₃ E*	sp ³	Тригональная пирамида	$\alpha = 107^\circ$	NH ₃
AB ₂ E ₂	sp ³	Угловая	$\alpha = 104^\circ$	H ₂ O

*E – неподеленная электронная пара

Пример 19. Описать тип гибридизации и форму молекулы BeCl₂.

Решение

Атом бериллия имеет в нормальном состоянии во внешнем слое два спаренных s-электрона (2s²). В результате возбуждения один из s-электронов переходит в p-состояние – появляются два неспаренных электрона, отличающиеся формой орбитали и энергией (2s¹2p¹). При образовании химиче-

ской связи они преобразуются в две одинаковые sp -гибридные орбитали, направленные под углом 180° друг к другу (рис. 7):

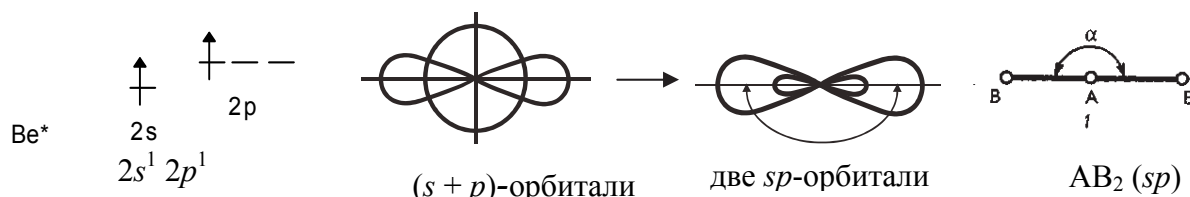


Рис. 7. Пространственное расположение sp -гибридных облаков

Форма молекулы $BeCl_2$ линейная.

Пример 20. Описать тип гибридизации и форму молекулы BCl_3 .

Решение

Воспользуемся электронно-графической формулой атома бора в возбужденном состоянии: $B^* 2s^1 2p^2$.

Выравнивание одной s - и двух p -орбиталей по форме и энергии приводит к sp^2 -гибридизации (рис. 8). Форма молекулы BCl_3 – плоский треугольник.

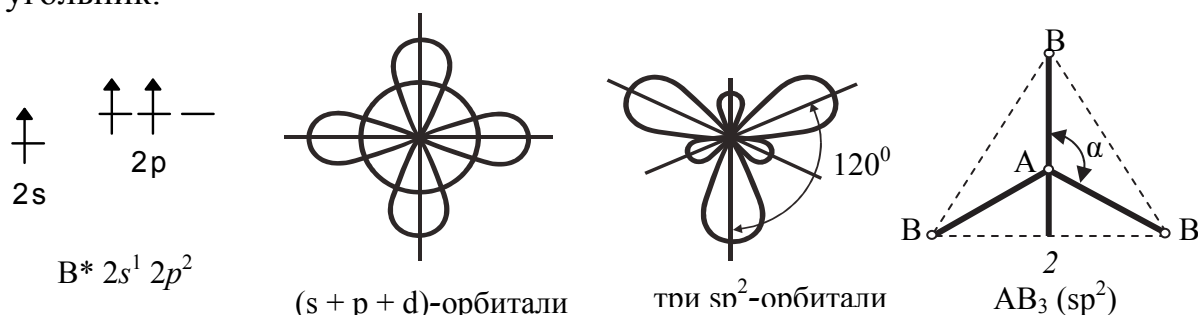


Рис. 8. Пространственное расположение sp^2 -гибридных облаков

Способность орбиталей к максимальному перекрыванию по определенным направлениям характеризует *направленность ковалентных связей*.

По физическим свойствам вещества с ковалентной полярной связью являются промежуточными между веществами с ковалентной неполярной связью и ионными соединениями. Большинство органических, металлоорганических соединений, некоторых бинарных (H_2O , HCl), газообразных соединений, таких как H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 и др., имеют молекулярные кристаллические решетки (рис. 9).

Ионную же связь обычно рассматривают как предельный случай ковалентной связи между атомами, резко отличающимися по электроотрицательности.

Основными свойствами ионной связи являются: ненаправленность и ненасыщаемость.

Ионные кристаллические решетки характерны для большинства солей, оксидов и гидроксидов. Они характеризуются большой твердостью, малой летучестью, высокими температурами плавления, слабой деформируемостью.

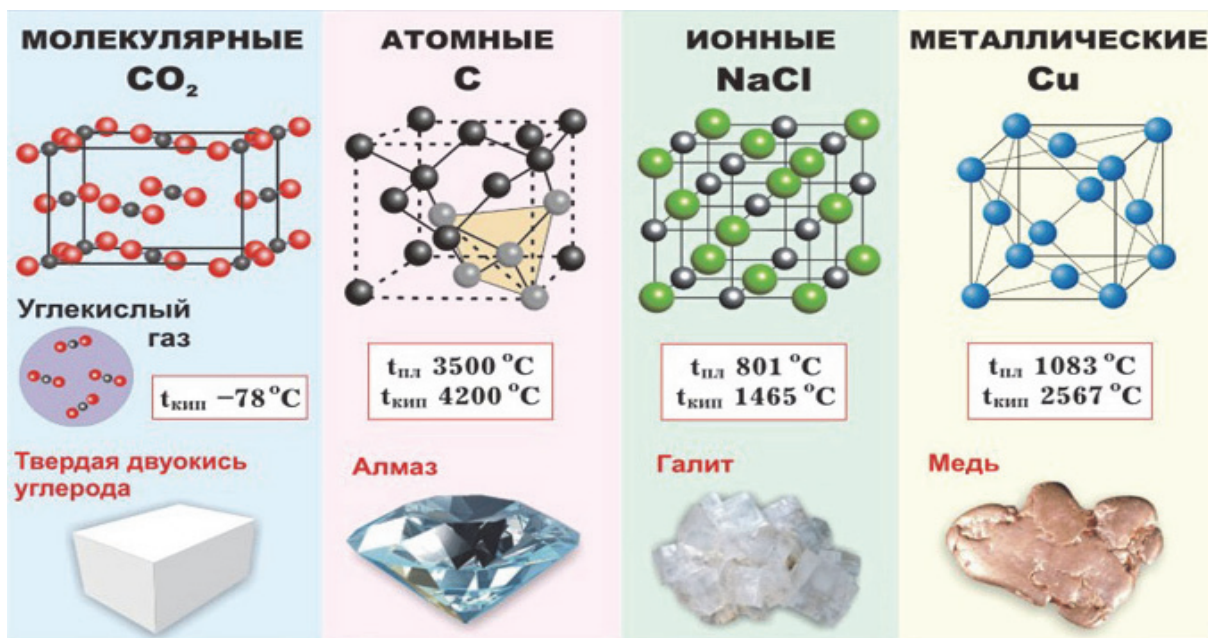


Рис. 9. Виды кристаллов

Металлическая связь характерна для металлов и их сплавов, отличается от ковалентной распределением электронной плотности по всему кристаллу и в силу этого некоторыми особенностями: большой электропроводностью, теплопроводностью и высокой пластичностью, так как при механическом деформировании не происходит разрыва связей и разрушения кристалла.

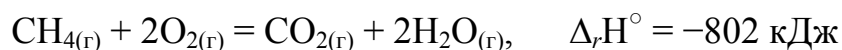
1.5. Основные закономерности химических процессов

1.5.1. Основы химической термодинамики

Тепловой эффект химической реакции – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается при взаимодействии данных количеств реагирующих веществ. При постоянном давлении и температуре ($p = \text{const}$; $T = \text{const}$) тепловой эффект (Q_p) равен изменению энтальпии системы (ΔH) и измеряется в кДж. Так как тепловой эффект реакции Q_p обратен по закону энтальпии ΔH : $-Q_p = +\Delta H$, то при экзотермической реакции теплота выделяется $Q_p > 0$, энтальпия уменьшается $\Delta H < 0$, а при эндотермической реакции теплота поглощается $Q_p < 0$, а энтальпия увеличивается $\Delta H > 0$.

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии ($P = 101 \text{ кПа}$, $T = 298 \text{ К}$), то энтальпию реакции называют *стандартной* и обозначают $\Delta_r H^\circ$ или $\Delta_r H^\circ_{298}$.

Термохимическое уравнение – это уравнение химической реакции, в котором указывается изменение энтальпии реакции, а также агрегатное состояние веществ. Приняты следующие сокращенные обозначения агрегатного состояния вещества: г – газообразное, ж – жидкое, к – кристаллическое. Эти символы опускаются, если агрегатное состояние веществ очевидно. Например, термохимическое уравнение реакции горения метана при стандартных условиях:



означает, что при взаимодействии 1 моля CH_4 (16 г) с 2 молями O_2 (64 г) образуется 1 моль CO_2 (44 г) и 2 моля H_2O (36 г). При этом выделяемый тепловой эффект реакции равен 802 кДж ($Q_p = +802 \text{ кДж}$).

В основе термохимических расчетов лежит *закон Гесса*: тепловой эффект реакции не зависит от пути, по которому она протекает, а определяется только видом и состоянием исходных и конечных веществ.

В термохимических расчетах используется *следствие закона Гесса*: *энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов реакции*.

Математическое выражение следствия закона Гесса для общего уравнения реакции имеет вид

$$\Delta_r H^\circ = \sum i \Delta_f H^\circ_{\text{продукты реакции}} - \sum j \Delta_f H^\circ_{\text{реагенты}}, \quad (15)$$

где $\Delta_f H^\circ$ – *стандартная энтальпия образования* соединения (кДж/моль); i и j – стехиометрические коэффициенты перед формулами веществ в уравнении реакции.

Запишем формулу для расчета изменения стандартной энтальпии реакции, уравнение представим в общем виде $aA + bB = cC + dD$:

$$\Delta_r H^\circ = (c \cdot \Delta_f H^\circ_C + d \cdot \Delta_f H^\circ_D) - (a \cdot \Delta_f H^\circ_A + b \cdot \Delta_f H^\circ_B).$$

Тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых веществ при стандартных условиях называется *стандартной энтальпией образования* $\Delta_f H^\circ_{298}$. Величины их приводятся в справочнике термодинамических величин (см. прил. 1).

Для простых веществ стандартная энтальпия образования принята равной нулю.

Энтропия – это термодинамическая функция, которую считают *мерой неупорядоченности* состояния системы. Она характеризует стремление частиц (молекул, ионов, атомов) к хаотическому движению, а системы –

к переходу от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному. Так, энтропия возрастает с увеличением движения частиц, что характерно при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связей между атомами и т. п. Процессы конденсации, кристаллизации, сжатия, упрочнения связей, полимеризации сопровождаются уменьшением энтропии, так как связаны с упорядоченностью системы. Измеряется энтропия в Дж/моль·К.

При химическом взаимодействии одновременно изменяется энтальпия, которая характеризует стремление системы к порядку, и энтропия, которая, наоборот, характеризует стремление системы к беспорядку. Эти две тенденции учитывает уравнение Гиббса:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ. \quad (16)$$

Изменение энтропии, энергии Гиббса для химической реакции можно рассчитать аналогично, используя следствие закона Гесса (уравнение 1):

$$\Delta_r S^\circ = \sum i \Delta_f S^\circ_{\text{продукты реакции}} - \sum j \Delta_f S^\circ_{\text{реагенты}}, \quad (17)$$

где $\Delta_f S^\circ$ – стандартная энтропия соединения (Дж/моль·К);

$$\Delta_r G^\circ = \sum i \Delta_f G^\circ_{\text{продукты реакции}} - \sum j \Delta_f G^\circ_{\text{реагенты}}, \quad (18)$$

где $\Delta_f G^\circ$ – стандартная энтропия образования 1 моль вещества, измеряемая в Дж/моль·К.

Энергия Гиббса образования простых веществ равна нулю. Возможен расчет $\Delta_r G^\circ$ через константу равновесия $K_{\text{равн}}$, электродвижущую силу (E°) окислительно-восстановительной реакции:

$$\Delta_r G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_{\text{равн}}; \quad (19)$$

$$\Delta_r G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ. \quad (20)$$

Направление протекания химической реакции определяет энергия Гиббса $\Delta_r G^\circ$. Процесс принципиально осуществим в любых (не только в стандартных) условиях, если $\Delta_r G^\circ_{298} \ll 0$; если же $\Delta_r G^\circ_{298} \gg 0$, то процесс принципиально не осуществим [3, с. 98].

Если эти тенденции – стремление системы к порядку и беспорядку – в системе одинаковы, то $\Delta_r H^\circ = T\Delta_r S^\circ$, что является условием равновесного состояния системы. Если пренебречь изменениями $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ с увеличением температуры, можно найти температуру, при которой устанавливается равновесие химической реакции для стандартного состояния реагентов:

$$T = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ. \quad (21)$$

Пример 21. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции



при стандартных условиях.

Решение

Для определения направления самопроизвольного протекания процесса можно использовать два способа.

Способ 1 – следствие закона Гесса.

1. Выпишем табулированные значения стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ и продуктов реакции (см. прил. 1):

	MoS ₂	+ 3,5O ₂	= MoO ₃	+ 2SO ₂ :
$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	-328	0	-669	-305

2. Рассчитаем изменение энергии Гиббса при стандартных условиях:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \sum_i \Delta_f G^\circ_{\text{продукты реакции}} - \sum_j \Delta_f G^\circ_{\text{реагенты}}; \\ \Delta_r G^\circ &= \Delta_f G^\circ(\text{MoO}_3) + 2 \cdot \Delta_f G^\circ(\text{SO}_2) - \Delta_f G^\circ(\text{MoS}_2) - 3,5 \cdot \Delta_f G^\circ(\text{O}_2); \\ \Delta_r G^\circ &= -669 + 2(-305) + 328 = -951 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Способ 2 – уравнение Гиббса.

1. Расчет изменения энергии Гиббса для химической реакции выполним по уравнению Гиббса (4). Согласно следствию закона Гесса рассчитаем изменение энтальпии $\Delta_r H^\circ$ и энтропии $\Delta_r S^\circ$ реакции, используя стандартные значения термодинамических величин исходных веществ и продуктов реакции:

	MoS ₂	+ 3,5O ₂	= MoO ₃	+ 2SO ₂
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-359	0	-746	-293
$\Delta_f S^\circ$, Дж/(моль·К)	70,9	205	78	248

2. Рассчитаем изменение $\Delta_r H^\circ$ реакции (уравнение 1):

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{MoO}_3) + 2\Delta_f H^\circ(\text{SO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{MoS}_2) - 3,5\Delta_f H^\circ(\text{O}_2); \\ \Delta_r H^\circ &= 2(-293) - 746 + 359 = -973 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

3. Рассчитаем изменение $\Delta_r S^\circ$ реакции (уравнение 3):

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= \Delta_f S^\circ(\text{MoO}_3) + 2\Delta_f S^\circ(\text{SO}_2) - \Delta_f S^\circ(\text{MoS}_2) - 3,5\Delta_f S^\circ(\text{O}_2); \\ \Delta_r S^\circ &= 2 \cdot 248 + 78 - 70,9 - 3,5 \cdot 205 = 214,4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 0,2144 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}.\end{aligned}$$

4. Вычислим изменение энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ_{298}$:

$$\Delta_r G^\circ_{298} = -973 \text{ кДж} - 298 \text{ К} \cdot (-0,2144 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}) = -909 \text{ кДж}.$$

Ответ: окисление MoS₂ термодинамически возможно, так как $\Delta_r G^\circ < 0$.

1.5.2. Основы химической кинетики. Химическое равновесие

Изучение скорости и механизма реакции предмет *химической кинетики*. Скорость реакции определяется изменением количества вещества (реагирующего или образующегося в единицу времени), отнесенного к единице объема (гомогенная реакция) или к единице поверхности раздела фаз (гетерогенная реакция).

$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \text{ моль /с}\cdot\text{л}, \quad (22)$$

где $v_{\text{ср}}$ – средняя скорость реакции за данный промежуток времени $\Delta \tau$.

Скорость химических реакций зависит от природы реагирующих веществ и их концентрации, температуры, присутствия катализатора.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается *законом действия масс* ЗДМ (К. Гульдберг и П. Вааге): *скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*

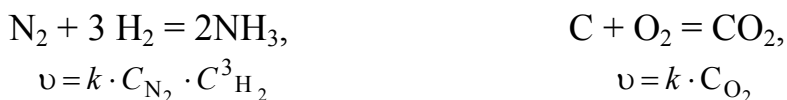
Математическое выражение ЗДМ для реакции:

$$aA + bB = dD + cC, \\ v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (23)$$

где k – константа скорости реакции; C_A , C_B – молярные концентрации исходных веществ.

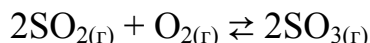
Константа скорости химической реакции k зависит только от природы реагирующих веществ и температуры. Физический смысл её заключается в том, что она равна скорости реакции $v = k$, при концентрации каждого из реагирующих веществ равных единице 1 моль/л.

Запишем выражение ЗДМ для гомогенной и гетерогенной реакций:



Концентрация твердого вещества C принимается за единицу.

Пример 22. Во сколько раз изменится скорость реакции



при уменьшении объема газовой смеси в три раза.

Решение

1. Запишем выражение закона действующих масс для начального состояния системы: $v_0 = k_0 [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$.

2. Обозначим концентрации реагирующих веществ:

$$[\text{SO}_2] = a, [\text{O}_2] = b. \text{ Тогда } v_0 = k_0 [a]^2 \cdot [b].$$

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза, тогда

$$v_1 = k_1 [3\text{SO}_2]^2 \cdot [3\text{O}_2] \text{ или } v_1 = 9[\text{SO}_2]^2 \cdot 3[\text{O}_2].$$

$$\text{Найдем соотношение скоростей: } \frac{v_1}{v_0} = \frac{9[\text{SO}_2]^2 \cdot 3[\text{O}_2]}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = 27.$$

Следовательно, скорость реакции увеличилась в 27 раз.

Влияние температуры на скорость реакции отражает правило *Вант-Гоффа*: при повышении температуры на каждые 10° скорость реакции увеличивается в 2–4 раза:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (24)$$

где v_{t_2} и v_{t_1} – скорость реакции, соответственно, при температурах t_1 и t_2 ; γ – температурный коэффициент, равный 2–4.

Пример 23. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30 до 70°C , если температурный коэффициент равен 2.

Решение

1. Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа по формуле (24):

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot 2^{\frac{70-30}{10}} = v_{t_1} \cdot 2^4 = 16 \cdot v_{t_1}.$$

Следовательно, скорость реакции v_{t_2} при 70°C больше скорости реакции v_{t_1} при 30°C в 16 раз.

Более точная зависимость отражена в уравнении Аррениуса, по которому в курсе физической химии изучается кинетика химических реакций и устанавливается механизм их протекания.

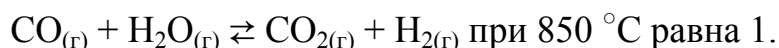
Химическое равновесие – это состояние системы, когда скорость прямой и обратной реакций равны между собой, характеризуется константой равновесия. Для реакции $aA + bB \rightleftharpoons dD + cC$ константа равновесия имеет вид

$$K = \frac{[D]^d \cdot [C]^c}{[A]^a \cdot [B]^b}, \quad (25)$$

где K – константа равновесия реакции; $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – равновесные концентрации (моль/л).

Константа равновесия показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции, если концентрации исходных веществ и продуктов реакции равны единице.

Пример 24. Константа равновесия гомогенной системы:



Вычислите концентрации всех веществ при равновесии, если исходные концентрации $C(\text{CO})_{\text{исх}} = 3$ моль/л, $C(\text{H}_2\text{O})_{\text{исх}} = 2$ моль/л.

Решение

Для расчета равновесных концентраций необходимо записать выражение константы равновесия:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Предположим, что к моменту равновесия концентрация $[\text{CO}_2]$ равна x моль/л. Согласно уравнению системы число молей образовавшегося водорода при этом будет также x моль/л. По столько же молей (x моль/л) CO и H_2O расходуется для образования x молей CO_2 и H_2 . Следовательно, равновесные концентрации всех четырех веществ (моль/л):

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = x, \quad [\text{CO}] = (3 - x), \quad [\text{H}_2\text{O}] = (2 - x).$$

Зная константу равновесия, находим значение x , а затем исходные концентрации всех веществ:

$$1 = \frac{x^2}{(3-x)(2-x)}, \quad x^2 = 6 - 2x - 3x + x^2, \quad 5x = 6, \quad x = 1,2 \text{ моль/л.}$$

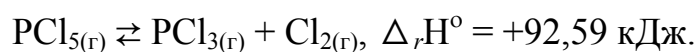
Таким образом, равновесные концентрации $[\text{CO}_2] = 1,2$ моль/л; $[\text{H}_2] = 1,2$ моль/л; $[\text{CO}] = 3 - 1,2 = 1,8$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}] = 2 - 1,2 = 0,8$ моль/л.

Смещением или сдвигом химического равновесия называют изменение равновесных концентраций реагирующих веществ в результате изменения одного из условий реакции (концентрации, температуры, давления).

Направление, в котором сместилось равновесие, определяется по *принципу Ле-Шателье*: *если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое-либо воздействие (изменяется C , t , p), то равновесие сместится в сторону того процесса, который ослабляет произведенное воздействие*. Из принципа Ле-Шателье следует:

- при увеличении концентрации исходных веществ равновесие реакции смещается вправо, при уменьшении – влево;
- при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении температуры – в сторону экзотермической реакции;
- при повышении давления равновесие газофазной реакции смещается в реакции, идущей с уменьшением числа молекул газов, при понижении давления – в сторону реакции, идущей с увеличением числа молекул газов.

Пример 25. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению



Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции – разложения PCl_5 .

Решение

1. Необходимо применить принцип Ле-Шателье:

а) так как реакция разложения PCl_5 эндотермическая ($\Delta_r H^\circ > 0$), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру;

б) так как в данной системе разложение PCl_5 ведет к увеличению объема (из одной молекулы газа образуются две газообразные молекулы), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление;

в) смещения равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации PCl_5 , так и уменьшением концентрации PCl_3 или Cl_2 .

1.6. Химические процессы в водных растворах

1.6.1. Общая характеристика растворов

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

1. *Процентная концентрация* ($C_{\%}$) показывает, сколько граммов растворенного вещества находится в 100 г раствора:

$$C_{\%} = \frac{m_{\text{раств. вещества}}}{m_{\text{р-р}}} \cdot 100 \% , \quad C_{\%} = \frac{m}{V \cdot \rho} \cdot 100 \% , \quad (26)$$

где m – масса растворенного вещества, г; V – объем раствора, мл (см^3); ρ – плотность раствора, г/мл (г/см^3).

Масса раствора связана с его плотностью и объемом:

$$m_{\text{р-ра}} = \rho \cdot V. \quad (27)$$

2. *Молярная концентрация* (C_M) показывает число молей растворенного вещества в 1 л раствора, единица измерения – моль/л:

$$C_M(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V}, \quad (28)$$

где m – масса растворенного вещества X , г; $M(X)$ – молярная масса вещества X , г/моль; V – объем раствора, л.

На практике часто пользуются сокращенной формой записи единицы измерения молярной концентрация $M \cong \text{моль/л}$. Так, 2М HCl означает, что в каждом литре такого раствора содержится 2 моль HCl, т. е. $C_{\text{HCl}} = 2 \text{ моль/л}$, что соответствует $36,5 \cdot 2 = 73,0 \text{ г HCl}$.

Пример 26. Рассчитайте массу гидроксида натрия, необходимую для приготовления 500 мл 2М раствора.

Решение

1. Для расчета воспользуемся формулой (3):

$$m_{(\text{NaOH})} = C_{\text{NaOH}} \cdot M_{(\text{NaOH})} \cdot V = 2 \text{ моль/л} \cdot 40 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л} = 40 \text{ г}.$$

Ответ: для приготовления 0,5 л 2М раствора NaOH нужно 40 г NaOH.

3. *Молярная концентрация эквивалента (нормальность).* В специальной литературе можно встретить различные обозначения молярной концентрации эквивалента – $C_{\text{экв}}$, N , $C(f_{\text{экв}}, X)$, $C(1/z(X))$. Единица измерения – моль/л. Молярная концентрация эквивалента показывает число эквивалентов растворенного вещества в одном литре раствора:

$$C(f_{\text{экв}}, X) = \frac{m(X)}{M_{\text{экв}}(X) \cdot V}, \quad (29)$$

где $m(X)$ – масса растворенного вещества X , г; $M_{\text{экв}}(X)$ – молярная масса эквивалента растворенного вещества X , г/моль; V – объем раствора, л.

В металлургической практике встречается устаревшее название молярной концентрации эквивалента – *нормальность* раствора и сокращенное обозначение единицы её измерения – н. (моль/л). Например, 1 н. H_2SO_4 означает: в каждом литре данного раствора содержится 1 молярная масса эквивалента серной кислоты, что соответствует $\frac{1}{2} \cdot 98 \text{ г/моль} = 49 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4$, т. е. $M_{1/2(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 49 \text{ г/моль}$.

Пример 27. Рассчитайте массу фторида калия, необходимую для приготовления 1н. раствора объемом 500 мл.

Решение

1. Для расчетов воспользуемся формулой (4)

$$C_{\text{экв}}(KF) = \frac{m_{(KF)}}{M_{\text{экв}}(KF) \cdot V}, \quad \Rightarrow \quad m_{(KF)} = C_{\text{экв}}(KF) \cdot M_{\text{экв}}(KF) \cdot V.$$

2. Поскольку эквивалентное число для KF равно 1, следовательно,

$$f_{\text{экв}} = 1 \text{ и } M_{\text{экв}}(KF) = M(KF) = 58 \text{ г/моль}.$$

Тогда с учетом перевода объема раствора из мл в л получим

$$m_{(KF)} = 1 \text{ моль/л} \cdot 58 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л} = 29 \text{ г}.$$

Ответ: для приготовления 500 мл 1 н. раствора KF необходимо 29 г KF .

По *закону эквивалентов* массы реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентам. Отсюда следует, что объемы растворов реаги-

рующих веществ обратно пропорциональны их нормальным концентрациям:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{н(2)}}{C_{н(1)}}, \quad \text{тогда} \quad V_1 C_{н(1)} = V_2 C_{н(2)}. \quad (30)$$

Пример 28. На нейтрализацию 50 см³ раствора кислоты израсходовано 25 см³ 0,5 н. раствора щелочи. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента кислоты.

Решение

По закону эквивалентов уравнение (5) имеет следующий вид:

$$50 C_{н(1)} = 25 \cdot 0,5, \text{ откуда } C_{н(1)} = 25 \cdot 0,5 / 50 = 0,25 \text{ н.}$$

Ответ: 0,25 н. раствор кислоты.

Пример 29. Какой объем 96 % -ной серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ потребуется для приготовления 3 л 0,4 н. раствора.

Решение

1. Так как молярная эквивалентная масса серной кислоты H₂SO₄ равна 49,04 г/моль, то для приготовления 3 л 0,4 н. раствора требуется 49,04 г/моль · 0,4 моль/л · 3 л = 58,8 г H₂SO₄.

2. Масса 1 см³ 96 %-ной кислоты 1,84 г. В этом растворе содержится 1,84 · 96/100 = 1,766 г H₂SO₄. Следовательно, для приготовления 3 л 0,4 н. раствора надо взять 58,8 : 1,766 = 33,32 см³ этой кислоты.

Ответ: 33,32 мл 96 %-ной серной кислоты.

1.6.2. Растворы электролитов

Для объяснения поведения водных растворов электролитов будем исходить из теории электролитической диссоциации, предложенной шведским ученым А. Аррениусом в 1887 г.: *электролиты* – это вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток. Распад молекул вещества на ионы называется *электролитической диссоциацией*. По способности к диссоциации (в зависимости от степени диссоциации) электролиты делят на слабые и сильные (табл. 3).

Кислоты – это электролиты, диссоциирующие в растворах с образованием катионов водорода: $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$.

В растворах кислот лакмус становится красным, метиловый оранжевый – розовым, фенолфталеин остается бесцветным.

Основания – электролиты, диссоциирующие в растворах с образованием гидроксид-ионов. Например, диссоциация едкого натра NaOH выразится уравнением электролитической диссоциации:

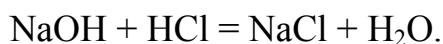


Классификация электролитов

Сильные электролиты, $\alpha \approx 100\%$	Слабые электролиты ($\alpha < 1$)
Кислоты – H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HMnO_4 , HClO_4 , H_2CrO_4 Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов – LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2 , Sr(OH)_2 Почти все растворимые в воде соли	Кислоты – H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2S , HCN , H_3PO_4 , HNO_2 , H_2SiO_3 , HCN , HF Органические кислоты CH_3COOH Гидроксиды Al(OH)_3 , Zn(OH)_2 , Cu(OH)_2 , Fe(OH)_2 , а также NH_4OH и H_2O Некоторые соли

Водные растворы сильно растворимых оснований называют *щелочами*. В металлургической практике чаще используют едкий натр – NaOH . Индикаторы в щелочных растворах меняют окраску: фиолетовый лакмус приобретает синий цвет, бесцветный фенолфталеин становится малиновым, метиловый оранжевый – желтым.

Основания реагируют с кислотами, образуя соль и воду:

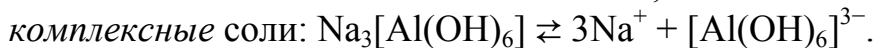
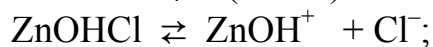
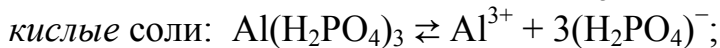
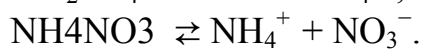


Такая реакция называется реакцией *нейтрализации*.

Амфотерные электролиты – Be(OH)_2 , Al(OH)_3 , Zn(OH)_2 , Cr(OH)_3 – диссоциируют по типу кислоты и по типу основания:

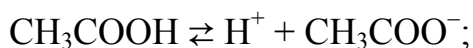


Соли при диссоциации образуют катионы и анионы кислотных остатков. Запишем уравнения диссоциации для основных типов солей:



Катионы $(\text{AlOH})^{2+}$, $(\text{ZnOH})^+$ и анионы H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , $[\text{Al(OH)}_6]^{3-}$ в дальнейшем диссоциации подвергаются в незначительной степени.

Диссоциация слабых электролитов характеризуется константой диссоциации, которая представляет собой константу равновесия:



$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Связь между константой диссоциации K , степенью диссоциации α и концентрацией слабых электролитов C_M , описывается законом разведения Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_M}},$$

согласно которому *разбавление раствора увеличивает степень диссоциации электролита*.

Пример 30. Определите концентрацию ионов H^+ в 1 М растворе CH_3COOH , если константа диссоциации $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Решение

1. Запишем уравнение диссоциации: $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$.
2. Вычислим степень диссоциации по закону разведения

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,85 \cdot 10^{-5}}{1}} = 4,2 \cdot 10^{-3}.$$

3. Определим концентрацию

$$[H^+] = n \cdot C_M \cdot \alpha = 1 \cdot 1 \cdot 4,2 \cdot 10^{-3} = 0,0042 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $[H^+] = 0,0042 \text{ моль/л.}$

Реакции в растворах электролитов протекают практически необратимо, если продуктом реакции является осадок, газ и слабые электролиты, которые в ионных уравнениях записываются в виде молекул (табл. 4).

Таблица 4

Типичные варианты обменных реакций в растворах электролитов

Образуется осадок	
Молекулярное уравнение	$3AgNO_3 + FeCl_3 = Fe(NO_3)_3 + 3AgCl \downarrow$
Полное ионное уравнение	$3Ag^+ + 3NO_3^- + Fe^{3+} + 3Cl^- = Fe^{3+} + 3NO_3^- + 3AgCl \downarrow$
Сокращенное ионное уравнение	$Ag^+ + Cl^- = AgCl \downarrow$
Образуется газообразное вещество	
Молекулярное уравнение	$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + CO_2 \uparrow$
Полное ионное уравнение	$2Na^+ + CO_3^{2-} + 2H^+ + SO_4^{2-} = 2Na^+ + SO_4^{2-} + H_2O + CO_2 \uparrow$
Сокращенное ионное уравнение	$CO_3^{2-} + 2H^+ = H_2O + CO_2 \uparrow$
Образуется слабый электролит	
Молекулярное уравнение	$KOH + HCl = KCl + H_2O$
Полное ионное уравнение	$K^+ + OH^- + H^+ + Cl^- = K^+ + Cl^- + H_2O$
Сокращенное ионное уравнение	$OH^- + H^+ = H_2O$

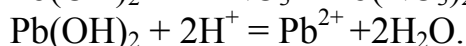
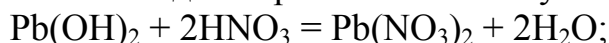
К ионнообменным реакциям относят реакции взаимодействия кислоты и основания, реакции, в которых проявляются основные, кислотные и амфотерные свойства оксидов или гидроксидов.

Пример 31. Докажите *амфотерный* характер гидроксида свинца (II).

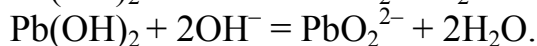
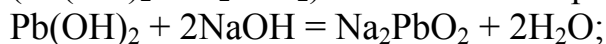
Решение

Амфотерный характер гидроксид проявляет при растворении в кислоте (основные свойства) и в щелочи (кислотные свойства), образуя соли:

а) при растворении в кислоте $\text{Pb}(\text{OH})_2$ поставляется в раствор гидроксид-ионы OH^- для образования молекул воды:



б) при растворении в щелочи $\text{Pb}(\text{OH})_2$ проявляет кислотные свойства ($\text{Pb}(\text{OH})_2 = \text{H}_2\text{PbO}_2$) и поставляется в раствор катионы H^+ :



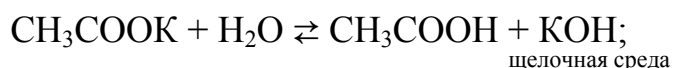
При растворении соли в воде могут протекать *ионнообменные реакции* между молекулами воды и соли, которые приводят к образованию слабого электролита и изменению pH среды, т. е. *гидролизу* солей.

Пример 32. Напишите молекулярное и ионное уравнения гидролиза солей, CH_3COOK , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, определите реакцию среды раствора.

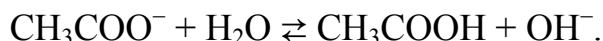
Решение

1. CH_3COOK – соль, содержит анион слабой кислоты (CH_3COOH) и катион сильного основания (KOH), поэтому в растворе проходит гидролиз по *аниону*.

Молекулярное уравнение гидролиза соли:

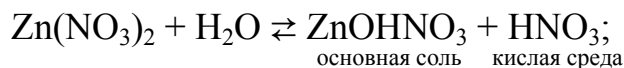


ионное уравнение гидролиза соли:

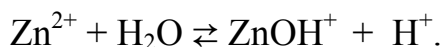


В растворе накапливаются гидроксид-ионы, среда раствора щелочная ($\text{pH} > 7$).

2. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ – соль содержит анион сильной кислоты (HNO_3) и катион слабого многокислотного основания ($\text{Zn}(\text{OH})_2$), поэтому в растворе проходит гидролиз по *катиону*. Молекулярное уравнение гидролиза соли:



ионное уравнение гидролиза соли:



В растворе накапливаются ионы водорода, среда раствора кислая ($\text{pH} < 7$).

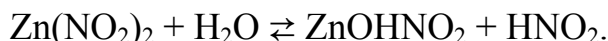
Гидролиз солей, образованных многоосновными кислотами или многокислотными основаниями, протекает ступенчато, причем преимущественно по первой ступени с образованием кислых или основных солей. Например, гидролиз соли $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2$ будет протекать по катиону и аниону:

по катиону: $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$;

по аниону: $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$,

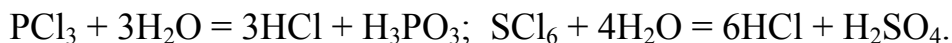
образуя ионы H^+ и OH^- , среда близка к нейтральной, $\text{pH} \approx 7$.

Молекулярное уравнение гидролиза:

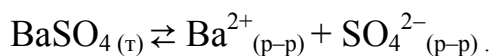


Гидролиз солей – эндотермический процесс. С принципом Ле-Шателье гидролиз соли усиливается при нагревании и введении дополнительного количества противоионов (H^+ или OH^-) в равновесную систему.

Соединения неметаллов (PCl_3 , PCl_5 , SCl_6) гидролизуются с образованием соответствующих кислородных кислот неметаллов:



В насыщенном растворе между веществом твердой фазы (осадка) и раствором устанавливается состояние *динамического равновесия*, которое отражают уравнением. Например, для насыщенного раствора BaSO_4 :



К данной равновесной системе применим закон действия масс, из которого сформулировано *правило произведения растворимости (ПР)*: *произведение концентраций ионов труднорастворимого электролита в его насыщенном растворе есть величина постоянная при данной температуре*. Для сульфата бария BaSO_4 произведение растворимости будет иметь вид: $\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$.

Чем меньше произведение растворимости вещества, тем меньше его растворимость.

Пример 33. Вычислите произведение растворимости хромата серебра, если его растворимость при 25°C равна $6,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Решение

1. Уравнение диссоциации хромата серебра: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$

1 моль	2 моль	1 моль
x	$2x$	x

Из уравнения диссоциации следует, что при диссоциации 1 моль Ag_2CrO_4 образуется 2 моль Ag^+ и 1 моль CrO_4^{2-} . Если обозначим растворимость x , получим $[\text{Ag}^+] = 2x$, а $[\text{CrO}_4^{2-}] = x$.

2. Запишем выражение произведения растворимости этой соли:

$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}], \text{ или } \text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = (2x)^2 \cdot x = 4x^3.$$

Подставляя эти значения в выражение произведения растворимости, получим $PP(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = (2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-5} = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

Ответ: $PP(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

По величине PP соединений можно прогнозировать выпадение осадка из раствора заданной концентрации. Для выпадения малорастворимого электролита (осадка – A_mB_n) необходимо, чтобы произведение концентраций ионов в конечном растворе превышало величину произведения растворимости $[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n > PP(A_mB_n)$.

Вода – слабый электролит, для которого произведение концентрации ионов H^+ на концентрацию ионов OH^- – есть ионное произведение воды, равное 10^{-14} . При этом $pH + pOH = 14$, в котором $pH = -\lg[H^+]$ – водородный показатель, а $pOH = -\lg[OH^-]$ – гидроксильный показатель.

Пример 34. Определите pH и pOH насыщенного раствора $Mg(OH)_2$, если $PP(Mg(OH)_2) = 3 \cdot 10^{-11}$.

Решение

1. В системе осадок-раствор устанавливается равновесие:



2. Обозначим концентрацию ионов OH^- через x . Тогда концентрация ионов $[Mg^{2+}] = x, [OH^-] = 2x$. Запишем выражение $PP = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$ или

$$PP = x \cdot (2x)^2 = 4x^3. \text{ Откуда } x = \sqrt[3]{\frac{PP_{Mg(OH)_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 10^{-11}}{4}} = 0,85 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Вычислим концентрацию ионов и их показатели:

$$[OH^-] = 0,85 \cdot 10^{-4} \approx 10^{-4} \text{ моль/л; } pOH = 4;$$

$$[H^+] = 10^{-14}/10^{-4} = 10^{-10} \text{ моль/л, } pH = 10.$$

Ответ: $pH=10, pOH=4$.

1.6.3. Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительными реакциями называются реакции, при протекании которых происходит переход электронов от молекулы, атома или иона к другой реагирующей частице. Согласно электронной теории *восстановителями* бывают вещества, атомы, молекулы или ионы которых *отдают* электроны, *окислителями* – вещества, атомы, молекулы или ионы которых принимают электроны. Процесс отдачи электронов называется *окислением*, а присоединения – *восстановлением*.

Заряд атома элемента в соединении, вычисленный исходя из предположения, что вещество состоит из ионов, называется *степенью окисления*. Степень окисления атома данного элемента в молекуле или ионе определяется с учетом того, что *сумма степеней окисления атомов в молекуле равна нулю, а в ионе – заряду иона*.

Пример 35. Определите степень окисления серы в молекуле сульфата натрия и сульфат-ионе.

Решение

1. Степень окисления атома натрия равна +I, кислорода –II, серы – X. $\text{Na}_2^{+I}\text{S}^{+X}\text{O}_3^{-II}$. Отметим, что степень окисления принято отмечать *римскими* цифрами, тем самым подчеркивается её условный характер, в отличие от реальной величины заряда ионов, для обозначения которой используют *арабские* цифры, например, Ba^{2+} , Al^{3+} .

Алгебраическая сумма значений степени окисления всех образующих её атомов в молекуле Na_2SO_3 равна нулю: $2(+I) + X + 3(-II) = 0$, откуда степень окисления серы равна +IV.

2. Аналогично вычислим степень окисления серы в сульфат-анионе: $(\text{S}^{+X}\text{O}_4^{-II})^{2-}$, но алгебраическая сумма значений степени окисления всех образующих атомов в многоатомном ионе равна заряду этого иона –2:

$$X + 4 \cdot (-II) = -2, \text{ откуда } X = +VI.$$

Степень окисления атома элемента может не совпадать с его валентностью. Так, например, в молекуле пероксида водорода H_2O_2 кислород двухвалентен, а его степень окисления – I.

В металлургии в качестве восстановителей используются водород, углерод, металлы (Mg, Al, Na, Ca и др.); в качестве окислителей – перманганат калия KMnO_4 , пероксид водорода H_2O_2 , оксиды MnO_2 , PbO_2 , CuO .

При определении коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций используются два метода: *метод электронного баланса* и *метод ионно-электронного баланса* (полуреакций).

Пример 36. Определите, какие окислительно-восстановительные свойства могут проявлять соединения NH_3 , HNO_2 , HNO_3 , Mn, MnO_2 и KMnO_4 в окислительно-восстановительных реакциях.

Решение

Необходимо рассчитать степень окисления элемента в соединениях:

Степень окисления	низшая	промежуточная	высшая
азота	NH_3	HNO_2	HNO_3
	–3	+3	+5
марганца	Mn	MnO_2	KMnO_4
	0	+ 4	+7

Вещества, атомы которых находятся в низшей степени окисления – Mn, NH_3 – только восстановители; в высшей степени окисления – HNO_3 , KMnO_4 – только окислители; в промежуточной степени окисления – HNO_2 , MnO_2 – могут выступать как в роли окислителя, так и восстановителя.

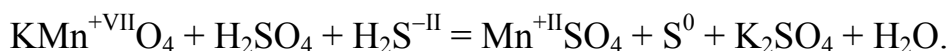
Пример 37. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции:



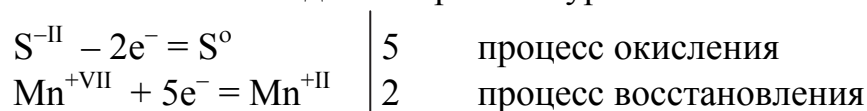
Решение

Метод электронного баланса

1. Определим степень окисления тех атомов, которые изменяют её в процессе реакции:



Восстановитель $\text{S}^{-\text{II}}$, окислитель $\text{Mn}^{+\text{VII}}$. Степень окисления марганца уменьшается от +VII до +II, а серы увеличивается от –II до 0. Это изменение степени записываем в виде электронных уравнений:



2. С учетом равенства числа электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем, количество молекул восстановителя H_2S должно быть равно 5, а окислителя $\text{KMnO}_4 - 2$, продуктов восстановления $\text{MnSO}_4 - 2$ и продуктов окисления $\text{S}^0 - 5$:



3. Подбирают коэффициенты перед H_2SO_4 и H_2O , проверяют правильность составленного уравнения путем подсчета числа атомов всех элементов в левой и правой частях уравнения. В последнюю очередь проверяют число атомов кислорода (по 20 атомов):



Ионно-электронный метод

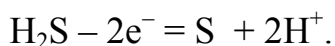
1. Напишем уравнения полуреакций. Учитывая, что H_2S – слабый электролит, S – твердое вещество, а KMnO_4 и MnSO_4 – сильные электролиты, следовательно, последние в растворе находятся в форме ионов.



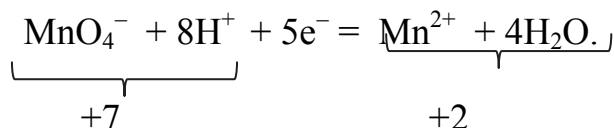
2. Эти две схемы уравниваем по элементам, принимая во внимание, что реакция протекает в кислой среде, тогда для уравнивания атомов кислорода необходимо использовать соотношение $2\text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}$:



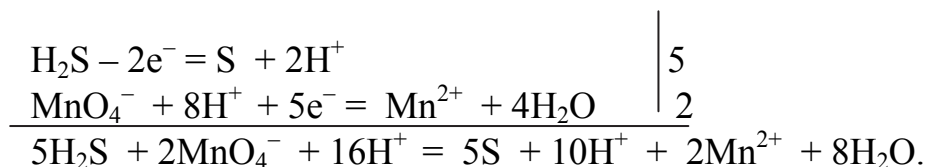
3. Уравняем электрические заряды левой и правой частей схем процессов окисления и восстановления. Для процесса окисления суммарный заряд частиц в правой части уравнения равен +2, в левой – 0, следовательно, от левой части схемы надо отнять 2 электрона:



Аналогично уравниваем электрические заряды левой и правой частей уравнения процесса восстановления:

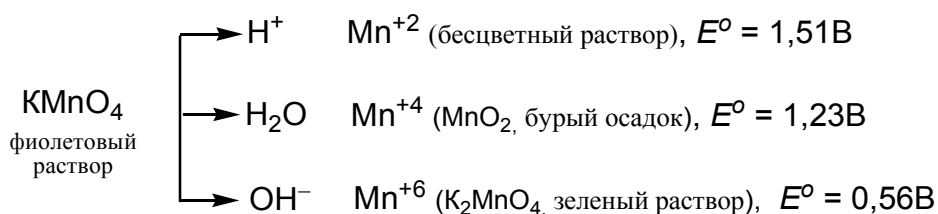


4. Находим соответствующие коэффициенты для уравнений процессов исходя из баланса числа отданных и принятых электронов:



5. Сократим частично в левой и правой частях уравнения ионы H^+ , получим: $5\text{H}_2\text{S} + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 5\text{S} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$.

Характер протекания реакции между одними и теми же веществами может изменяться в зависимости от *среды*, которая влияет на изменение степени окисления атомов в продуктах реакции. Например, перманганат-ион в кислой среде восстанавливается до катиона Mn^{2+} , в нейтральной – до MnO_2 , а в щелочной – до аниона MnO_4^{2-} :



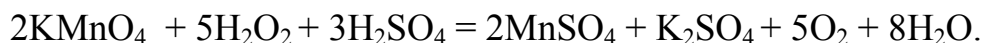
Для оценки возможности самопроизвольного протекания ОВР рассчитывают электродвижущую силу ЭДС, которая равна разности окислительно-восстановительных потенциалов окислителя и восстановителя:

$$\text{ЭДС} = E^\circ_{\text{окислителя}} - E^\circ_{\text{восстановителя}} \quad (31)$$

Реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении, если значения ЭДС **больше нуля**, согласно уравнению Гиббса:

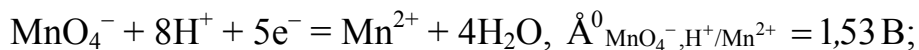
$$\Delta_r G^\circ_{298} = -nFE^\circ.$$

Пример 38. Обоснуйте возможность самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении при стандартных условиях:



Решение

1. Выпишем значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций из справочной литературы:



2. Рассчитаем ЭДС реакции и энергию Гиббса:

$$\overset{\circ}{A} = \overset{\circ}{A}_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} - \overset{\circ}{A}_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2, 2\text{H}^+} = 1,531 - 0,694 = 0,837 \text{ В};$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ = -1096500 \cdot 0,837 = -807705 \text{ Дж} = -808 \text{ кДж}.$$

Ответ: реакция будет протекать, так как ЭДС > 0, а $\Delta_r G_{298}^\circ < 0$.

1.6.4. Электрохимические процессы

Электрохимическими называют гетерогенные процессы, в которых происходит перенос вещества и заряда через границу электрод-раствор, сопровождающийся преобразованием химической энергии в электрическую и наоборот. Электрохимические процессы протекают на разных электродах: на аноде – процесс окисления, на катоде – процесс восстановления.

Основной характеристикой электрохимического процесса является *стандартный электродный потенциал*, который возникает на металлическом электроде – металлической пластинке, погруженной в раствор собственного иона с концентрацией (или активностью), равной 1 моль/л. Измеряются стандартные электродные потенциалы окислительно-восстановительных пар по сравнению со стандартным водородным электродом, потенциал которого условно принимается равным нулю ($E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ при 25 °С), и сводятся в таблицу (табл. 5).

Таблица 5

Стандартные электродные потенциалы (E°) металлов при 25 °С

Электрод	E° , В	Электрод	E° , В	Электрод	E° , В
K^+/K	-2,924	V^{2+}/V	-1,18	Sb^{3+}/Sb	+0,200
Cs^+/Cs	-2,923	Cr^{3+}/Cr	-0,913	Bi^{3+}/Bi	+0,215
Ba^{2+}/Ba	-2,900	Zn^{2+}/Zn	-0,763	Cu^{2+}/Cu	+0,340
Ca^{2+}/Ca	-2,870	Cr^{3+}/Cr	-0,74	Cu^+/Cu	+0,520
Na^+/Na	-2,714	Fe^{2+}/Fe	-0,44	$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$	+0,79
Mg^{2+}/Mg	-2,370	Ni^{2+}/Ni	-0,250	Ag^+/Ag	+0,80
Al^{3+}/Al	-1,700	Sn^{2+}/Sn	-0,136	Hg^{2+}/Hg	+0,85
Ti^{2+}/Ti	-1,603	Pb^{2+}/Pb	-0,127	Pt^{2+}/Pt	+1,19
Zr^{4+}/Zr	-1,580	Fe^{3+}/Fe	-0,037	Au^{3+}/Au	+1,50
Mn^{2+}/Mn	-1,18	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	-0,000	Au^+/Au	+1,70

Электродный потенциал металла $E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}$ зависит от концентрации его ионов в растворе. Эта зависимость выражается *уравнением Нернста*:

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} [M^{n+}], \quad (32)$$

где $E_{M^{n+}/M}^0$ – стандартный электродный потенциал; n – число электронов, принимающих участие в процессе; $[M^{n+}]$ – концентрация гидратированных ионов металла в растворе, моль/л.

Например, уравнение Нернста для процесса окисления марганца (II) $Mn^{2+} + 4H_2O - 5e^- = MnO_4^- + 8H^+$ примет следующий вид:

$$E_{Mn^{2+}, H_2O/MnO_4^-} = E_{Mn^{2+}, H_2O/MnO_4^-}^0 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}.$$

Пример 39. Стандартный электродный потенциал никеля больше, чем кобальта. Изменится ли это соотношение, если измерить потенциал никеля в 0,001 моль/л растворе, а кобальта в 1 М растворе.

Решение

Рассчитаем электродные потенциалы никеля при заданной концентрации по уравнению Нернста, а $E_{Co^{2+}/Co}^0 = -0,277$ В:

$$E_{Ni^{2+}/Ni} = -0,250 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 10^{-3} = -0,339 \text{ В}.$$

Ответ: потенциал кобальта стал больше потенциала никеля.

Располагая металлы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов E^0 , получают электрохимический *ряд напряжений* металлов или, точнее, ряд стандартных электродных потенциалов, характеризующий химические свойства металлов:

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb,
H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Чем меньше значение E^0 , тем больше восстановительная способность металла в виде простого вещества и меньше окислительная способность его ионов и наоборот.

Гальванический элемент – это устройство, в котором энергия химической окислительно-восстановительной реакции преобразуется в электрическую за счет пространственного разделения процессов окисления и восстановления.

Элемент состоит из двух металлических электродов, соединенных электролитическим мостиком – трубкой, заполненной концентрированным раствором хлорида натрия, выполняющей роль ионного проводника между двумя сосудах электродов (рис. 10). Электроды соединены металлическим проводником, с помощью которого образуется внешняя цепь. *Потенциал металла у анода (отрицательного электрода) всегда отрицательнее,*

чем у *катода* (положительного электрода). Например, в медно-цинковом элементе цинковый электрод является анодом, а медный электрод – катодом, так как $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76$ В меньше $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34$ В. При соединении этих металлов в электрохимическую цепь поток электронов перемещается от анода (–) к катоду (+), что отражают электрохимической схемой:

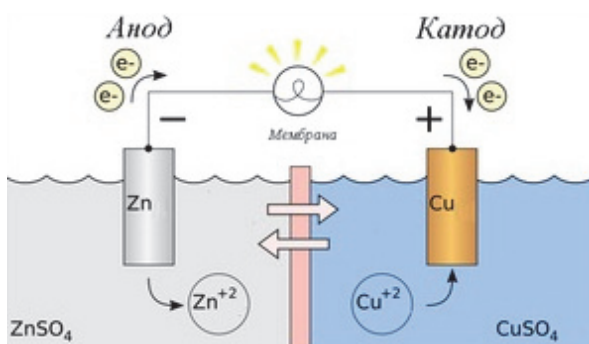
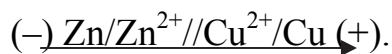
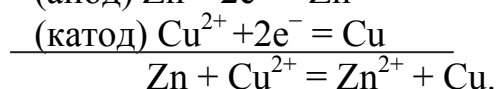
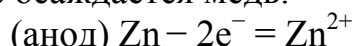


Рис. 10. Схема гальванического медно-цинкового элемента (Даниэля-Якоби)

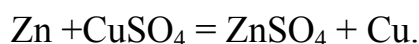


e^-

В результате цинковый электрод растворяется, а на медном электроде осаждается медь:



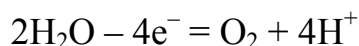
В результате работы гальванического элемента протекает окислительно-восстановительная (токоопределяющая) реакция



Рассчитаем ЭДС медно-цинкового гальванического элемента:

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{катода}} - E^0_{\text{анода}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}.$$

Электролизом называют совокупность окислительно-восстановительных реакций, протекающих на электродах, погруженных в раствор или расплав электролита под действием постоянного электрического тока. При электролизе анод заряжен положительно, катод отрицательно. В зависимости от активности материала аноды подразделяют на растворимые (активные) или нерастворимые (инертные – платина, графит) аноды. В металлургической практике электролиз с нерастворимым анодом используют для *электролитического выделения металла из раствора*, а электролиз с растворимым (активным) анодом – *электролитического рафинирования* металла. При электролизе растворов с инертными электродами молекулы воды могут окисляться на аноде:



и восстанавливаться на катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

В общем на *катоде* протекают процессы восстановления катионов с *наибольшим* значением электродного потенциала:

Li ⁺ Rb ⁺ K ⁺ Ba ²⁺ Ca ²⁺ Na ⁺ Mg ²⁺	Al ³⁺ Ti ²⁺ Mn ²⁺ Zn ²⁺ Cr ³⁺ Fe ²⁺ Cd ²⁺ Co ²⁺ Ni ²⁺	Sn ²⁺ Pb ²⁺ Fe ³⁺ H ⁺ Bi ³⁺ Cu ²⁺ Ag ⁺ Hg ²⁺ Pt ²⁺ Au ³⁺ Au ⁺	,
Восстанавливаются молекулы воды $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ или $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	Совместное восстановление: $\text{M}^{n+} + \text{ne}^- = \text{M}^0$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	Восстанавливается ме- талл $\text{M}^{n+} + \text{ne}^- = \text{M}^0$	

а на *инертном* аноде – процессы окисления анионов с наименьшим значением окислительно-восстановительного потенциала:

В водных растворах	
окисляются анионы: $\text{R-COO}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{S}^{2-}$	не окисляются анионы: $\text{F}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{CO}_3^{2-} < \text{PO}_4^{3-}$
$2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2$ $2\text{R-COO}^- - 2\text{e}^- = 2\text{CO}_2\uparrow + \text{R-R}$	окисляются молекулы воды: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ или $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

При электролизе *активный* анод, например, медь, никель, окисляется ($\text{M}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{M}^{2+}$), и катионы металла переходят в раствор и восстанавливаются на катоде: $\text{M}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{M}^0$.

Количественные расчеты при электролизе расплавов и растворов основываются на законе Фарадея:

$$m = \frac{M_{\text{ЭКВ}} \cdot I \cdot \tau}{96\,500} = \frac{M_{\text{ЭКВ}} \cdot Q}{96\,500}. \quad (33)$$

где m – масса вещества, г; $M_{\text{ЭКВ}}$ – молярная масса эквивалентов вещества, г/моль; I – сила тока, А; τ – время, с; Q – количество электричества, прошедшее через раствор, Кл (А·с); 96 500 – постоянная Фарадея, кулоны (26,8 А·ч).

Массы выделившихся веществ на электродах пропорциональны их молярным массам эквивалентов веществ:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{ЭКВ}}(1)}{M_{\text{ЭКВ}}(2)}.$$

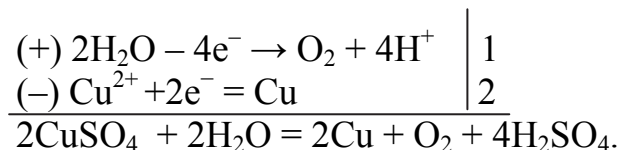
Электролитическим способом в металлургической практике достигается чистота металлов (меди, никеля, цинка) до 99,99 %.

Пример 40. Определите массу меди, которая выделится на катоде при электролизе раствора CuSO_4 в течение 1 ч при силе тока равном 4 А.

Решение

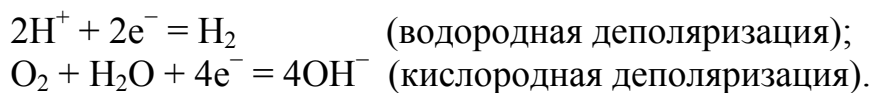
1. Эквивалентная масса Cu в CuSO_4 составит $63,54 : 2 = 31,77$ г/моль. Подставив в формулу (2) закона Фарадея значения $M_{\text{ЭКВ}}(\text{Cu}) = 31,77$; $I = 4$ А; $t = 60 \text{ ч} \cdot 60 \text{ с} = 3\,600 \text{ с}$, получим $m_{\text{Cu}} = 31,77 \cdot 4 \cdot 3\,600 / 96\,500 = 4,89$ г.

Составим уравнения электродных процессов:



Ответ: на катоде выделится медь массой 4,89 г.

При *электрохимической коррозии* на поверхности металлов и сплавов протекают одновременно два процесса: анодный – процесс окисления металла $\text{M} - n\text{e}^- = \text{M}^{n+}$ и катодный – процесс восстановления ионов водорода в кислой среде и молекул кислорода, растворенного в нейтральной среде:

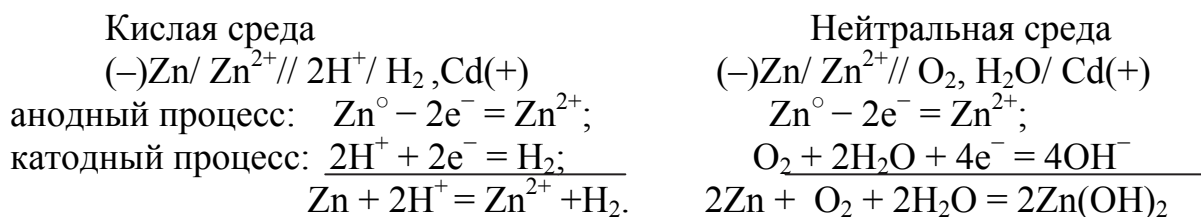


Предпринимают различные меры для ослабления коррозии: металлические и неметаллические покрытия; антикоррозионное жаростойкое легирование (введение хрома, ингибиторов); электрохимическая защита; протекторная и катодная защиты.

Пример 41. Опишите процесс коррозии цинка в контакте с кадмием в нейтральном и кислом растворе и определите состав продуктов коррозии.

Решение

1) Цинк – анод, так как его потенциал (–0,763 В) меньше потенциала кадмия (–0,403 В), тогда кадмий – катод.



Таким образом, продуктом коррозии в нейтральной среде будет нерастворимый гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, а в кислой среде – соль цинка.

Вопросы и задания

1. Вычислите молярную массу эквивалента алюминия, если 0,5 г его вытесняют из раствора кислоты 0,056 г водорода.

2. При сжигании 1,635 г цинка образуется 2,035 г оксида. Вычислите молярную массу эквивалента цинка.

3. При восстановлении 1,51 г оксида олова водородом образуется 0,36 г воды. Вычислите молярную массу эквивалента олова.

4. Вычислите молярную массу эквивалента олова в оксидах, содержащих 88,12 и 78,75 % олова.

5. Вычислите молярную массу эквивалента титана в соединениях TiCl_3 и TiCl_4 .

6. На восстановление 1,80 г оксида металла израсходовано 0,838 л водорода, измеренного при н. у. Вычислите молярную массу эквивалента металла.

7. На нейтрализацию 1,8 г кислоты идет 2,0 г гидроксида натрия. Определите молярную массу эквивалента кислоты.

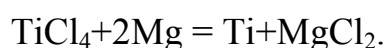
8. Вычислите молярную массу эквивалента хлорида висмута (III), сульфата железа (III), сульфата натрия.

9. Вычислите молярную массу эквивалента $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в реакциях:



10. Вычислите молярную массу эквивалента ортофосфорной кислоты, если при нейтрализации 9,797 г H_3PO_4 израсходовано 7,998 г гидроксида натрия.

11. Титан получают восстановлением хлорида титана магнием. Рассчитайте массу магния, необходимую для получения 20 г титана, учитывая уравнение процесса



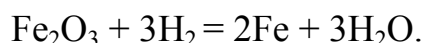
12. Определите массу карбоната кальция и объем выделившегося газообразного CO_2 для получения 30 г оксида углерода (IV).

13. Определите массу и объем оксида серы (IV), который образуется при обжиге 0,200 кг FeS_2 при н.у.

14. Определите объем кислорода при н.у., который необходим для сгорания 180 кг кокса для образования CO_2 .

15. При растворении 5 г магния в растворе соляной кислоты выделяется 3,5 л водорода, измеренного при н. у. Сколько процентов магния содержится в образце.

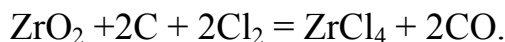
16. Определите объем водорода при н. у., необходимый для получения 200 г железа из оксида железа (III), восстановление которого отражает уравнение реакции



17. Вычислите объем (л) ацетилен, который образуется при взаимодействии 230 г карбида кальция с водой при н. у.

18. Определите процент примесей в цинке, если при растворении 16 г его выделяется 4,48 л водорода при н. у.

19. Вычислите массу и объем хлора, необходимого для хлорирования 50 г оксида циркония (IV), согласно уравнению реакции



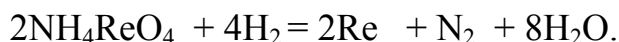
20. Сколько литров оксида углерода (II) при н. у. необходимо для получения 10 г железа из Fe_2O_3 , восстановление которого протекает по уравнению $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$.

21. Процесс получения металлического ванадия основан на экзотермической реакции $3\text{V}_2\text{O}_5 + 10\text{Al} \xrightarrow{\approx 2000^\circ\text{C}} 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{V}$.

Вычислите массу технического алюминия, содержащего 98,4 % Al, которая необходима для получения 45,9 кг ванадия. При этом алюминий берется с 40 %-ным избытком.

22. При прокаливании 13,5 г CaCO_3 потеря массы составила 5,5 г. Вычислите массовую долю неразлагающихся веществ в известняке.

23. Определите массу (г) перрената аммония, необходимого для получения 300 г сплава Mo–Re, содержащего 40 % рения. Рений получают водородтермическим восстановлением перрената аммония при 1 000 °C



24. При обработке 300 г алюминия, содержащего 20 % примесей, раствором серной кислоты выделился газообразный водород. Определите его объем (м^3), приведенный к н.у.

25. При восстановлении 60 кг концентрата, содержащего CuO, газообразным водородом получили медь и 9,02 л воды. Определите массовую долю оксида меди в концентрате (%), учитывая, что содержащиеся в нём примеси не реагируют с водородом.

26. Сколько необходимо оксида молибдена (VI), содержащего 8 % примесей, и водорода для получения 1 кг молибдена.

27. В процессе окислительного обжига пирита выделился сернистый газ SO_2 объемом 56 л, который вступал во взаимодействие с 48 л кислорода. Определите объем избытка кислорода O_2 (н.у.).

28. При сжигании 3,0 кг каменного угля марки антрацит выделился углекислый газ, приведенный к н.у., объемом 5,3 м^3 . Определите массовую долю углерода в антраците.

29. Вычислите объем углекислого газа (н.у.), если 10 кг известняка, содержащего 10 % примесей, обработали раствором соляной кислоты.

30. На переработку 100 кг танталит–колумбитового концентрата необходимо 76 кг соды. Определите расход технической соды, содержащей 96 % Na_2CO_3 , если избыток соды должен составлять 5 %.

31. Охарактеризуйте магнитное квантовое число. Какие значения может принимать магнитное квантовое число m_l при $l = 0; 1; 3$.

32. Укажите квантовое число, которое определяет количество орбиталей на подуровне в атоме и число орбиталей на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-подуровнях.

33. Укажите квантовое число, которое определяет форму атомных орбиталей. Изобразите форму *s*-, *p*- и *d*-орбиталей.

34. Укажите отличия электронной структуры атомов *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементов.

35. Объясните сущность принципа минимума энергии. Укажите последовательность заполнения уровней и подуровней в атоме.

36. Объясните сущность принципа Хунда на примере $4d^6$.

37. Объясните, в чем сущность правила Гунда. Разместите три электрона по энергетическим ячейкам *p*-подуровня и шесть электронов по энергетическим ячейкам *d*-подуровня.

38. Объясните, в чем сущность принципа Паули. Укажите максимальное число электронов на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-подуровнях.

39. Объясните, что такое электронное облако, орбиталь.

40. Напишите электронные конфигурации атомов и ионов: а) Na^0 , Na^+ ; б) Se^0 , Se^{2-} ; в) Mn^0 , Mn^{2+} .

41. Приведите сокращенную электронную конфигурацию атомов элементов V группы главной и побочной подгруппы. Укажите их отличия и характерные степени окисления.

42. В атомах каких элементов в основном состоянии все электроны спарены: цинка, криптона, меди, гелия. Ответ подтвердите электронно-графической схемой и определите характерные степени окисления меди.

43. Покажите графически распределение электронов в атомах с конфигурацией d^4 в основном состоянии. Определите суммарное значение спинового квантового числа четырех электронов.

44. Сколько электронов на внешнем энергетическом уровне в атоме $_{50}\text{Sn}$. Покажите их расположение в квантовых ячейках и охарактеризуйте характерные степени окисления атома олова.

45. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 24 и 33, с учетом, что у первого происходит «провал» одного *4s*-электрона на *3d*-подуровень. Укажите максимальный спин *d*-электронов у атомов первого элемента и *p*-электронов у атомов второго.

46. Укажите основные положения современной квантово-механической теории строения атома.

47. Квантовые числа для электронов внешнего энергетического уровня атомов некоторых элементов имеют следующие значения: $n = 4$; $l = 0$; $m_l = 0$; $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Напишите электронные формулы атомов этих элементов и укажите число свободных *3d*-орбиталей у каждого из них.

48. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 32 и 42 с учетом, что у последнего происходит «провал» од-

ного 5s-электрона на 4d-подуровень. Укажите, к какому электронному семейству относится каждый из этих элементов.

49. Объясните, чем определяется максимальное число электронов, которые могут занимать s-, p-, d- и f-орбитали данного энергетического уровня. Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 31 и укажите его характерные степени окисления.

50. Раскройте содержание понятия «энергия ионизации атома». Что она характеризует и как изменяется в периодах и подгруппах с увеличением порядкового номера.

51. Как изменяется энергия ионизации атомов в главных и побочных подгруппах и что она характеризует. Ответ аргументируйте примерами.

52. Как изменяются радиусы атомов и положительных ионов в периодах и подгруппах с увеличением порядкового номера. Что такое лантаноидное сжатие.

53. Что такое сродство к электрону. Объясните, как изменяется окислительная способность неметаллов в периодах и группах с увеличением порядкового номера.

54. Что такое электроотрицательность. Что она характеризует. Как изменяется электроотрицательность p-элементов в периодах и группах с увеличением порядкового номера.

55. Объясните, как изменяются свойства гидроксидов элементов в периодах и группах с увеличением порядкового номера. Ответ обоснуйте для элементов 3-го периода и VI главной подгруппы.

56. С учетом положения элементов в Периодической системе элементов объясните, какой из двух гидроксидов является более сильным основанием: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ или $\text{Ba}(\text{OH})_2$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

57. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов III главной подгруппы и укажите изменение свойств этих соединений.

58. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов 3-го периода Периодической системы элементов в их высшей степени окисления. Как изменяются их свойства при переходе от натрия к сере.

59. Какова современная формулировка периодического закона. Укажите причину периодической зависимости свойств элементов и образуемых ими соединений от заряда ядра атомов.

60. У какого элемента с порядковыми номерами 20 и 30 сильнее выражены металлические свойства. Ответ мотивируйте, записав электронные конфигурации атомов этих элементов. Какой из них образует соединение с водородом, напишите формулу этого соединения.

61. У какого элемента 5-го периода – молибдена или теллура – сильнее выражены металлические свойства. Ответ мотивируйте, записав элек-

тронные конфигурации атомов этих элементов. Какой из них образует газообразное соединение с водородом, напишите формулу соединения.

62. Марганец образует соединения, в которых он проявляет степени окисления +II, +III, +IV, +VI, +VII. Напишите формулы оксидов, гидроксидов марганца в этих степенях окисления и укажите их свойства.

63. На основе значений энергии ионизации (эВ) элементов: Li – 5,4; Cs – 3,9; Cu – 7,7; Au – 9,2 сделайте вывод, у элементов какой подгруппы I группы Периодической системы элементов восстановительные свойства выражены сильнее.

64. Исходя из положения элемента в Периодической системе элементов дайте мотивированный ответ на вопрос, как изменяется сила кислот в рядах: а) $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{TeO}_4$; б) $\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HClO}_4$.

65. Вычислите массовую долю, %, элементов в высших оксидах: а) селена; б) рения; в) осмия; г) индия. Укажите их свойства.

66. Напишите формулы высших оксидов и их гидроксидов для элементов с порядковыми номерами 4; 38; 74. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерный характер гидроксида бериллия.

67. Исходя из степени окисления атомов соответствующих элементов обоснуйте, какой из двух гидроксидов является более сильным основанием: а) $\text{Cr}(\text{OH})_2$ или $\text{Cr}(\text{OH})_3$; б) CuOH или $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

68. Какую низшую и высшую степени окисления проявляют углерод, мышьяк, теллур и йод. Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

69. Исходя из положения элементов в Периодической системе элементов и их степеней окисления обоснуйте, какой из оксидов способен быть более сильным окислителем: а) CrO_3 или WO_3 ; б) Al_2O_3 или Tl_2O_3 .

70. Напишите формулы оксидов и гидроксидов молибдена, цезия, сурьмы в их высшей степени окисления. Докажите их свойства.

71. Объясните, что такое ковалентность элементов. Напишите электронные формулы атомов кислорода и серы, распределите электроны по энергетическим ячейкам в нормальном и возбужденном состоянии, определите возможную валентность этих элементов.

72. Охарактеризуйте ковалентную связь: механизм образования, свойства связи. Приведите примеры.

73. Охарактеризуйте сущность, особенности, свойства ионной связи.

74. Охарактеризуйте сущность, свойства металлической связи.

75. Объясните, что такое σ - и π -связь. Напишите электронную формулу азота, распределите электроны по энергетическим ячейкам, определите его ковалентность. Укажите типы связи в молекуле азота.

76. Используя теорию гибридизации, определите тип гибридизации валентных орбиталей бериллия и форму молекулы BeH_2 .

77. Определите характер связей и укажите смещение электронного облака связи с учетом величин электроотрицательностей (ЭО) атомов в молекулах LiF, HF, F₂.

78. Определите направление связей и форму молекулы аммиака. Укажите смещение электронного облака связи с учетом величин электроотрицательностей атомов.

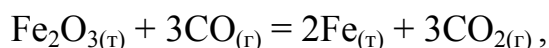
79. Определите форму молекул H₂O, H₂Se и изменение величины валентного угла.

80. Рассмотрите сущность донорно-акцепторного способа образования ковалентной связи на примере образования иона NH₄⁺. Укажите донор и акцептор. Определите геометрическую форму молекулы NH₃.

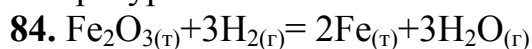
81. Укажите, какие кристаллические структуры называют ионными, атомными, молекулярными и металлическими. Определите указанные структуры в кристаллах алмаза, хлорида натрия, диоксида углерода, цинка.

82. Укажите особенности водородной связи. Объясните, почему H₂O и HF, имея меньшую молекулярную массу, плавятся и кипят при более высоких температурах, чем их аналоги.

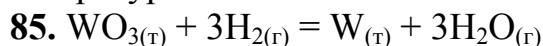
83–92. Определите возможность протекания реакции



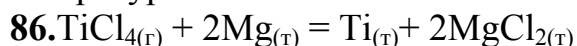
при температурах 1 000 и 2 000 К.



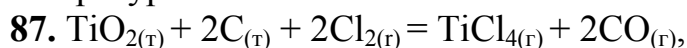
при температурах 500 и 2 000 К.



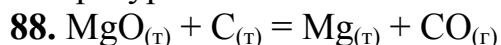
при температурах 600 и 1500 К.



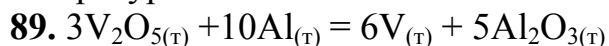
при температурах 400 и 1 600 К.



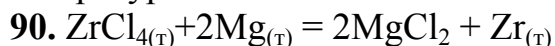
при температурах 800 и 1 500 К.



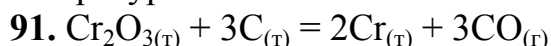
при температурах 1 000 и 3 000 К.



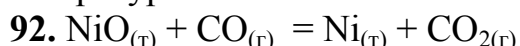
при температурах 500 и 1 500 К.



при температурах 1 000 и 3 000 К.



при температурах 1 000 и 3 000 К.

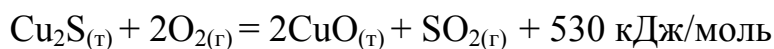


при температурах 800 и 1 500 К.

93. В результате плавки цинкового концентрата выделилось 17324,61 кДж теплоты. Определите массу образовавшегося оксида цинка (кг) в соответствии с термохимическим уравнением



94. В соответствии с термохимическим уравнением



при окислении халькозина Cu_2S выделилось 795 кДж теплоты. Определите массу образовавшегося при этом оксида меди (II).

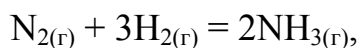
95. Во сколько раз надо увеличить концентрацию CO_2 , чтобы скорость реакции $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{т})} = 2\text{CO}_{(\text{г})}$ увеличилась в 4 раза.

96. Определите энтальпию реакции



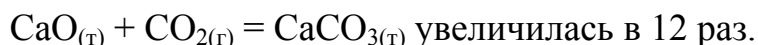
если при термическом разложении 17 кг нитрата серебра поглотилось 15,5 кДж теплоты.

97. Во сколько раз изменится скорость химической реакции

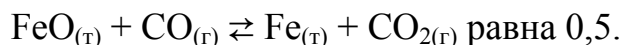


если: а) увеличить давление в 2 раза; б) увеличить концентрацию N_2 в 3 раза; в) понизить температуру на 40° ($\gamma = 3$).

98. Во сколько раз надо увеличить давление, чтобы скорость реакции



99. При 1300 К константа равновесия реакции



Вычислить равновесные концентрации $[\text{CO}]$ и $[\text{CO}_2]$, если исходные концентрации $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 0,05$ моль/л и $[\text{CO}_2]_{\text{исх}} = 0$. В какую сторону сместится равновесие при увеличении концентрации CO .

100. При установлении равновесия: $\text{ZnO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$, концентрация $[\text{CO}] = 1$ моль/л, $[\text{CO}_2] = 1$ моль/л. Вычислите исходную концентрацию $[\text{CO}]_{\text{исх}}$, если исходная концентрация $[\text{CO}_2]_{\text{исх}}$ равна нулю.

101. При установлении равновесия: $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ концентрация $[\text{N}_2] = 0,02$ моль/л, $[\text{H}_2] = 7,2$ моль/л и $[\text{NH}_3] = 0,8$ моль/л. Вычислите исходную концентрацию N_2 и H_2 , если начальная концентрация NH_3 равна нулю. Укажите направление смещения равновесия при увеличении давления.

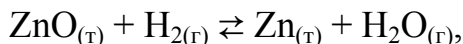
102. Укажите исходную концентрацию CO и O_2 , если начальная концентрация CO_2 равна нулю, а равновесные концентрации $[\text{CO}] = 2$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,5$ моль/л и $[\text{CO}_2] = 2$ моль/л при установлении равновесия



Укажите направление смещения равновесия при повышении температуры.

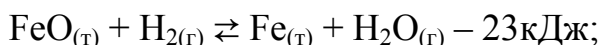
103. При установлении равновесия $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 3\text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_{(\text{т})} + 3\text{CO}_{2(\text{г})}$ концентрация $[\text{CO}] = 1$ моль/л и $[\text{CO}_2] = 2$ моль/л. Вычислите исходную концентрацию $[\text{CO}]_{\text{исх}}$, если начальная концентрация CO_2 равна нулю.

104. Вычислите исходную концентрацию водорода



если константа равновесия при некоторой температуре равна 0,5, а равновесная концентрация $[\text{H}_2\text{O}] = 0,6$ моль/л. В какую сторону сместится равновесие при увеличении концентрации H_2O .

105. Укажите направление смещения равновесий



при а) понижении давления; б) повышении температуры.

106. В какую сторону сместится равновесие реакции $2\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}_2 + \text{B}_2$, если повысить температуру на 40°C и температурные коэффициенты прямой и обратной реакции соответственно равны 4 и 3.

107. Рассчитайте равновесную концентрацию O_3 и константу равновесия в реакции $3\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{O}_{3(\text{г})}$, если начальная масса O_2 равна 24 г, а равновесная концентрация O_2 равна 0,6 моль/л.

108. Вычислите объем 60%-ного раствора азотной кислоты ($\rho = 1,367 \text{ г/см}^3$) и воды для приготовления 1 л 10%-ного раствора азотной кислоты ($\rho = 1,054 \text{ г/см}^3$).

109. Определите процентную концентрацию раствора, полученного при прибавлении 300 г воды к 250 г 15%-ного раствора едкого натра.

110. Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалентов 20%-ного раствора хлорида натрия ($\rho = 1,148 \text{ г/см}^3$).

111. Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалентов раствора серной кислоты, в 200 мл которого содержится 9 г H_2SO_4 .

112. До какого объема нужно довести раствор, содержащий 20 г едкого натра NaOH , чтобы его концентрация была равна 0,2 М и 0,5 н.

113. Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента 10%-ного раствора азотной кислоты ($\rho = 1,056 \text{ г/см}^3$).

114. Определите объем 30%-ного раствора едкого калия ($\rho = 1,29 \text{ г/см}^3$), необходимого для приготовления 3 л 0,54 М раствора.

115. Вычислите процентную и молярную концентрации раствора, содержащего 2 г глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) в 60 г воды ($\rho = 1,01 \text{ г/см}^3$).

116. Рассчитайте молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента 74%-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1,6 \text{ г/мл}$).

117. Для нейтрализации 20 мл 0,1 н. раствора кислоты потребовалось 6 мл раствора едкого натра. Определите молярную концентрацию эквивалента раствора едкого натра.

118. Определите молярную концентрацию раствора, полученного при смешении 800 мл 3,0 н. раствора едкого калия и 1,2 л 12%-ного раствора едкого калия ($\rho = 1,10 \text{ г/см}^3$).

119. Водный раствор сульфата цинка применяют в качестве электролита при получении цинка. Растворимость сульфата цинка при 30 °С составляет 61,3 г на 100 г воды. Сколько воды потребуется для растворения 1 000 кг ZnSO_4 при 30 °С.

120. Рассчитайте объем 2 н. раствора нитрата серебра, необходимого для полного осаждения бромида серебра из 120 мл 3М раствора CaBr_2 .

121. Вычислите концентрацию ионов OH^- и NH_4^+ в 0,5М растворе NH_4OH , если константа диссоциации равна $1,8 \cdot 10^{-5}$.

122. Вычислите концентрацию ионов OH^- и NH_4^+ в 0,5М растворе NH_4OH , если константа диссоциации равна $1,8 \cdot 10^{-5}$.

123. Вычислите степень диссоциации, концентрацию ионов H^+ и HS^- в 0,1 М растворе H_2S , если константа диссоциации по первой ступени $3 \cdot 10^{-7}$.

124. Вычислите степень диссоциации и концентрацию ионов H^+ в 1 М растворе CH_3COOH , если константа диссоциации равна $1,85 \cdot 10^{-5}$.

125. Определите концентрацию ионов Fe^{3+} и Cl^- в 0,1М растворе FeCl_3 , если кажущаяся степень диссоциации соли в растворе равна 0,65.

126. Вычислите концентрацию ионов H^+ и CH_3COO^- в 0,1 н. растворе CH_3COOH , если константа диссоциации равна $1,8 \cdot 10^{-5}$.

127. Вычислите рН и рОН 0,1 н. раствора HCN , если константа диссоциации равна $7 \cdot 10^{-10}$.

128. Определите рН 0,1 н. раствора NaOH , если $\alpha = 1$.

129. Определите концентрацию ионов H^+ и OH^- , если рН = 3.

130. Определите молярную концентрацию раствора CH_3COOH , если рН равна 6, а степень диссоциации равна 1,3 %.

131. Определите рН и рОН насыщенного раствора $\text{Fe}(\text{OH})_3$, если его растворимость $2 \cdot 10^{-9}$ моль/л, а степень диссоциации равна 1.

132. Определите рН и рОН насыщенного раствора $\text{Zn}(\text{OH})_2$, если его растворимость $2,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л, а степень диссоциации равна 1.

133. Определите молярную концентрацию раствора NH_4OH , если рН = 8, а степень диссоциации равна 1,3 %.

134. Вычислите растворимость сульфата бария в 0,1 М растворе сульфата натрия, если $\text{IP} (\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

135. Исходя из значения произведения растворимости ($\text{IP} = 1,1 \cdot 10^{-9}$) иодида свинца (II) вычислите его растворимость и концентрацию ионов.

136. Вычислите $PP(Mg(OH)_2)$, если его растворимость $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

137. Исходя из значения произведения растворимости CuS ($PP = 6,3 \cdot 10^{-36}$) вычислите её растворимость и концентрацию ионов Cu^{2+} и S^{2-} .

138. Исходя из значения произведения растворимости $CaCO_3$ ($PP = 4,8 \cdot 10^{-9}$) вычислите её растворимость и концентрацию ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} .

139. Укажите, какое из веществ $KHCO_3$, CH_3COOH , $NiSO_4$, Na_2S будет взаимодействовать с раствором серной кислоты и напишите соответствующие молекулярные и ионно-молекулярные уравнения.

140. Укажите, какое из веществ $Al(OH)_3$, H_2SO_4 , $Ba(OH)_2$ будет взаимодействовать с гидроксидом калия и напишите соответствующие молекулярные и ионно-молекулярные уравнения.

141–148. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакции взаимодействия в растворах между следующими веществами:

141. а) K_2S и HCl ; б) $Cr(OH)_3$ и KOH ; в) $FeSO_4$ и $(NH_4)_2S$.

142. а) CdS и HCl ; б) $Cr(OH)_3$ и $NaOH$; в) $Ba(OH)_2$ и $CoCl_2$.

143. а) $CaCl_2$ и $AgNO_3$; б) $Zn(OH)_2$ и $NaOH$; в) $KHCO_3$ и H_2SO_4 .

144. а) $CuSO_4$ и H_2S ; б) $FeCl_3$ и KOH ; в) $BaCO_3$ и HNO_3 .

145. а) $Sn(OH)_2$ и HCl ; б) $BeSO_4$ и KOH ; в) $NaHCO_3$ и $NaOH$.

146. а) $AgNO_3$ и HCl ; б) $CdSO_4$ и NH_4OH ; в) $Pb(NO_3)_2$ и KI .

147. а) $Cu(OH)_2$ и HNO_3 ; б) $Be(OH)_2$ и $NaOH$; в) $ZnOHNO_3$ и HNO_3 .

148. а) K_2SiO_3 и HCl ; б) NH_4Cl и $Ba(OH)_2$; в) $BaCl_2$ и Na_2SO_4 .

149–151. Напишите по два молекулярных уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:

149. а) $Mg^{2+} + CO_3^{2-} = MgCO_3$; б) $H^+ + OH^- = H_2O$.

150. а) $Fe(OH)_3 + 3H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O$; б) $Cd^{2+} + 2OH^- = Cd(OH)_2$.

151. а) $Zn^{2+} + H_2S = ZnS + 2H^+$; б) $HCO_3^- + H^+ = H_2O + CO_2$.

152–160. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакции гидролиза солей и определите реакцию среды раствора.

152. NH_4NO_3 , $Al(CH_3COO)_3$.

157. NH_4Cl , $(NH_4)_2S$.

153. $Bi(NO_3)_3$, K_2SiO_3 .

158. K_3PO_4 , $Cu(NO_3)_2$.

154. $AlCl_3$, CH_3COONa .

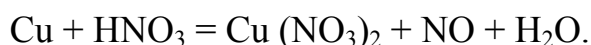
159. $SnCl_2$, $Pb(CH_3COO)_2$.

155. $CrCl_3$, CH_3COONH_4 .

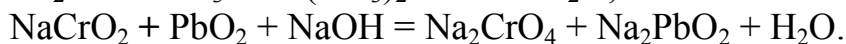
160. Na_2CO_3 , $FeCl_3$.

156. $ZnCl_2$, K_2S .

161–171. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, используя метод ионно-электронного баланса. Обоснуйте направление протекания одной из реакций, используя расчет ЭДС:



162. $Cu_2O + HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$;



163. $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
164. $\text{Zn} + \text{HNO}_3 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} = \text{ZnSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
165. $\text{MnO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
166. $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
167. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{MO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{MnO}_2 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$.
168. $\text{Fe} + \text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$.
169. $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Cd} + \text{HNO}_3 = \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
170. $\text{Ni} + \text{HNO}_3 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
171. $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} + \text{Br}_2 = \text{Ni}(\text{OH})_3 + \text{NaBr}$.
172. Определите потенциал Cr^{3+} , $\text{H}_2\text{O} / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+$ при $\text{pH} = 4$, концентрация окисленной и восстановленной форм хрома равна 1 моль/л.
173. Определите потенциал MnO_4^{2-} , $\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}$, H_2O при $\text{pH} = 2$, концентрация $\text{C}(\text{MnO}_4^{2-}) = 0,01$ моль/л; $\text{C}(\text{Mn}^{2+}) = 0,1$ моль/л.
- 174–183. Вычислите электродные потенциалы положительного и отрицательного электродов, ЭДС элемента. Составьте уравнения реакций, протекающих на электродах при работе гальванического элемента, приведите суммарное уравнение реакции.
174. $\text{Zn} \mid 0,01 \text{ моль/л } \text{ZnSO}_4 \parallel 1 \text{ моль/л } \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$;
175. $\text{Zn} \mid 1 \text{ моль/л } \text{ZnCl}_2 \parallel 0,01 \text{ моль/л } \text{NiSO}_4 \mid \text{Ni}$;
176. $\text{Cr} \mid 1 \text{ моль/л } \text{Cr}^{3+} \parallel 0,001 \text{ Au}^{3+} \mid \text{Au}$;
177. $\text{Ni} \mid 0,1 \text{ моль/л } \text{NiSO}_4 \parallel 1 \text{ моль/л } \text{AgNO}_3 \mid \text{Ag}$;
178. $\text{Cd} \mid 0,01 \text{ M } \text{CdSO}_4 \parallel 1 \text{ M } \text{SnSO}_4 \mid \text{Sn}$;
179. $\text{Fe} \mid 0,01 \text{ M } \text{FeSO}_4 \parallel 1 \text{ M } \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$;
180. $\text{Cu} \mid 0,001 \text{ M } \text{CuSO}_4 \parallel 1 \text{ M } \text{AgNO}_3 \mid \text{Ag}$;
181. $\text{Sn} \mid 0,01 \text{ моль/л } \text{SnSO}_4 \parallel 1 \text{ моль/л } \text{AgNO}_3 \mid \text{Ag}$;
182. $\text{Fe} \mid 0,001 \text{ M } \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \parallel 1 \text{ M } \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$;
183. $\text{Pb} \mid 1 \text{ M } \text{Pb}^{2+} \parallel 0,01 \text{ моль/л } \text{Hg}^{2+} \mid \text{Hg}$.
- 184–191. Составьте уравнения электродных реакций, протекающих при электролизе с нерастворимыми анодами расплавов и водных растворов KCl , NaOH . Рассчитайте, сколько выделится хлора в литрах (н.у.) при пропускании тока силой 10 А в течение 1 ч.

185. ZnSO_4 , ZnCl_2 . Сколько выделится цинка при пропускании тока силой 5 А в течение 30 мин.

186. NiCl_2 , BeCl_2 . Рассчитайте объем выделившегося хлора в литрах (н.у.) при пропускании тока силой 20 А в течение 5 ч.

187. CuCl_2 , KCl . Рассчитайте, сколько меди выделится при пропускании тока силой 8 А в течение 5 ч.

188. MgCl_2 , ZnSO_4 . Рассчитайте, сколько выделится хлора в литрах (н.у.) при пропускании тока силой 5 А в течение 3 ч.

189. KI , K_2SO_4 . Рассчитайте, сколько выделится йода при пропускании тока силой 4 А в течение 10 ч.

190. CdSO_4 , AlCl_3 . Рассчитайте, сколько выделится кадмия при пропускании тока силой 4 А в течение 8 ч.

191. SnSO_4 , MnCl_2 . Рассчитайте, какое количество электричества необходимо пропустить через раствор SnSO_4 , чтобы получить 1 кг олова.

192–200. Составьте уравнения электродных реакций, протекающих при коррозии с кислородной и водородной деполяризацией Al и Zn . Приведите уравнение реакции образования вторичных продуктов коррозии.

193. Al и Zn . **194.** Cd и Fe . **195.** Zn и Mg . **196.** Al и Fe .

197. Fe и Zn . **198.** Ni и Cd . **199.** Mg и Ni . **200.** Be и Sn .

2. ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1. Комплексные соединения

Комплексные (координационные) соединения – это соединения, в состав которых входят комплексные (сложные) ионы, способные к самостоятельному существованию в растворе. Комплексные соединения состоят из внутренней и внешней сферы. Комплексообразователь (*центральный атом*) и лиганды образуют *внутреннюю координационную сферу* комплексного соединения, которую принято заключать в квадратные скобки. Число мест, занимаемых всеми лигандами во внутренней сфере, называется *координационным числом* комплексообразователя. Заряд внутренней сферы равен алгебраической сумме зарядов центрального атома и всех лигандов. Частицы, которые не входят в состав внутренней сферы, образуют *внешнюю координационную сферу*, заряд которой нейтрализует заряд внутренней сферы. Например, в комплексном соединении $K[Ag(CN)_2]$ внутренняя координационная сфера комплекса $[Ag(CN)_2]^-$, внешняя сфера ионы K^+ , комплексообразователь Ag^+ , лиганды-ионы CN^- , координационное число (КЧ) комплексообразователя равно 2.

Комплексообразователями чаще всего выступают положительно заряженные ионы *d*-металлов (Ag^+ , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+}), реже *p*- (Al^{3+} , Ga^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} ,) и *s*-металлов (Be^{2+}). Лигандами могут быть различные неорганические (Cl^- , F^- , I^- , NO_2^- , CN^- , CO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$) и органические ионы ($NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ этилендиамин), полярные молекулы (H_2O , NH_3 , CO).

По количеству ковалентных связей, которые образует лиганд с комплексообразователем, различают *монодентантные* (одна связь: H_2O , OH^- , NH_3 , Cl^- , F^- и др.) и *бидентантные* (две связи: оксалат-ион $C_2O_4^{2-}$, карбонат-ион CO_3^{2-}) лиганды. *Координационные числа комплексообразователя зависят от его природы и лиганда и, как правило, в два раза больше заряда комплексообразователя.*

Пример 1. Определите заряд комплексного иона, координационное число (к.ч.) и степень окисления комплексообразователя в соединениях:

а) $K_4[Fe(CN)_6]$; б) $K_2[MoF_8]$; в) $[Cr(H_2O)_2(NH_3)_4]Cl_3$.

Решение

1. Степень окисления комплексообразователя определяется так же, как степень окисления атома в любом соединении, исходя из того, что

сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю. Заряды нейтральных молекул (H_2O , NH_3) равны нулю. Заряды кислотных остатков определяют из формул соответствующих кислот. Заряд комплексного иона равен заряду внешней сферы, но противоположен по знаку. Отсюда:

Соединение	Заряд комплексного иона	Координационное число комплексообразователя	Степень окисления центрального атома
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	4–	6	+2
$\text{K}_2[\text{MoF}_8]$	2–	8	+6
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$	3+	6	+3

При составлении названий комплексов руководствуются общими правилами IUPAC: 1) лиганды-анионы кислот, называют с окончанием -о, например, Cl^- – хлоро, CN^- – циано, SO_4^{2-} – сульфато и т. п. Некоторые молекулы-лиганды имеют особые названия: H_2O называют аква, а NH_3 – аммин; 2) соединение называют справа налево: вначале указывается анион, а затем катион в родительном падеже; 3) в скобках римской цифрой пишется степень окисления комплексообразователя:

Катионный тип – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – хлорид диамминсеребра (I).

Анионный комплексный ион: анионы – с окончанием –ат:

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия;

$\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$ – тетрахлороплатинат (II) натрия;

Нейтральный $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородиамминпалладий.

Существует классификация комплексных соединений по знаку заряда комплексного иона, по природе лигандов. Например:

Знак заряда комплексного иона

Катионные $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{SO}_4$

Анионные $\text{H}[\text{AuCl}_4]^-$

Нейтральные $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^0$

Соединения с комплексным катионом и комплексным анионом $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{4+}[\text{PdCl}_6]^{4-}$

Природа лигандов

Аммиакаты $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$

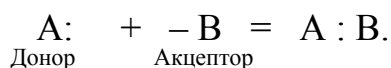
Аквакомплексы $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

Гидроксокомплексы $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$

Ацидокомплексы (кислотные остатки неорганических и органических кислот) $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$

Карбонилы $[\text{Ti}(\text{CO})_7]$

В соответствии с методом валентных связей образование химических связей в комплексе между комплексообразователем и лигандами происходит по донорно-акцепторному механизму: «неподеленная пара электронов – свободная орбиталь»:



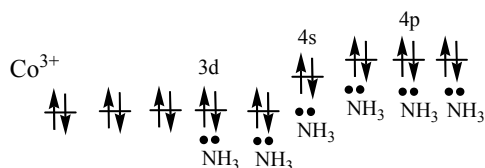
Центральный атом является акцептором электронных пар, имея свободные орбитали. Лиганды обладают неподеленными электронными парами и являются донорами. Количество связей, которые может образовывать лиганд, определяется числом донорных атомов, т. е. атомов, имеющих электронные пары. Для каждой пространственной конфигурации комплексных ионов можно применять представление о гибридных орбиталях центрального атома. Геометрическая конфигурация комплекса связана с его магнитными свойствами. Если комплексообразователь содержит неспаренные электроны, то комплексное соединение проявляет парамагнитные свойства, а если все электроны комплексообразователя спарены, то – диамагнитные.

Пример 2. Определите пространственную конфигурацию диамагнитного иона $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и парамагнитного иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Решение

1) Электронная конфигурация иона $\text{Co}^{3+} - 3d^6$.

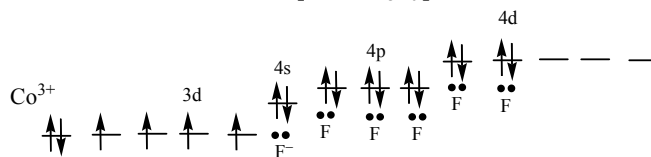
Комплексный ион – **диамагнитный** происходит спаривание электронов на 3d-орбиталях $[\text{CoF}_6]^{3-}$:



Две орбитали 3d-, орбиталь 4s- и три 4p-орбитали образуют шесть гибридных орбиталей d^2sp^3 , заполненных электронными парами шести лигандов – молекул аммиака NH_3 .

Комплексный ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$ имеет *октаэдрическую* конфигурацию и называется *внутриорбитальным*, так как участвует в гибридизации внутренних 3d-орбиталей.

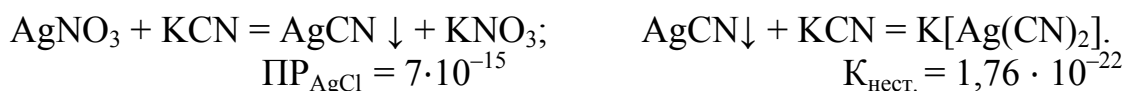
Комплексный ион – **парамагнитный** не происходит спаривания электронов комплексообразователя $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:



Одна 4s-, три 4p- и две 4d-орбитали образуют шесть гибридных орбиталей sp^3d^2 , заполненных электронными парами шести лигандов – ионов F^- .

Комплексный ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ имеет *октаэдрическую конфигурацию*. Называется *внешнеорбитальным*, так как в образовании связи участвуют *внешние* 4s, 4p, 4d-орбитали.

Реакции комплексообразования протекают в растворах при избытке реагента. Так, при взаимодействии нитрата серебра и цианида калия образуется осадок цианида серебра (AgCN), который при избытке цианида калия растворяется с образованием прочного комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$:



В водных растворах комплексные соединения диссоциируют, ведут себя как сильные электролиты, образуя комплексные ионы и ионы внешней сферы – *первичная диссоциация*: $K_2[HgI_4] \rightarrow 2K^+ + [HgI_4]^{2-}$.

Комплексные ионы подвергаются вторичной диссоциации, которая протекает в незначительной степени, так как лиганды связаны с комплексообразователем прочной ковалентной связью и характеризуются константой нестойкости комплекса (константой устойчивости $K_{уст} = 1/K_{нест.}$):

$$[HgI_4]^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4I^-, \quad K_{нест.} = \frac{[Hg^{2+}] \cdot [I^-]^4}{[HgI_4]^{2-}} = 1,5 \cdot 10^{-3},$$

где в квадратных скобках указаны концентрации соответствующих ионов и молекул. Чем меньше константа нестойкости, тем устойчивее комплекс, т. е. тем меньше концентрация продуктов его распада.

2.2. Металлы и их соединения

Следует отметить, что резкой границы между металлами и неметаллами провести нельзя, так как любой элемент представляет собой единство двух противоположных (металлических и неметаллических) свойств. Атомы металлов являются восстановителями, а атомы неметаллов проявляют окислительные свойства. Для определения продуктов реакции при взаимодействии металлов с кислотами используйте *ряд напряжений*.

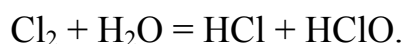
Металлы реагируют с неметаллами с образованием бинарных соединений с ионной связью (галогениды NaCl, силициды Mg_2Si , оксиды CaO, фосфиды AlP). Неметаллы способны взаимодействовать друг с другом:



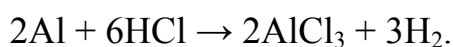
С *водой* взаимодействуют металлы, стоящие в ряду активности до водорода и образующие оксиды (гидроксиды), растворимые в воде:



Галогены растворяются в воде с образованием кислот:

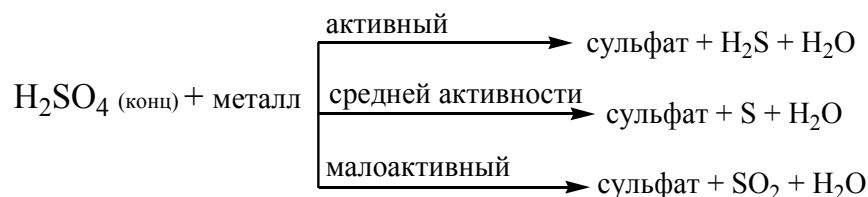


С разбавленными кислотами (HCl , H_2SO_4) взаимодействуют активные металлы, расположенные в ряду напряжений до H:



Исключение: Ca, Ba, Pb, сульфаты которых нерастворимые соединения.

С концентрированной серной кислотой взаимодействие металлов осуществляется по следующей схеме:

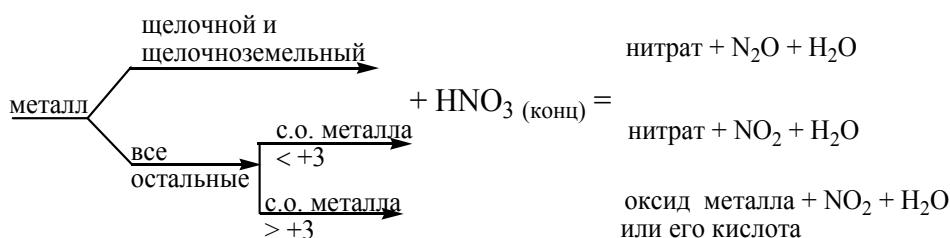


На холоде концентрированная серная кислота пассивирует Fe, Ni, Cr и другие металлы, так как на их поверхности образуется защитная оксидная пленка.

С разбавленной азотной кислотой металлы взаимодействуют по следующей схеме:



Концентрированная азотная кислота взаимодействует с металлами, обычно выделяя NO_2 (бурый газ):



При взаимодействии щелочных и щелочноземельных металлов с концентрированной HNO_3 выделяется N_2O (бесцветный газ). Например:



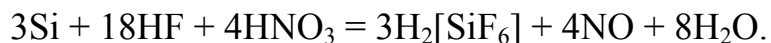
Металлы, для которых характерна максимальная степень окисления (больше +III) и некоторые неметаллы (P, S, C) образуют не нитраты, а оксиды или соответствующие кислоты:



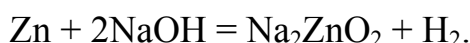
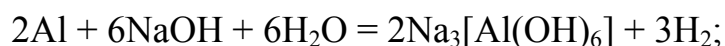
При комнатной температуре концентрированная HNO_3 пассивирует Al, Fe, Cr и не окисляет Au, Pt, Ph, Ta, Nb.

Малоактивные, преимущественно d-металлы растворимы в *смесях концентрированных* кислот: ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ – царская водка, $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ и $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$). Азотная кислота окисляет металлы и некоторые неме-

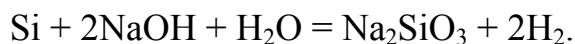
таллы с образованием NO, вторая кислота (HCl, HF, H₂SO₄) образует с металлами соли или соответствующие комплексные кислоты:



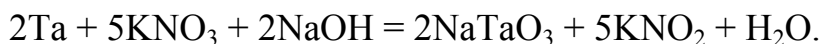
С растворами и расплавами щелочей взаимодействуют металлы, гидроксиды которых проявляют амфотерные свойства. В растворах щелочи активные металлы выделяют водород:



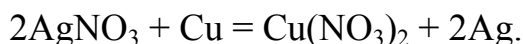
Неметаллы (P, S, галогены) в щелочах в основном диспропорционируют, а кремний выделяет водород:



Менее активные металлы взаимодействуют со щелочами в присутствии более сильных окислителей (O₂, KNO₃, KClO₃ и др.), преимущественно при сплавлении (для щелочной среды используется Na₂CO₃):

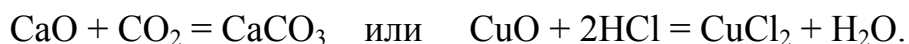


С растворами солей взаимодействуют металлы, которые стоят в ряду напряжений перед металлом, образующим данную соль:

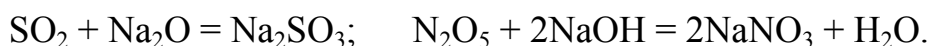


Неорганические соединения можно разделить на четыре важнейших класса – оксиды, основания, кислоты и соли.

Оксиды типичных металлов (главных подгрупп I и II групп) проявляют основные свойства, кроме BeO, их гидратами являются основания. К щелочам относят гидраты элементов IA-подгруппы, а среди IIА-подгруппы к щелочам приближается только гидроксид бария Ba(OH)₂. Основные оксиды реагируют с кислотными оксидами и кислотами, образуя соли:



Неметаллы (B, C, N, P, S, Cl и др.), а также металлы, расположенные в побочных подгруппах больших периодов в высших степенях окисления +V, +VI, +VII (V, Cr, Mn и др.), образуют кислотные оксиды, взаимодействие которых с основными оксидами и основаниями приводит к образованию солей:



Металлы главных и побочных подгрупп средних степеней окисления +III, +IV (Cr, Mn, Sn и др.), иногда +II (Sn, Pb) образуют амфотерные оксиды. Их гидраты проявляют как основные, так и кислотные свойства, реагируя как с кислотами, так и основаниями:



Активные щелочные и щелочноземельные металлы образуют пероксиды (Na_2O_2 , BaO_2), соли пероксида водорода H_2O_2 . Это сильные окислители, легко разлагаются с выделением кислорода O_2 , так как в них атомы кислорода связаны между собой ковалентной связью ($-\text{O}-\text{O}-$).

Гидроксиды – это соединения, состав которых выражают общей формулой $\text{Э}(\text{OH})_n$, где Э – атом элемента; n – индекс, соответствующий степени окисления Э.

В зависимости от природы атома элемента гидроксиды делятся на *основания* (диссоциируют по связи Э–OH) и *кислоты* (диссоциируют по связи ЭO–H) или амфотерные гидроксиды, которые проявляют в реакциях как основные, так и кислотные свойства. К ним относятся $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и др.

Вопросы и задания

1. Определите заряд комплексного иона, степень окисления, координационное число комплексообразователя в $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{NiF}_4]$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах и укажите тип гибридизации АО комплексообразователя, пространственную структуру парамагнитного комплексного иона $[\text{NiF}_4]^{2-}$.

2. Определите заряд комплексного иона, степень окисления, координационное число комплексообразователя в соединениях $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{NO}_3$, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах. Укажите тип гибридизации АО комплексообразователя и пространственную структуру парамагнитного комплексного иона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

3. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений платины: $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$; $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$; $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ с учетом координационного числа платины (IV), равного 6. Напишите уравнение диссоциации этих соединений в водных растворах. Какое из соединений является комплексным неэлектролитом.

4. Объясните, почему при прибавлении раствора KCN к раствору $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ образуется растворимое комплексное соединение $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции, выра-

жение для константы нестойкости комплексных ионов. Для ответа воспользуйтесь константами устойчивости комплексных ионов.

5. Укажите, можно ли комплексные соединения называть двойными солями. Например, в водный раствор солей $K_4[Fe(CN)_6]$ и $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ прилили раствор щелочи. Объясните, в каком случае и почему выпадает осадок гидроксида железа (II). Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции.

6. Используя значения константы нестойкости комплексных ионов $[Co(CN)_4]^{2-}$; $[Hg(CN)_4]^{2-}$; $[Cd(CN)_4]^{2-}$, укажите, в каком растворе, при равной молярной концентрации, этих ионов больше ионов CN^- . Напишите выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов.

7. Исходя из значений констант нестойкости комплексных ионов $[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(SCN)_2]^-$ укажите, в каком растворе, при равной молярной концентрации, содержащем эти ионы, больше ионов серебра. Напишите выражения констант устойчивости этих комплексных ионов.

8. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений кобальта: $3NaNO_2 \cdot Co(NO_3)_3$; $CoCl_3 \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$; $CoCl_3 \cdot 6H_2O$ с учетом, что координационное число кобальта (III) равно 6. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

9. Определите заряд комплексных ионов в $[Cr(NH_3)_5NO_3]$, $[Pd(NH_3)Cl_3]$, $[Ni(CN)_4]$, с комплексообразователями Cr^{3+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} . Напишите формулы комплексных соединений, содержащих эти ионы.

10. Используя сочетания частиц Cr^{3+} , H_2O , Cl^- и K^+ , составьте координационные формулы 6 комплексных соединений хрома и напишите уравнения их диссоциации в водных растворах, одно из которых $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$.

11. Используя различные сочетания частиц Co^{3+} , NH_3 , NO_2^- , K^+ , составьте 7 координационных формул комплексных соединений кобальта, одна из которых $[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$. Напишите уравнения их диссоциации в водных растворах.

12. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений серебра: $AgCl \cdot 2NH_3$; $AgCN \cdot KCN$; $AgNO_2 \cdot KNO_2$. Координационное число серебра равно 2. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах. Укажите тип гибридизации атомной орбитали комплексообразователя и пространственную структуру комплексного иона – аммиаката.

13. Определите, чему равен заряд следующих комплексных ионов: $[Zn(CN)_4]$, $[HgBr_4]$, $[Fe(CNS)_6]$, если комплексообразователями являются Zn^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} . Напишите формулы соединений, содержащих эти комплексные ионы.

14. Исходя из констант нестойкости комплексных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ укажите, какой из этих ионов является более прочным. Напишите выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов и формулы соединений, содержащих эти ионы.

15. Какие комплексные соединения называются двойными солями. Напишите уравнения диссоциации солей $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ в водном растворе. В каком случае выпадает осадок гидроксида железа (II), если к каждой из солей прилить раствор щелочи. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции.

16. На раствор нитрата гексаамминникеля (VI) действовали избытком сульфида аммония (комплекс разрушается). Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции. Укажите тип гибридизации атомной орбитали комплексообразователя и пространственную структуру.

17. В металлургической практике часто применяют в качестве очистки хлорида серебра растворы аммиака и тиосульфата натрия. Объясните, на чем основано их применение. Составьте молекулярные и ионно-молекулярное уравнения соответствующих реакций.

18. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений серебра: $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$; $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$; $\text{AgNO}_2 \cdot \text{KNO}_2$. Координационное число серебра равно двум. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

19. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений кобальта: $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$; $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$; $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$. Координационное число кобальта (III) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

20. Смесь порошков алюминия и серебра массой 6,4 г обработали избытком раствора гидроксида натрия, при этом выделилось 6,7 л газа (н.у.). Укажите массу серебра в смеси.

21. Укажите объем водорода, который выделится при растворении 500 г бронзы, содержащей 85 % Cu, 12 % Sn, 3 % Zn, в избытке соляной кислоты.

22. Технический цинк массой 1,32 г обработали избытком раствора гидроксида натрия. Выделился водород объемом 448 мл (н.у.). Определите массовую долю цинка в техническом металле.

23. На смесь порошков цинка и меди общей массой 10 г действовали избытком гидроксида калия, при этом выделилось 5,6 л водорода (н.у.). Найдите массовую долю меди в исходной смеси.

24. На смесь порошков алюминия и серы действовали избытком раствора гидроксида натрия. Найдите объем выделившегося водорода, если масса всей смеси составляет 20 г, а массовая доля серы 40 %.

25. На смесь порошков цинка и серебра действовали избытком гидроксида натрия. При этом выделилось 11,2 л водорода (н.у.). Вычислите массу серебра в смеси, если его массовая доля составляет 40 %.

26. На смесь порошков железа и алюминия действовали избытком гидроксида калия, при этом выделилось 33,6 л водорода. Найдите общую массу смеси, если массовая доля алюминия в ней составляет 30 %.

27. При обработке 10,9 кг чугуна серной кислотой выделился водород объемом 4,2 л (н.у.). Определите массовую долю углерода в чугуне.

28. Магний массой 4,8 г растворили в 200 мл 12 %-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$). Вычислите массовую долю сульфата магния в полученном растворе.

29. Кадмий из сульфатных растворов восстанавливают на цинковых листах. Определите расход цинка, который потребуется для восстановления кадмия из 100 кг 1 %-ного раствора сульфата кадмия.

30. Рассчитайте объем 40 %-ного раствора щелочи NaOH ($\rho = 1,43 \text{ г/см}^3$) для растворения 20 г силумина, содержащего 90 % Al и 10 % Si.

31. Сколько ацетилена образуется при взаимодействии 100 г карбида кальция, содержащего 5 % примесей, с водой. Определите объем образовавшегося ацетилена н.у.

32. Сколько CaO и CO₂ образуются при прокаливании 120 г CaCO₃. Определите объем образовавшегося CO₂ при н.у.

33. Рубидий получают восстановлением хлорида рубидия кальцием. Вычислить, сколько необходимо хлорида рубидия, содержащего 5 % примесей, для получения 1 кг металлического рубидия.

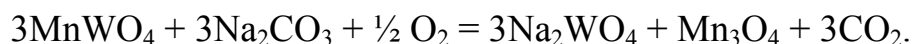
34. Вычислите массу индия на катоде, если через раствор сульфата индия пропущен ток силой 20 А в течение 10 ч.

35. При обжиге в кипящем слое медной руды, содержащей сульфид меди (I), происходит реакция: $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{O}_2 = 2\text{CuO} + \text{SO}_2$. Рассчитайте объем воздуха, который необходим для сжигания 16 т сульфида меди (I), и объем выделившегося сернистого газа (н.у.).

36. Из оксида хрома (III) алюмотермическим способом получают металлический хром. Рассчитайте, сколько потребуется алюминия для получения 1 кг хрома.

37. Сурьму получают восстановлением оксида сурьмы (III) углем. Рассчитайте, сколько нужно угля, содержащего 5 % примесей, и руды, содержащей 80 % оксида сурьмы (III), для получения 1 кг сурьмы.

38. Рассчитайте, сколько потребуется воздуха, м³, для спекания 100 кг вольфрамит, содержащего 80 % гюбнерита MnWO₄ с кальцинированной содой, в соответствии с уравнением реакции:



39. Укажите формулу соединений щелочных металлов, которые находятся в природе. Напишите уравнения реакций основных методов получения щелочных металлов.

40. Укажите щелочные металлы, оксиды которых образуются при взаимодействии металла с кислородом воздуха. Определите их свойства и напишите уравнения реакции взаимодействия их с водой, кислотами и диоксидом углерода.

41. Обоснуйте верность утверждения: при взаимодействии водорода с s-металлами образуются ионные гидриды, обладающие сильными восстановительными свойствами, так как в них степень окисления водорода отрицательная. Ответ мотивируйте соответствующими уравнениями реакций взаимодействия. Укажите, какие свойства проявляет гидрид кальция при взаимодействии с водой и разбавленной серной кислотой.

42. Почему щелочные металлы нельзя получить электролизом растворов электролита. Ответ мотивируйте уравнениями электродных реакций, протекающих при электролизе расплавов и водных растворов NaOH, NaNO_3 .

43. В промышленности едкий натр получают путем электролиза раствора хлорида натрия. Напишите электродные реакции, протекающие на катоде и аноде при электролизе раствора NaCl.

44. Составьте уравнения реакций получения карбидов натрия и кальция. Укажите характер связи в этих карбидах. Отличается ли взаимодействие карбида натрия и карбида кальция с водой.

45. Приведите способы получения нитрида натрия и калия. Укажите характер связи в нитридах щелочных металлов. Напишите уравнения реакций взаимодействия с водой.

46. Пероксид натрия используется для регенерации кислорода в изолирующих противогазах. Напишите уравнение реакции взаимодействия пероксида натрия с диоксидом углерода.

47. Сравните отношение Be и Mg к следующим реагентам: H_2O , HCl, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$, $\text{HNO}_{3(\text{разб})}$, $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$. Напишите соответствующие уравнения реакций.

48. На переработку поступил промпродукт, содержащий оксиды и гидроксиды бериллия и магния. Предложите реагенты (NaOH, HCl) для их селективного извлечения. Укажите свойства бериллия и магния, на которых основано их разделение. Напишите уравнения соответствующих реакций.

49. Гидроксид магния растворяется в хлориде аммония. Напишите уравнение реакции и объясните причину растворения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в NH_4Cl .

50. Укажите формулу соединений бериллия и магния, которые встречаются в природе. Напишите уравнения реакций основных методов получения Be и Mg.

51. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



52. Напишите уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



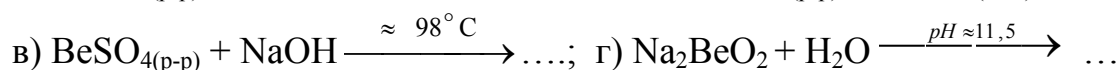
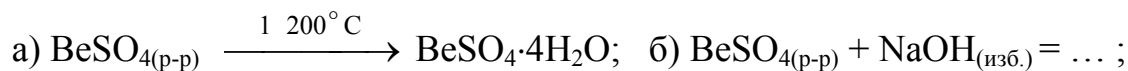
53. Магний получают электролизом расплава хлорида магния и карботермическим методом. Составьте уравнения реакций, протекающих при получении магния. Рассчитайте, сколько необходимо оксида магния и угля для получения 120 г магния.

54. Пероксиды щелочных металлов проявляют окислительные и восстановительные свойства. Приведите примеры реакций, которые находят применение в металлургической практике.

55. Определите степень окисления Ca, Sr, Ba в соединениях, используя электронно-графические формулы. Укажите основные минералы этих металлов и методы получения. Напишите уравнения реакций, протекающих при их получении.

56. Составьте уравнения реакций получения гидроксидов кальция, стронция и бария. Укажите их свойства. Объясните изменение основных свойств гидроксидов в ряду $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Sr}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2$.

57. Выделение гидроксида бериллия из промышленных сульфатных растворов включает способы: *кристаллизация сульфата бериллия, прямое осаждение гидроксида бериллия, гидролитическое разложение бериллата натрия*. Укажите уравнение реакции, отражающее конкретный способ:



58. Объясните, в чем отличие временной и постоянной жесткости воды. Напишите уравнения реакций, протекающие при устранении временной и постоянной жесткости.

59. Напишите электронные формулы Al, Ga, In, Tl в нормальном и возбужденном состоянии. Используя электронно-графические формулы, объясните, почему для Tl характерна степень окисления +I, а для алюминия +III. Напишите уравнения реакции, в которых проявляется данная закономерность.

60. Укажите формулы основных минералов алюминия. Напишите уравнения реакций, протекающие при получении алюминия при электролизе расплава глинозема в криолите.

61. Укажите химические методы получения гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{In}(\text{OH})_3$. Укажите свойства, которые будут проявлять гидроксиды при взаимодействии с соляной кислотой и едким натром. Напишите уравнения реакций.

62. Сравните поведение алюминия и таллия в растворе HCl , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$, $\text{HNO}_{3(\text{разб})}$, $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$. Напишите уравнения реакций.

63. Сравните амфотерные свойства оксидов и гидроксидов элементов подгруппы галлия. Напишите уравнения соответствующих реакций.

64. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



Укажите химический метод, который позволяет очистить раствор от алюминия.

65. Объясните, почему для свинца характерна степень окисления +II, а для олова +IV. Приведите уравнения реакции, в которых проявляется данная закономерность.

66. Укажите формулы соединений свинца, которые встречаются в природе и методы его получения. Рассчитайте, сколько свинца можно получить при обжиге 8 кг руды, содержащей 80 % PbS .

67. Укажите формулы соединений олова, которые встречаются в природе, и методы их получения. Рассчитайте, сколько необходимо руды, содержащей 70 % SnO_2 , если получен 1 кг металлического олова.

68. Сравните поведение олова и свинца в растворе HCl , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})}$, $\text{HNO}_{3(\text{разб})}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$, $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$. Напишите уравнения реакций.

69. Объясните причину растворения свинца в концентрированной серной кислоте в сравнении с разбавленной. Сравните взаимодействие свинца с $\text{HNO}_{3(\text{разб})}$, $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$, HCl .

70. Сравните взаимодействие оксидов и гидроксидов Sn (II), Pb (II), Sb (III) и Bi (III) со щелочами и кислотами. Напишите уравнения реакций.

71. Закончите уравнения окислительно-восстановительных реакций и расставьте коэффициенты:



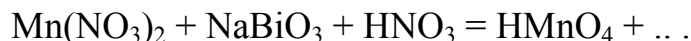
Объясните проявление окислительно-восстановительных свойств соединений свинца.

72. На переработку поступил промпродукт, содержащий олово, свинец, мышьяк, сурьму и висмут. После его обработки концентрированным раствором едкого натра получен раствор и нерастворимый осадок. Укажите их состав и напишите соответствующие уравнения реакций.

73. Определите возможные степени окисления сурьмы и висмута, используя электронно-графические формулы. Почему для висмута характерная степень окисления равна +III, а для сурьмы +V. Приведите уравнения реакции, в которых проявляется данная закономерность.

74. Приведите формулы соединений сурьмы и висмута, встречающихся в природе. Напишите уравнения реакций, протекающих при получении сурьмы и висмута. Рассчитайте, сколько необходимо руды, содержащей 70 % оксида висмута (III), для его восстановления углем, если получен 1 кг висмута.

75. Висмутат натрия может быть получен при окислении гидроксида висмута (III) хлором в щелочной среде. Напишите уравнение реакции. Объясните свойства, которые проявляет висмутат натрия, используя уравнения реакции:



76. Напишите уравнение реакции гидролиза BiCl_3 и SbCl_3 с образованием хлорида висмутила и хлорида антимонила (ЭOCl). В какую сторону сместится равновесие при прибавлении HCl в раствор BiCl_3 и SbCl_3 .

77. Составьте уравнения реакций образования гидроксида сурьмы (III) и висмута (III) и их взаимодействия с кислотами и щелочами.

78. Укажите сходство и различия свойств гидроксидов мышьяка, сурьмы и висмута в высшей степени окисления. Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

79. Напишите электронные формулы скандия, иттрия, лантана в нормальном и возбужденном состоянии. Используя электронно-графические формулы, определите степени окисления этих металлов.

80. Укажите, в виде каких соединений встречаются в природе Sc, Y, La. Напишите уравнения реакций, протекающих при получении этих металлов.

81. Напишите уравнения реакций образования оксидов скандия, иттрия, лантана и их взаимодействия с кислотами.

82. Определите массу скандия на катоде при пропускании через расплав ScCl_3 тока силой 10 А в течение 20 ч. Укажите название этого способа.

83. Предложите способы получения гидроксидов скандия, иттрия, лантана. Докажите их кислотно-основные свойства. Напишите уравнения реакций.

84. Укажите, с какими из перечисленных соединений взаимодействуют скандий, иттрий, лантан: H_2O , HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . Напишите уравнения реакций.

85. Объясните, в чем сходство лантаноидов и какие свойства имеют их оксиды и гидроксиды. Напишите уравнения реакций получения оксидов и гидроксидов и их взаимодействие с кислотами.

86. Напишите электронные формулы актиноидов. Объясните, почему актиноиды могут иметь более высокую степень окисления, чем лантаноиды. Какие свойства имеют оксиды и гидроксиды тория, урана, протактиния. Напишите уравнения реакций их взаимодействия с кислотами и щелочами.

87. Укажите, в виде каких соединений встречаются в природе лантаноиды и актиноиды и способы их получения. Напишите уравнения реакций, протекающих при получении этих металлов.

88. Сколько лантана выделится на катоде при пропускании через расплав LaCl_3 тока силой 20 А в течение 2 ч.

89. Напишите электронные формулы титана, циркония, гафния в нормальном и возбужденном состоянии, распределите валентные электроны по энергетическим ячейкам, определите возможные степени окисления этих металлов в их соединениях.

90. Напишите формулы соединений, в которых встречаются в природе титан и цирконий. Напишите уравнения реакций, протекающих при получении титана и циркония.

91. Титан и цирконий в металлургической практике очищают от примесей иодидным способом. Напишите уравнения реакций.

92. Рассчитайте, сколько необходимо магния и хлорида титана (IV), содержащего 5 % примесей для получения 1 кг титана.

93. Сколько необходимо хлорида циркония (IV), содержащего 7 % примесей, и магния, содержащего 3 % примесей, для получения 10 кг Zr.

94. Предложите метод получения гидроксидов титана и циркония. Укажите их свойства. Напишите уравнения реакций получения гидроксидов и их взаимодействие с кислотами и щелочами.

95. Укажите кислоты, в которых растворяются титан и цирконий. Напишите уравнения реакций.

96. Напишите уравнения реакций образования хлорида титана (IV) и циркония (IV) из их диоксидов и восстановления тетрахлоридов магнием до титана и циркония.

97. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4 \rightarrow \text{Ti}_{\text{техн}} \rightarrow \text{TiI}_4 \rightarrow \text{Ti}_{\text{чист}}$.

98. Какие карбиды и нитриды образуют титан и цирконий. Какая связь в этих соединениях.

99. Напишите электронные формулы ванадия, ниобия, тантала в нормальном и возбужденном состоянии, распределите валентные электроны по энергетическим ячейкам, определите возможные степени окисления этих металлов в их соединениях.

100. Рассмотрите характерные способы получения металлов подгруппы ванадия. Напишите уравнения реакций, протекающих при получении этих металлов.

101. В металлургической практике пентаоксид ниобия восстанавливают алюминием при температуре 2200 °С. Присутствующие примеси оксид тантала (V), кремния, титана (IV), железа (II) также восстанавливаются. Напишите уравнения реакций технологического процесса.

102. Определите, сколько необходимо оксида ванадия (V), содержащего 12 % примесей, и кальция для получения 1 кг ванадия.

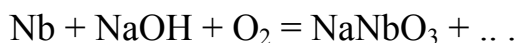
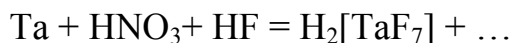
103. Одним из способов получения ниобия является восстановление комплексных фторидов натрием. Определите массу гептафторониобата (V) калия и натрия для получения 0,5 кг ниобия.

104. Укажите, какие свойства проявляют оксиды ванадия, ниобия, тантала в высшей степени окисления. Напишите уравнения реакций взаимодействия их с кислотами и щелочами.

105. Укажите, с какими кислотами взаимодействуют ванадий, ниобий и тантал. Напишите уравнения реакций.

106. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений: $V \rightarrow VO_2 \rightarrow VOSO_4$. Напишите уравнения диссоциации соли $VOSO_4$.

107. Ниобий и тантал растворяются в смеси азотной и плавиковой кислот, а также в едком натре в присутствии окислителей. Закончите уравнения следующих окислительно–восстановительных реакций и расставьте коэффициенты:



108. Какие карбиды и нитриды образуют ванадий, ниобий и тантал. Какая связь в этих соединениях.

109. Определите возможные степени окисления хрома, молибдена и вольфрама в их соединениях исходя из электронно-графической формулы. Докажите кислотно-основной характер их оксидов.

110. Укажите, в виде каких соединений встречается в природе хром. Напишите уравнения реакций получения оксида хрома (III) из хромистого железняка и хрома из оксида хрома (III).

111. Укажите, в виде каких соединений в природе встречается молибден. Как получают оксид молибдена (VI) из дисульфида молибдена и молибден из оксида молибдена (VI). Напишите уравнения реакции.

112. Сколько необходимо оксида хрома (III), содержащего 7 % примесей, и алюминия для получения 5 кг хрома.

113. Напишите уравнения реакций получения H_2MoO_4 из молибдата аммония. Укажите её свойства на примере взаимодействия с едким натром и соляной кислотой.

114. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений: $\text{CrCl}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$. Укажите валентные орбитали хрома, которые участвуют в образовании донорно-акцепторных связей с ионами OH^- .

115. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений: $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$.

116. Закончите уравнения реакций, укажите свойства соединений хрома:



гексахромит (III) натрия + $\text{Br}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \dots$

117. Какие оксиды образуют хром, молибден и вольфрам. Укажите их свойства. Напишите уравнения реакций взаимодействия оксидов со щелочами и кислотами.

118. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений: $\text{W} \rightarrow \text{WO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4$.

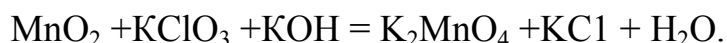
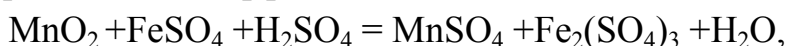
119. Сколько необходимо оксида вольфрама (VI) и водорода для получения 1 кг вольфрама.

120. Определите возможные степени окисления марганца и рения в их соединениях, используя электронно-графическую формулу. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений: $\text{Mn} \rightarrow \text{MnCl}_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_4$.

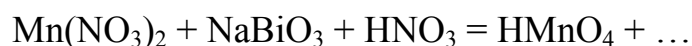
121. Укажите, в виде каких соединений встречается в природе марганец. Какими способами получают марганец и рений. Напишите уравнения реакций, протекающих при получении этих металлов. Сколько марганца выделится на катоде при пропускании через раствор MnSO_4 тока силой 10 А в течение 20 ч.

122. Укажите оксиды, которые образуют марганец и рений. Как изменяются свойства оксидов марганца с повышением степени окисления марганца. Напишите уравнения реакций взаимодействия оксидов марганца с кислотами и щелочами.

123. Укажите свойства, которые проявляют соединения марганца в реакциях и расставьте коэффициенты:



124. Сильные окислители (PbO_2 , NaBiO_3 и др.) окисляют соединения марганца (II) до марганца (VII). Закончите уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций и расставьте коэффициенты:



125. Объясните, можно ли использовать пиролюзит для окисления соединений Fe^{2+} : $\text{MnO}_2 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \dots$

126. Напишите электронную формулу железа в нормальном и возбужденном состоянии, распределите валентные электроны по энергетическим ячейкам. Определите возможные степени окисления железа в его соединениях.

127. Назовите соединения железа, которые встречаются в природе. Опишите получение чугуна, напишите уравнения реакций.

128. Объясните, что такое сталь и способы её получения. Напишите уравнения реакций, протекающих при конверторном и мартеновском производстве стали.

129. Объясните, как получают чистое железо. Напишите уравнения реакций, протекающих при получении железа электролизом водного раствора сульфата железа (II) и термическим разложением пентакарбонила железа.

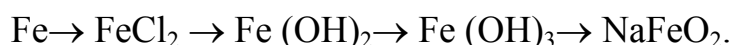
130. Сколько Fe выделится на катоде при пропускании через раствор FeSO_4 тока силой 10 А в течение 5 ч. Укажите способы получения железа.

131. Напишите уравнения реакций образования гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$; окисления их кислородом воздуха; взаимодействия с кислотами и щелочами.

132. Напишите уравнения реакций взаимодействия железа с кислотами HCl , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$, $\text{HNO}_{3(\text{разб})}$, $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$. Почему в сильноконцентрированных растворах H_2SO_4 и HNO_3 железо не растворяется.

133. Объясните отличия в поведении железа, кобальта и никеля по отношению к растворам кислот и щелочей. Подтвердите ответ уравнениями реакций.

134. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



135. Назовите карбиды и нитриды, которые образует железо, и связь в этих соединениях.

136. Напишите электронные формулы кобальта и никеля в нормальном и возбужденном состоянии, распределите валентные электроны по энергетическим ячейкам, определите возможные степени окисления этих металлов в их соединениях. Укажите характерные степени окисления.

137. Назовите соединения, в виде которых встречаются в природе кобальт и никель. Напишите уравнения реакций при получении металлов и очистке кобальта и никеля.

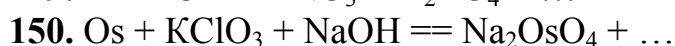
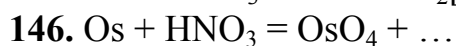
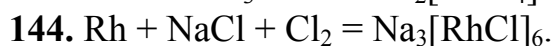
138. Приведите оксиды, гидроксиды, характерные для кобальта и никеля, и докажите их свойства. Укажите способ получения гидроксидов. Напишите уравнения реакций.

139. Напишите уравнения реакции взаимодействия кобальта и никеля с кислотами HCl , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$, $\text{HNO}_{3(\text{разб})}$, $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$.

140. Сколько никеля выделится на катоде при пропускании через раствор NiSO_4 тока силой 10 А в течение 2 ч.

141. Сравните поведение меди, золота и серебра: а) в растворе цианида натрия при аэрации раствора; б) в концентрированной соляной кислоте с газообразным хлором и без хлора. Напишите уравнения реакций.

142–150. Закончите уравнения окислительно-восстановительных реакций взаимодействия металлов платиновой группы с окислительными кислотами и расплавами щелочей в присутствии окислителей, расставьте коэффициенты:



151. Напишите электронную формулу меди, серебра и золота, определите возможные степени окисления этих металлов.

152. Назовите формулы соединений, в которых встречается медь в природе. Укажите известные методы получения и очистки меди. Напишите уравнения реакций, протекающие при получении и очистке меди.

153. Укажите, в каком виде встречаются в природе серебро и золото. Напишите уравнения реакций, протекающие при получении и очистке этих металлов.

154. Предложите способ получения гидроксида меди (II). Объясните, почему он растворяется в концентрированных растворах щелочей и аммиака.

155. Объясните, почему серебро и золото не окисляются при высоких температурах. Укажите оксиды, которые образует медь при взаимодействии с кислородом. Предложите способ получения Ag_2O и Au_2O_3 .

156. Укажите способы получения гидроксидов меди и золота и охарактеризуйте их свойства. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

157. Предложите варианты селективного разделения золота и меди из промпродукта, если имеются следующие реагенты: $\text{HNO}_{3(\text{разб})}$, $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$, царская водка. Напишите уравнения реакций.

158. Укажите, в чем проявляется сходство и отличие элементов главной и побочной подгрупп II группы Периодической системы элементов.

159. Медь на влажном воздухе под действием кислорода и CO_2 покрывается зеленым налетом. Определите объем воздуха, расходуемого на получение 0,75 моль гидрокарбоната меди.

160. Напишите уравнения реакций, протекающие при гидрометаллургическом извлечении серебра и золота раствором цианида натрия.

161. Напишите уравнение реакции, которая протекает при образовании черного налета на серебре во время его взаимодействия с сероводородом в присутствии кислорода воздуха.

162. Оцените возможность коррозии серебра с образованием $[\text{AgBr}_2]^-$ в растворе, содержащем 0,1 моль/л HBr и 0,001 моль/л $[\text{AgBr}_2]^-$, если $E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ В}$, и $E^\circ([\text{AgBr}_2]^-/\text{Ag}, \text{Br}^-) = 0,07 \text{ В}$.

163. Приведите формулы минералов Zn , Cd , Hg , которые находятся в природе. Напишите уравнения реакций, протекающих при их получении.

164. Рассчитайте, сколько цинка выделится на катоде при пропускании через раствор ZnSO_4 тока силой 5 А в течение 3 ч.

165. Укажите способы получения гидроксидов цинка и кадмия и охарактеризуйте их свойства. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

166. Назовите оксиды, которые образуют цинк, кадмий, ртуть и охарактеризуйте их кислотно-основные свойства.

167. Объясните, почему при взаимодействии сульфата цинка и сульфата кадмия с раствором аммиака сначала образуются гидроксиды, а затем осадок растворяется. Напишите соответствующие уравнения реакций.

168. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе гидрометаллургического метода получения цинка и кадмия.

169. Напишите уравнения реакций взаимодействия цинка, кадмия и ртути с HCl , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$, $\text{HNO}_{3(\text{разб})}$, $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$.

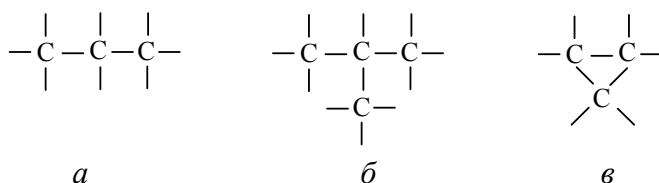
170. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



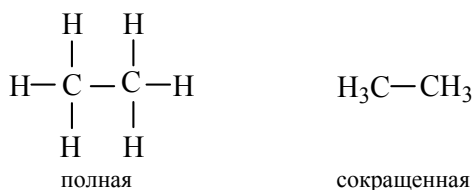
3. ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. Классификация и номенклатура органических соединений

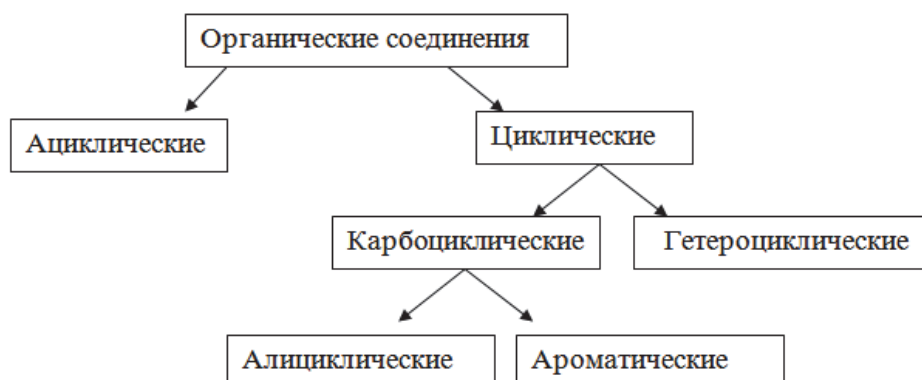
Органическая химия – это химия соединений углерода. Причиной многообразия органических соединений являются свойства углерода: четырехвалентность в органических соединениях; способность атомов углерода соединяться друг с другом прочными только ковалентными связями, образуя углеродные цепи и одинарные, двойные ($C = C$), тройные ($C \equiv C$) связи. Углеродные цепи бывают открытые (*а*, *б*) и замкнутые (*в*) (или циклические); открытые цепи могут быть неразветвленные (или нормальные) (*а*) и разветвленные (*б*):



Химическую природу органических соединений и их многообразие впервые объяснил А.М. Бутлеров (1861 г.). Важным следствием теории строения является вывод о том, что каждое органическое вещество должно иметь одну химическую формулу, отражающую её строение:



Органические соединения принято делить на классы в соответствии с их строением и свойствами (см. рисунок).



Классификация органических соединений

Самый простой класс – это *углеводороды* – соединения, состоящие из атомов углерода и водорода. Другие органические соединения рассматривают как их производные, полученные при замещении одного или нескольких атомов водорода на *функциональную* группу, которая обуславливает характерные химические свойства (функции) данного класса веществ (табл. 1).

Таблица 1

Основные классы органических соединений

Класс органических соединений	Функциональная группа	Название группы	
		в префиксе	в суффиксе
Карбоновые кислоты	– COOH – (C)OOH*	карбокси–	–карбоновая кислота –овая кислота
Сульфокислота	– SO ₃ H	сульфо–	сульфоновая кислота
Сложные эфиры	– COOR – (C)OOR*	R–оксикарбонил–	R–....оксикарбоксилат R–.....оат
Галогенангидриды	– C(Hal)=O – (C)O*–Hal**	галогенформил– –	–карбонилгалогенид –оилхлорид
Амиды	– C(NH ₂)=O – (C)ONH ₂ *	карбамоил– –	–карбоксамид –амид
Нитрилы	– CN – (C)N*	циано– –	– карбонитрил – нитрил
Альдегиды	– CH=O – (C)*OH	формил– оксо–	–карбальдегид –аль
Кетоны	>(C)*=O	оксо–	–он
Спирты, фенолы	– OH	гидрокси– (окси)–	–ол
Тиолы	– SH	меркапто–	–тиол
Амины	– NH ₂	амино–	–амин
Имины	=C=NH	имино–	–имин

Окончание табл. 1

Класс органических соединений	Функциональная группа	Название группы	
		в префиксе	в суффиксе
Простые эфиры	–O–R	алкокси–	–
Тиоэфиры	–S–R	алкил–, тию–	–
Галогенопроизводные	–Gal	фтор-, хлор-, бром–	–
Азосоединения	$[R-N=N]R'$	азо–	–
Диазосоединения	$[R-N=N]X^{***}$	диазо–	–
Нитрозосоединения	–N=O	нитрозо–	–
Нитросоединения	–NO ₂	нитро–	–

*) Углерод, взятый в скобки, включен в скелет основания.

) Gal – это F[–], Cl[–], Br[–], I[–] и их обозначения в качестве приставки соответственно: фтор–, хлор–, бром–, иод–. *) X – это неорганический анион.

Органические вещества образуют гомологические ряды. *Гомологическим рядом* называется ряд органических веществ (*гомологи*), имеющих схожее строение и свойства, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на одну группу атомов –CH₂–. Формулу любого члена гомологического ряда можно вычислить, используя общую формулу. Например, гомологический ряд алканов (C_nH_{2n+2}) (табл. 2).

Таблица 2

**Название предельных углеводородов с нормальной цепью
и их одновалентных радикалов**

Углеводороды		Радикалы (алкилы)	
Название	Формула	Название	Формула
Метан	CH ₄	Метил	CH ₃ –
Этан	C ₂ H ₆	Этил	C ₂ H ₅ –
Пропан	C ₃ H ₈	Пропил	C ₃ H ₇ –
Бутан	C ₄ H ₁₀	Бутил	C ₄ H ₉ –
Пентан	C ₅ H ₁₂	Амил	C ₅ H ₁₁ –
Гексан	C ₆ H ₁₄	Гексил	C ₆ H ₁₃ –
Гептан	C ₇ H ₁₆	Гептил	C ₇ H ₁₅ –
Октан	C ₈ H ₁₈	Октил	C ₈ H ₁₇ –
Нонан	C ₉ H ₂₀	Нонил	C ₉ H ₁₉ –
Декан	C ₁₀ H ₂₂	Децил	C ₁₀ H ₂₁ –
Ундекан	C ₁₁ H ₂₄	Ундецил	C ₁₁ H ₂₃ –

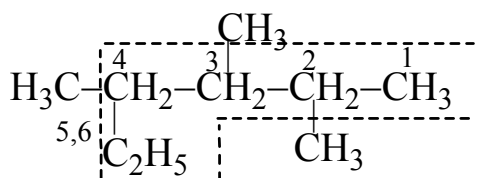
Номенклатура – это система наименований соединений, служащая для передачи строения соединений. По правилам *систематической* (за-

местительной, международной, IUPAC) номенклатуры в молекуле находят родовую структуру (*основа*), в которой атомы водорода замещены на иные атомы или группы (*заместители*). Основа – самая длинная неразветвленная углеродная цепь, может содержать функциональную группу.

Название каждого вещества состоит из трех частей:

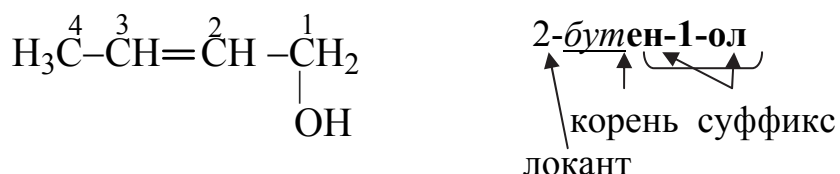
ПРЕФИКС	—	КОРЕНЬ	—	СУФФИКС
обозначает атомы или группы атомов, входящие в их состав (радикалы, младшая функциональная группа)		указывает количество атомов углерода в молекуле вещества (табл.2): C ₁ – мет; C ₂ – эт; C ₃ – проп; C ₄ –бут; C ₅ – пент и т. д.		указывает наличие определенного вида связи C–C – ан ; C = C – ен ; C≡C – ин и функциональной группы: –ОН – спирт – ол –CHO – альдегид – аль –COOH – карбоновая кислота –овая кислота

Выбор основы цепи – по максимальному количеству атомов углерода. Местоположение заместителей в углеродной цепи указывают *локанты* (цифры). Нумерацию углеродной цепи проводим со стороны радикала, имеющего наименьший локант:

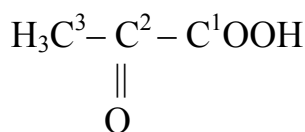


Получим название: 2,3,4–триметилгексан.

В качестве примера рассмотрим название соединения, в котором имеется четыре атома углерода, двойная связь и функциональная группа –ОН:



Если соединение включает две функциональные группы, то старшая обозначается в *суффиксе*, а младшая – в *префиксе* (табл. 1). Например, функциональная группа –COOH старшая, так как расположена выше в табл. 1, а –CO – младшая (расположена ниже в табл. 1):



2-**оксо**пропановая кислота

↑ ↑ ↑ ↑

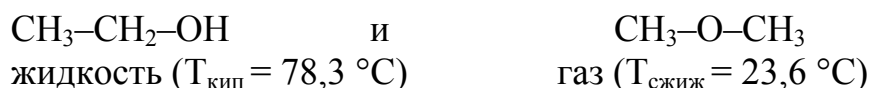
префикс корень суффикс

локант

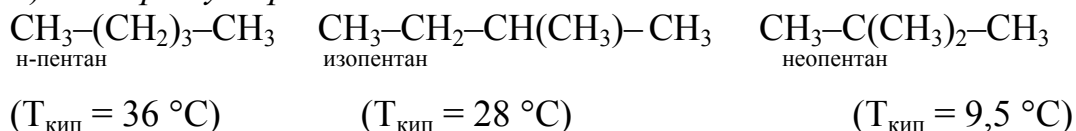
Изомеры – это вещества, имеющие одинаковый состав и одинаковую молекулярную массу, но различное строение молекул, следовательно, обладающие разными свойствами.

Структурная изомерия обусловлена различным порядком связи атомов в молекуле. Она подразделяется на следующие виды:

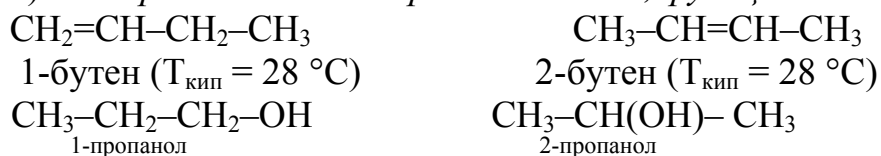
а) *изомерия функциональных групп* (межклассовая изомерия):



б) *изомерия углеродного скелета*:



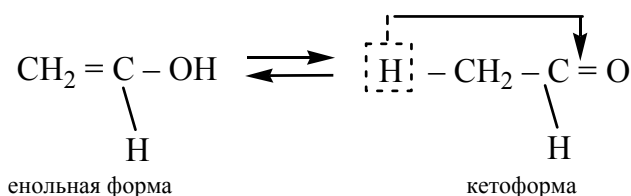
в) *изомерия положения кратных связей, функциональных групп*:



г) *метамерия*, обусловленная различным распределением углеродных атомов в углеводородных радикалах, входящих в состав молекулы:

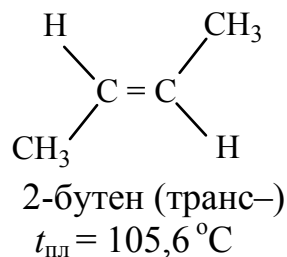
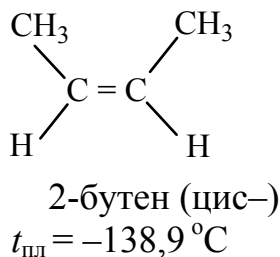


е) *таутомерия*, обусловленная перемещением протона от одного атома к другому, что приводит к перемещению двойной связи. Например, таутомерные формы ацетона:

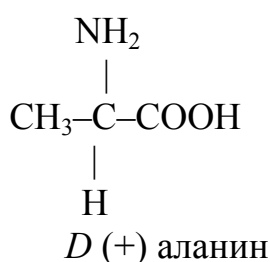
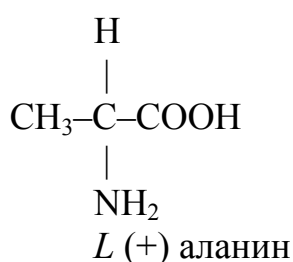


Стереои́зомерия – это пространственное расположение атомов в молекуле при одинаковом порядке их связи. Она подразделяется на геометрическую и оптическую, или зеркальную.

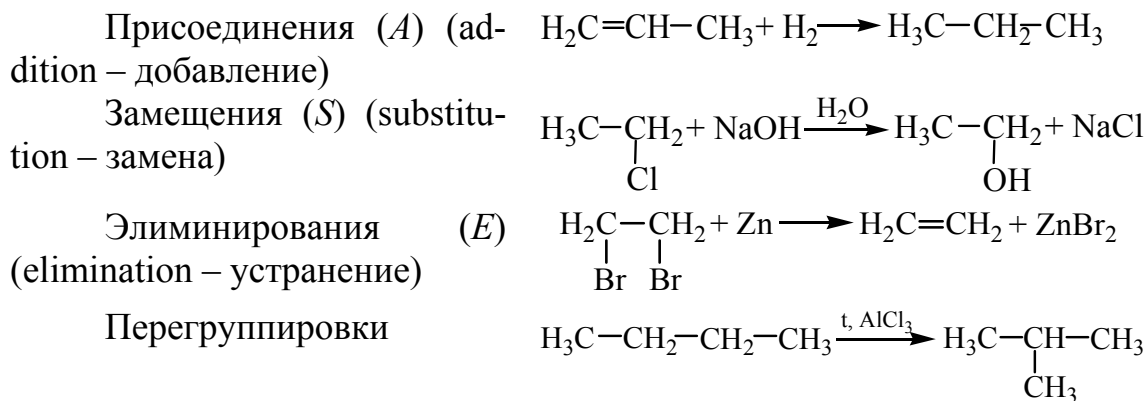
Геометрическая изомерия (цис– и транс–) возникает в этиленовых и алициклических соединениях и обусловлена разным расположением заместителей относительно условной плоскости (π -связи или кольца):



Оптическая, или зеркальная, изомерия возникает, когда хотя бы один атом углерода имеет четыре разных заместителя. В этих случаях молекула становится асимметричной и может существовать в виде двух изомеров (оптические антиподы, или анантиомеры). Например, оптические изомеры α -аминопропионовой кислоты:

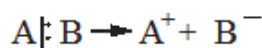
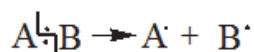


Органические реакции классифицируют по направлению и конечному продукту, по характеру реагирующих частиц и типу разрыва ковалентной связи:



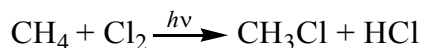
Типы разрыва связи в молекулах реагирующих веществ:

а) *гомолитический* разрыв – симметрично, с образованием свободных радикалов б) *гетеролитический* разрыв – несимметрично, с образованием ионов



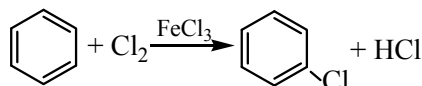
Различают следующие реакции:

Гомолитические
(радикальные)

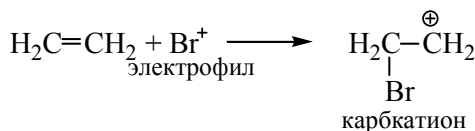


Гетеролитические
(ионные)

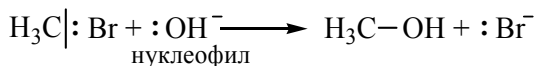
а) электрофильного (E)
замещения (S_E)



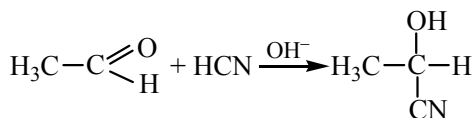
присоединения (A_E)



б) нуклеофильного (N)
замещения (S_N)



присоединения (A_N)



Взаимное влияние атомов в молекулах определяет полярность связей, обусловленная различной электроотрицательностью связанных атомов и поляризуемостью (табл. 3).

Таблица 3

Взаимное влияние атомов в молекуле

Индуктивный эффект	Мезомерный эффект
Смещение электронной плотности по цепи σ -связей к наиболее электроотрицательному атому показывают прямой стрелкой: $\text{H}_3\overset{\delta+}{\text{C}} \rightarrow \overset{\delta-}{\text{Cl}}$	Смещение электронной плотности сопряженных систем π , π , или n , π -связей, изображают изогнутой стрелкой. n – электроны неподеленных пар, находятся на р-орбиталях гетероатома
<p>Электроноакцепторные (более электроотрицательные атомы) заместители смещают на себя электронную плотность, проявляют $-I$-эффект</p> <p>Электронодонорные (менее электроотрицательные атомы) заместители смещают от себя электронную плотность, проявляют $+I$-эффект</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>$-M$ – эффект π, π – сопряжение</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>$+M$ – эффект n, π – сопряжение</p> </div> </div>

При одновременном появлении в молекуле двух эффектов, не совпадающих по направлению, как правило, большее влияние имеет мезомерный эффект.

3.2. Углеводороды

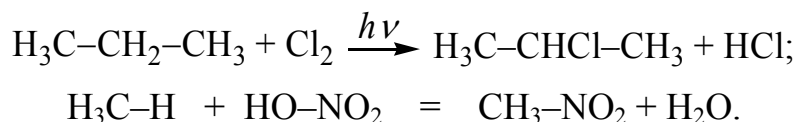
Углеводороды – это органические соединения, молекулы которых состоят из двух элементов – углерода и водорода. Различают алканы, алкены, алкины, циклоалканы, алкадиены, ароматические углеводороды. Представим их общие характеристики в табл. 4.

Таблица 4

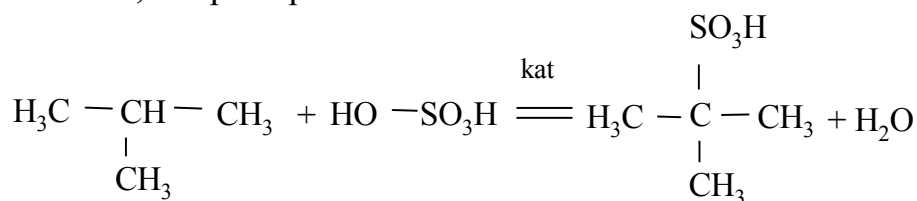
Общие характеристики углеводородов

Углеводород	Формула гомологического ряда	Типы связи	Тип гибридизации атома углерода
Алканы	C_nH_{2n+2}	Одинарная связь: σ -связь	sp^3
Алкены	C_nH_{2n}	Двойная связь: σ - и π -связи	sp^2
Алкадиены	C_nH_{2n-2}	Две двойные связи	sp^2, sp^3
Алкины	C_nH_{2n-2}	Тройная связь (σ - и две π -связи)	sp
Циклоалканы	C_nH_{2n}	Цикл – одинарная σ -связь	sp^2
Арены	C_nH_{2n-6}	Ароматическая связь (σ -связь и π -связь)	sp

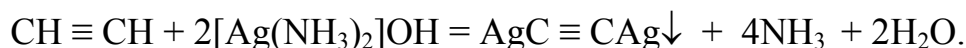
К реакциям *замещения* относят реакции галогенирования, нитрование (реакция Н.И. Коновалова, кат. H_2SO_4), сульфирование ($HO-SO_3H$):



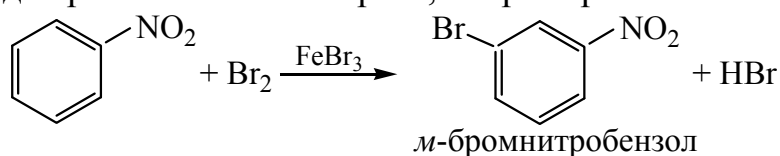
Атом водорода третичного атома углерода легче замещается, труднее у первичного, например:



Для алкинов образование ацетиленидов является *качественной* реакцией



Арены могут вступать в реакции электрофильного замещения (S_E) атома водорода при небольшом нагреве, например:

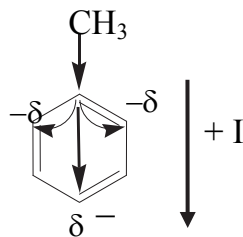
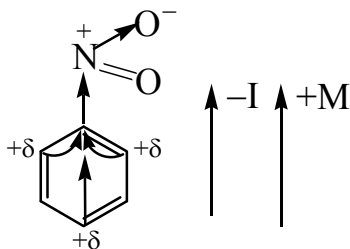


Наличие заместителей в бензольном кольце ориентирует новый заместитель по отношению к себе в разные положения (табл. 5).

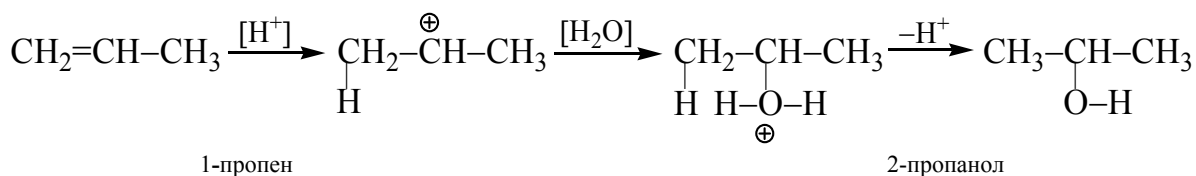
К реакциям *присоединения* относят: галогенирование (Cl_2 , Br_2); гидрогалогенирование (HCl , HBr); гидрирование (H_2 , катализатор Ni); гидратацию (H_2O , $t^\circ\text{C}$, катализатор H_2SO_4 (конц)); полимеризацию ($t^\circ\text{C}$, p , катализатор).

Таблица 5

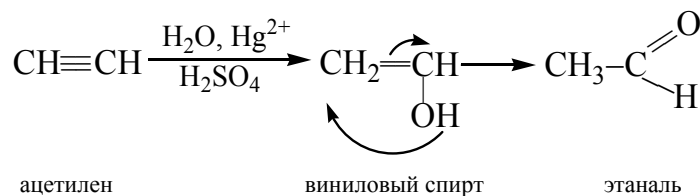
Действие заместителей в реакциях замещения аренов

Заместители	Примеры
<p><i>Электронодонорные:</i></p> <p>$-\text{R}$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SR}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$</p> <p>Отталкивают от себя электронную плотность бензольного кольца и ориентируют новый заместитель в <i>орто</i>- и <i>пара</i>-положения по отношению к себе</p>	
<p><i>Электроноакцепторные:</i></p> <p>$-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COR}$, $-\text{CN}$</p> <p>Притягивают к себе электронную плотность бензольного кольца и ориентируют новый заместитель в <i>мета</i>-положение по отношению к себе</p>	

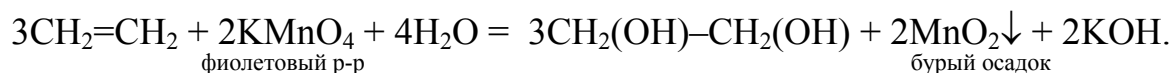
Реакции гидрогалогенирования и гидратации протекают по правилу В. В. Марковникова: *галоген или гидроксигруппа присоединяются к наименее гидрогенизированному, а водород – к более гидрогенизированному атому углерода (имеющему больше атомов водорода)*. Например, гидратация пропилена в присутствии H_2SO_4 протекает с образованием 2-пропанола:



Гидратация алкинов протекает по механизму электрофильного присоединения (A_E) в присутствии катализатора, катионов Hg^{2+} (*реакция Кучерова*). На первой стадии присоединение протона приводит к виниловым спиртам, которые неустойчивы и в момент образования перегруппировываются с образованием стабильных карбонильных соединений. Схема реакции гидратации ацетилена:



Окисление алкенов в разбавленном растворе перманганата калия при комнатной температуре (реакция Вагнера) с образованием гликолей определяют как *мягкое окисление*:



Наблюдается обесцвечивание раствора перманганата калия. Реакция Вагнера является качественной реакцией на двойную связь.

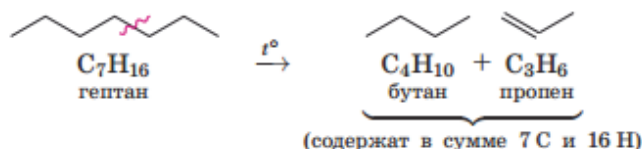
Реакция окисления ацетиленовых углеводородов проходит с разрывом углеродной цепи по тройной связи (жесткое окисление):



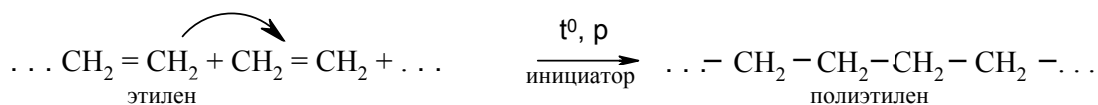
В ароматических углеводородах окисляются все атомы углерода боковой цепи, за исключением ближайшего к ядру:



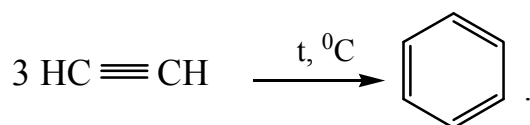
Термический крекинг алканов сопровождается разрывом связи C–C и дегидрированием, например:



Полимеризация алкенов приводит к образованию ВМС (полимера):

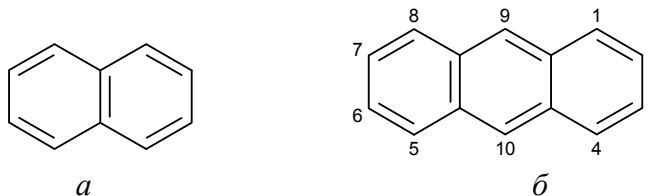


При нагревании ацетилена с активированным углем протекает его циклическая полимеризация с образованием бензола (реакция Н. Д. Зелинского):



Для ароматических веществ, вследствие их электронного строения, в большей степени характерны реакции замещения, реакции присоединения

протекают в жестких условиях. Вещества, содержащие несколько бензольных ядер, называют многоядерными ароматическими соединениями. К ним относятся нафталин (*а*) и антрацен (*б*):



Производные нафталина широко применяются в технике (в качестве горючего, растворителей жиров, лаков и моторного топлива). Антрацен применяется для синтеза красителей, входит в состав минеральных масел, используемых при масляной флотации.

3.3. Кислородсодержащие органические соединения

К кислородсодержащим соединениям относят спирты ($R-OH$), фенолы (C_6H_5-OH), эфиры (простые $R-O-R$ и сложные $R-COOR^1$), оксосоединения, содержащие оксогруппу $>C=O$ (альдегиды и кетоны), карбоновые кислоты ($-COOH$) и их производные. Рассмотрим их характерные свойства.

3.3.1. Спирты, фенолы, простые эфиры

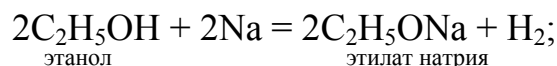
По природе углеводородного радикала различают *предельные, непредельные, ароматические* спирты. По числу функциональных групп спирты классифицируют на *одноатомные* (алкоголи), *двухатомные* (гликоли) и *трехатомные* (глицерины). В зависимости от того, к какому из атомов углеродного скелета присоединена гидроксильная группа, спирты подразделяют на *первичные, вторичные и третичные*:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$	$CH_3-C(CH_3)_2-OH$
1-бутанол	2-бутанол	2-метил-2-пропанол
бутиловый спирт	втор-бутиловый спирт	трет-бутиловый спирт
первичный	вторичный	третичный

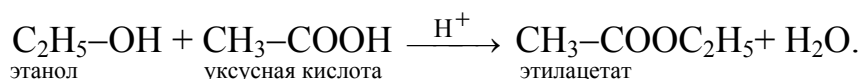
Продemonстрируем связь между строением функциональной группы и реакционной способностью молекулы на примере спиртов: вследствие большой разности электроотрицательности кислорода, водорода и углерода связи $C-O$ и $O-H$ сильно поляризованы и отличаются от малополярных связей ($C-C$ и $C-H$) пониженной прочностью и более высокой реакцион-

ной способностью: $\equiv\text{C}^{\sigma+} \rightarrow \text{O}^{\sigma-} \leftarrow \text{H}^{\sigma+}$. Частично положительные заряды на атоме С и Н обеспечивают их электрофильную активность. Поэтому для спиртов характерны реакции взаимодействия с *нуклеофильными* реагентами по атомам С и Н:

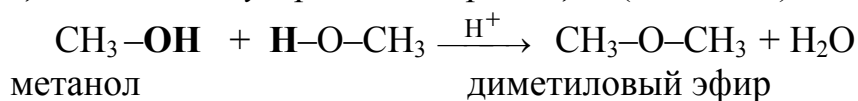
кислотные свойства:



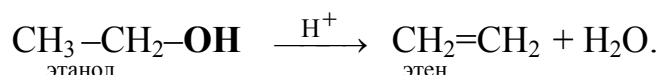
реакция этерификации:



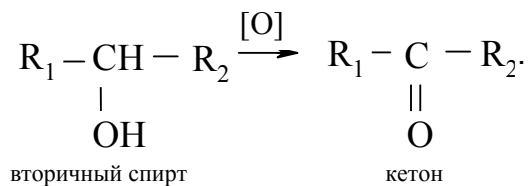
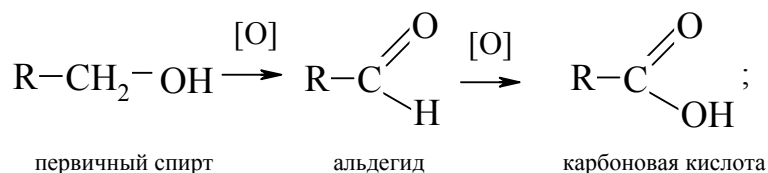
реакция межмолекулярной дегидратации ($t < 170^\circ\text{C}$):



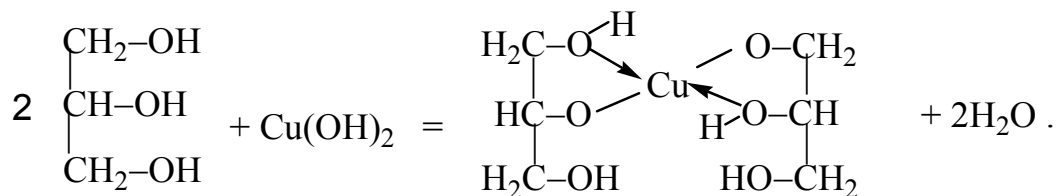
реакция внутримолекулярной дегидратации ($t > 170^\circ\text{C}$):



Окисление спиртов зависит от положения группы $-\text{OH}$ в углеродной цепи. Первичные спирты окисляются в альдегиды, вторичные – в кетоны. Третичные спирты окисляются только с разрывом углерод-углеродной связи. В качестве окислителей могут быть $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , CuO :

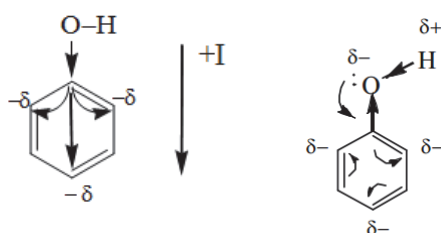


Наличие нескольких OH -групп в молекулах многоатомных спиртов обуславливает увеличение подвижности и способности к замещению водорода гидроксильных групп по сравнению с одноатомными спиртами. Поэтому в отличие от алканолов многоатомные спирты взаимодействуют с гидроксидами тяжелых металлов, например, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ голубого цвета растворяется в глицерине и этиленгликоле с образованием ярко-синего раствора глицерата меди (II):



Эта реакция является *качественной реакцией на многоатомные спирты*.

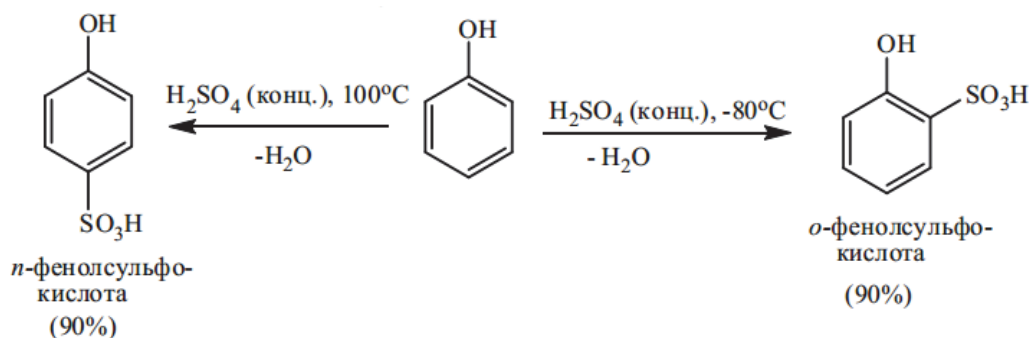
Реакционная способность OH- группы может существенно изменяться за счет мезомерных эффектов с участием неподеленных электронных пар атома кислорода.



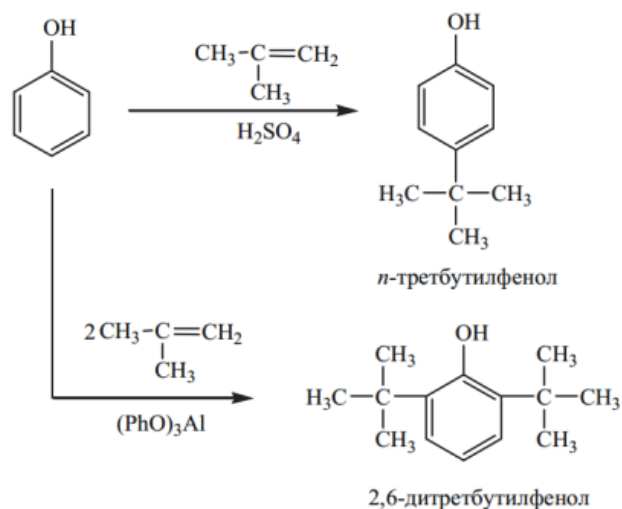
Такие изменения отчетливо проявляются в молекулах ароматических спиртов, фенолов, в которых гидроксильная группа связана с бензольным кольцом. Поэтому фенол в отличие от спиртов проявляет свойства слабых кислот, его иногда называют *карболовой кислотой* ($K_{\text{дис}} \approx 10^{-10}$):



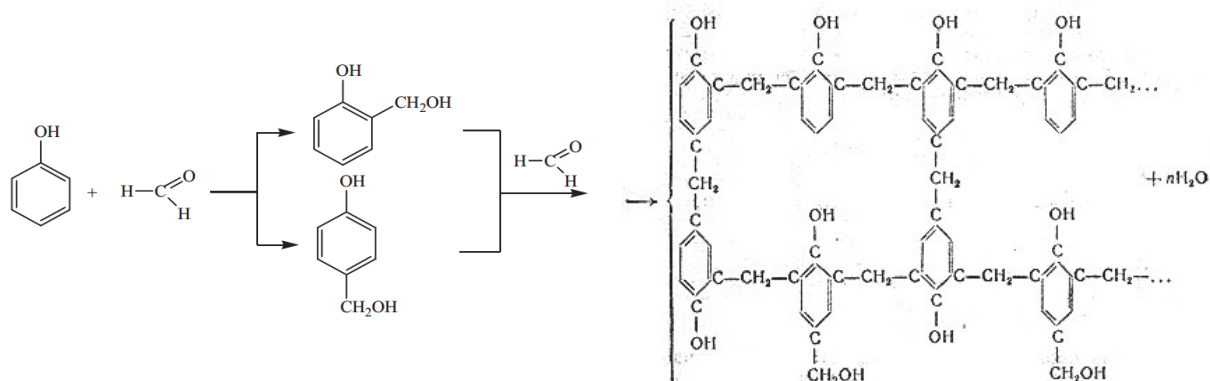
Фенолы реагируют со щелочами, образуя легкогидролизующиеся соли — феноляты. Благодаря мезомерному эффекту в молекуле фенола электрофильная реакционная способность атома Н выше, а атома С — значительно ниже в сравнении с алифатическими спиртами. Поэтому нуклеофильная активность фенола понижена, так как неподеленные пары атомов кислорода делокализованы, атомы углерода в бензольном кольце приобретают повышенную электронную плотность и вступают в реакции *электрофильного замещения* (галогенирование, нитрование, сульфирование), преимущественно в орто- и параположения:



Аналогично протекают реакции алкилирования:



Реакции *конденсации* фенола с алифатическими альдегидами в щелочной или кислой среде протекают с образованием высокомолекулярных соединений – фенолоформальдегидных смол:



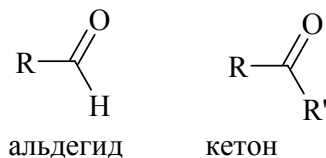
Для фенола характерна цветная реакция с хлоридом железа (III) (фиолетовое окрашивание). Ее используют для *качественного определения фенола*.

Простые эфиры ($R-O-R$) в отличие от спиртов не образуют водородной связи между молекулами, поэтому по сравнению с соответствующими спиртами их температуры кипения ниже, например, диметиловый эфир (CH_3-O-CH_3) $23,7^\circ C$, метиловый спирт (CH_3OH) $65^\circ C$.

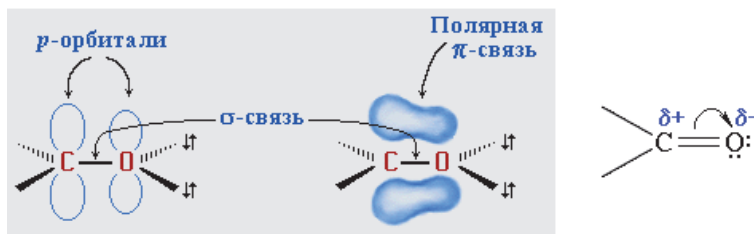
Они не смешиваются с водой, но частично растворяются в ней. Эфиры – хорошие растворители органических веществ, имеют приятный запах.

3.3.2. Альдегиды, кетоны

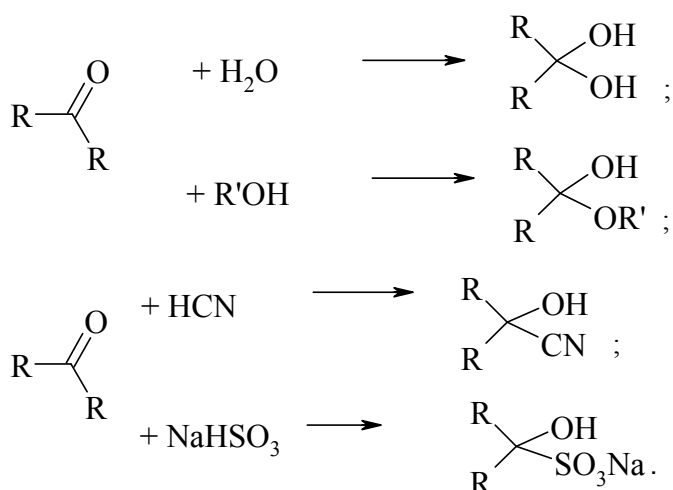
Оксосоединения в зависимости от того, с каким из углеродных атомов соединен атом кислорода, разделяют на альдегиды и кетоны:



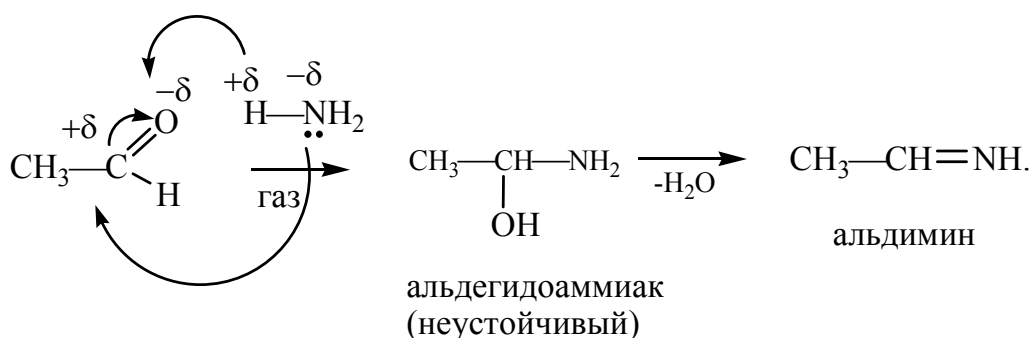
Реакционная способность оксосоединений определяется главным образом сильной поляризацией связи $\dots\text{C}=\text{O}$:



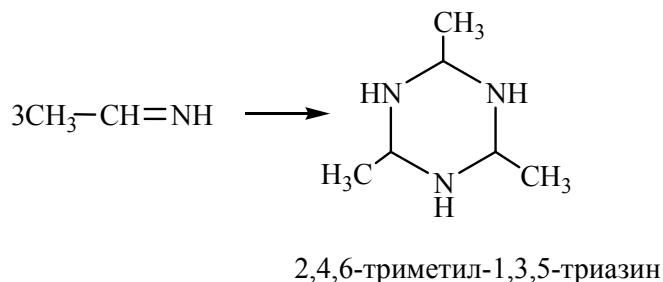
Наиболее характерны для оксосоединений реакции взаимодействия с нуклеофилами по атому углерода в карбонильной группе, имеющему частичный положительный заряд. Это реакции присоединения по двойной связи ($\text{C}=\text{O}$) молекул воды, спиртов, циановодородной кислоты, гидросульфита натрия:



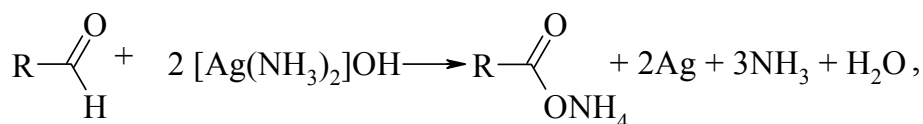
Взаимодействие альдегидов и кетонов с аммиаком, его производными (NH_2OH , $\text{NH}_2\text{-NH}_2$) происходит аналогично, с отщеплением молекулы воды:



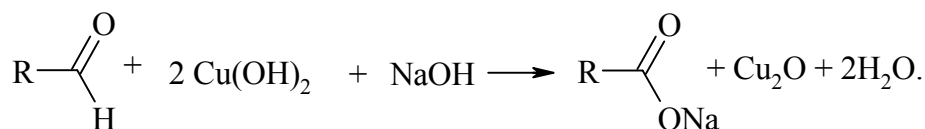
Альдимины нестойки и вступают в реакции циклизации:



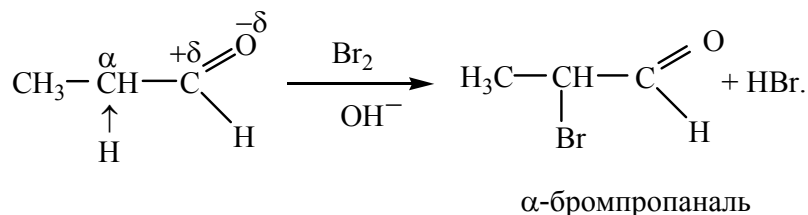
Окисление альдегидов аммиачным раствором оксида серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ или свежеосажденным гидроксидом меди (II) является *качественной* реакцией на альдегиды. В первой реакции – реакции серебряного зеркала – осаждается металлическое серебро на стенках сосуда:



а во второй образуется красный осадок оксида меди (I):

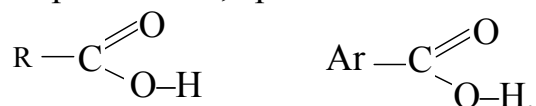


В предельных альдегидах и кетонах под влиянием карбонильной группы особую подвижность приобретают атомы водорода в α -положении, поэтому они легко подвергаются замещению, например, хлорированию, бромированию (в присутствии щелочи):

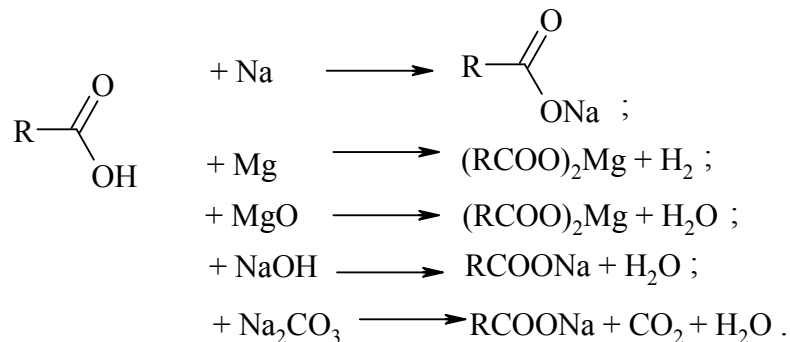


3.3.3. Карбоновые кислоты и их функциональные производные

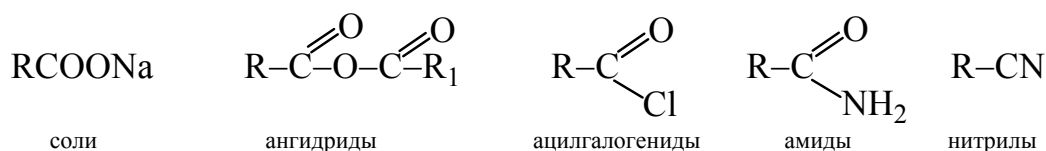
Органические соединения, содержащие карбоксильную группу —COOH , связанную с алкильной (R–) или арильной (Ar–) группами, называют *карбоновыми кислотами*. В зависимости от характера радикала различают предельные, непредельные, ароматические кислоты:



Карбоновые кислоты циклического строения ($C_n H_{2n-1} COOH$) называют *нафтеновыми*. По числу карбоксильных групп различают *одно-* ($HCOOH$), *двухосновные* ($HOOC-COOH$) и т. д. карбоновые кислоты. Это слабые кислоты, по аналогии с минеральными кислотами образуют соли:

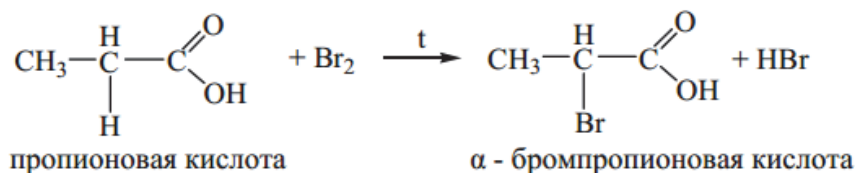


При замещении в карбоновой кислоте OH -группы образуются её производные:



Ангидриды кислот, ацилгалогениды очень реакционноспособны, реагируют со спиртами, с аминами, аммиаком.

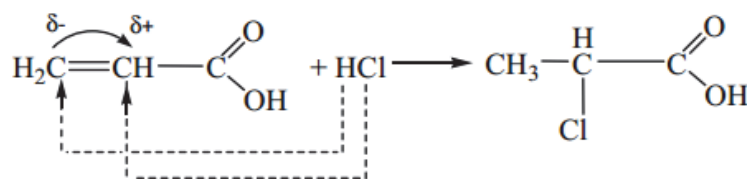
Под влиянием карбоксильной группы наиболее легко замещаются атомы водорода в α -положении по отношению к ней. При галогенировании образуются галогенкарбоновые кислоты:



Введение галогена в молекулу кислоты увеличивает во много раз силу последней и приближает ее в этом отношении к сильным неорганическим кислотам ($K_{\text{дис}} \text{CH}_3\text{COOH} = 17,7 \cdot 10^{-5}$, а $K_{\text{дис}} \text{CCl}_3\text{COOH} = 2 \cdot 10^{-1}$).

Важнейшими представителями *высших одноосновных кислот* являются пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$ и стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$ кислоты.

Непредельные карбоновые кислоты в результате влияния кратной связи на карбоксильную группу более сильные, чем предельные. Они вступают во все характерные реакции на карбоксильную группу и на кратную связь. Реакции присоединения ($HGal$, H_2O) по месту двойной связи протекают против правила Марковникова:

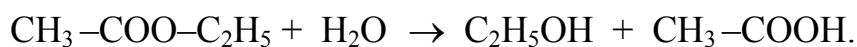


Наиболее важны олеиновая кислота $C_{17}H_{33}COOH$ (одна двойная связь), линолевая кислота $C_{17}H_{31}COOH$ (две двойные связи) и линоленовая кислота $C_{17}H_{29}COOH$ (три двойные связи). Эти кислоты в виде эфира с глицерином входят в состав многих растительных масел, применяются в качестве флотореагентов.

Одним из способов получения карбоновых кислот является гидролиз нитрилов:



Практическое значение имеют и *сложные эфиры*. Их общая формула $RCOOR^1$. Сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот (глицериды) называют *жирами*. В состав твердых жиров входят предельные кислоты. Жидкие жиры, называемые *маслами*, составлены непредельными кислотами: олеиновой, линолевой, линоленовой. Сложные эфиры подвергаются гидролизу в кислой или щелочной среде с образованием спирта и кислоты:

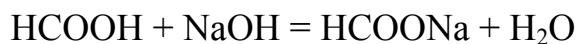


Щелочной гидролиз сложных эфиров называют *омылением*. При щелочном гидролизе жиров получают глицерин и смесь солей высших кислот – *мыла*. Смеси растительных масел с минеральными используют для приготовления некоторых смазочных масел. На основе эфиров карбоновых кислот и многоатомных спиртов разработаны смазочные масла для металлургического оборудования, применяемые при температурах до $120^\circ C$, а со специальными присадками и до температуры $200^\circ C$.

Пример 1. В производственном помещении произошла утечка раствора муравьиной кислоты. Часть раствора испарилась. Определите содержание муравьиной кислоты в воздухе цеха. Для этого пропустите определенный объем воздуха через 50 мл 0,005 N раствора NaOH до исчезновения окраски индикатора – фенолфталеина. С этой целью подключите склянку Дрекселя со щелочью к вакуумному насосу. Время проведения анализа составило 20 мин 40 с, скорость подачи воздуха – 12 л/мин. Используйте полученные данные для расчета концентрации кислоты в воздухе и укажите в ответе ее значение в мг/л.

Решение

1. При пропускании воздуха, содержащего муравьиную кислоту, через раствор гидроксида натрия протекает реакция нейтрализации:



2. Нормальность раствора гидроксида натрия равна его молярной концентрации. Определим количество вещества NaOH, находящегося в растворе:

$$n(\text{NaOH}) = C_M \cdot V_{\text{р-ра}} = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 0,005 \text{ л} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

В реакцию вступило такое же количество муравьиной кислоты. Масса этого количества кислоты составляет:

$$m(\text{НСООН}) = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot 46 \text{ г/моль} = 11,5 \cdot 10^{-3} \text{ г},$$

где молярная масса муравьиной кислоты 46 г/моль.

3. Чтобы определить объем воздуха, в котором находится 11,5 мг муравьиной кислоты, нужно скорость подачи воздуха умножить на время проведения анализа, причем время надо взять в минутах, т. е. 20,67 мин:

$$V = 12 \text{ л/мин} \cdot 20,67 \text{ мин} = 248 \text{ л}.$$

Таким образом, в 248 л воздуха находится 11,5 мг кислоты, и, следовательно, ее концентрация в воздухе составляет: $11,5 \text{ мг} : 248 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 46,4 \text{ мг/м}^3$.

Ответ: 46,4 мг/м³.

3.4. Органические азотные и серосодержащие соединения

К азотсодержащим органическим соединениям относятся соединения, молекулы которых содержат азотсодержащие функциональные группы.

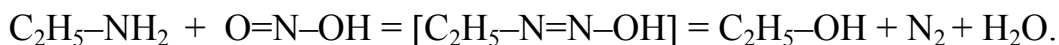
Нитросоединения, нитрозосоединения в молекулах содержат *нитро- и нитрозогруппы*: $-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$. Высокая степень окисления азота определяет окислительные свойства нитросоединений, а нитрозосоединения могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Нитрилы, или *цианиды*, содержат атом азота, связанный тройной связью с концевым атомом углеродного скелета: $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$. Связь $\text{C}\equiv\text{N}$ сильно поляризована, что позволяет нитрилам присоединять нуклеофильные реагенты, например, воду (реакция гидролиза), продуктом которой являются карбоновые кислоты.

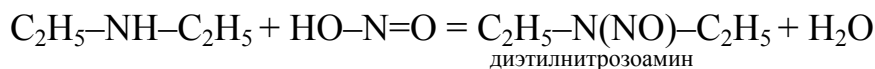
Амины рассматривают как производные аммиака, в котором атомы водорода могут быть частично или полностью замещены на алкилы. Различают *первичные* $\text{R}-\text{NH}_2$, *вторичные* $(\text{R})_2-\text{NH}$ и *третичные* $(\text{R})_3-\text{N}$, четвертичные аммониевые основания $[(\text{R})_4 \text{N}]^+ \text{Cl}^-$. Подобно аммиаку, амины имеют основной характер, что обусловлено наличием у атома азота неподеленной электронной пары. Молекулы аминов способны образовывать

комплексы с ионами переходных металлов, что находит широкое применение их во флотации руд, экстракции в виде катионных собирателей типа $[(R)_4 N]^+ Cl^-$.

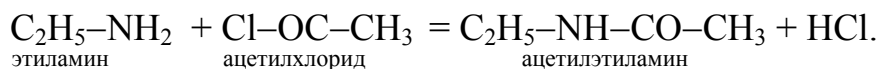
Аминогруппа весьма реакционноспособна благодаря наличию связанных с атомом азота подвижных атомов водорода (реакции с азотистой кислотой, алкилирования, ацилирования и др.). Первичные амины взаимодействуют с азотистой кислотой с образованием спирта и азота:



Вторичные амины образуют так называемые *нитрозоамины*:

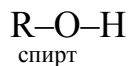


Действуя на первичные или вторичные амины уксусным ангидридом или ацетилхлоридом, получают *ацетильные производные аминов*:



Среди органических соединений можно выделить несколько классов, являющихся сернистыми аналогами кислородсодержащих соединений – спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот.

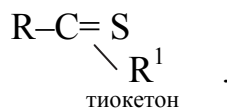
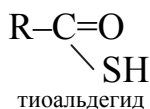
Сернистыми аналогами спиртов являются тиолы или меркаптаны:



В отличие от спиртов тиоспирты не ассоциированы, и потому кипят при более низкой температуре. Например: CH_3OH ($T_{кип} = 64,7^\circ C$) и CH_3-SH (метантиол, метилмеркаптан) ($T_{кип} = 7,6^\circ C$).

Тиолы обладают более выраженными кислотными свойствами, чем соответствующие спирты, в результате они растворяются в водных растворах щелочей, образуя соли – тиоляты (меркаптиды) $R-SNa$.

Сернистыми аналогами оксосоединений являются тioenальдегиды и тioenокетоны:



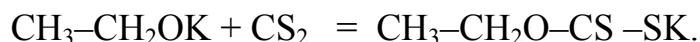
В отличие от спиртов тиолы ($R-SH$) легко окисляются на воздухе с образованием *дисульфидов* ($R-S-S-R$), а в присутствии сильных окислителей образуют *сульфонокислоты* ($R-SO_3H$), называемые *сульфоновыми кислотами*.

Органические производные сероводорода $R-S-R'$ называют *тиоэфирами*, (*сульфидами*). Это нейтральные маслянистые жидкости с неприятным запахом, не растворяются в воде, но растворяются в спирте, эфире и сами являются растворителями. Кипят тиоэфиры при более высокой температуре, чем соответствующие тиоспирты. Например, диэтилсульфид кипит при 92 °С, этантиол – при 35 °С.

По химическим свойствам сульфиды — вещества нейтральные, но более реакционноспособные, чем обычные эфиры. При действии окислителей образуются *сульфоксиды* ($R-SO-R$), или *сульфоны* (RSO_2R), в зависимости от количества окислителя, которые применяют как экстрагенты металлов и флотореагенты. Так, *диалкилсульфиды* экстрагируют из растворов кислот палладий, серебро, золото, платину и ртуть, а сульфоксиды извлекают металлы из ртутно-сурьмяных и медно-висмутовых руд лучше, чем сульфиды.

Соли *сульфокислот* применяют в качестве поверхностно-активных и моющих веществ, эмульгаторов, растворителей и пластификаторов, а также флотореагентов.

В обогащательной практике широко используют соли дитиоугольной кислоты – *ксантогенаты*. Получают их взаимодействием алкоголятов щелочных металлов с сероуглеродом в воде, спирте или ацетоне, например, этилксантогенат калия образуется по реакции



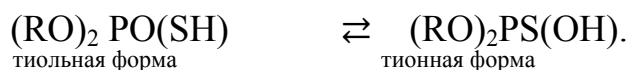
В присутствии влаги ксантогенаты разлагаются по схеме



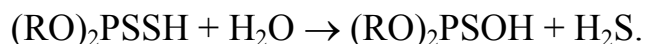
Эфиры дитиоугольной кислоты: этил-, изопропил-, бутил- и изобутилксантогенат – прекрасные флотореагенты-собиратели различных руд.

В промышленной практике используют *аэрофлоты* – *диалкилдитиофосфаты* – кислые эфиры и соли дитиофосфорной кислоты, состав которых можно выразить общей формулой $(RO)_2PSS^-Me^+$ и $(ArO)_2PSS^-Me^+$, где R – углеводородный, а Ar – ароматический радикалы; $M^+ = H^+, K^+, Na^+, NH_4^+$.

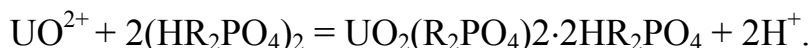
Диалкилтиофосфаты в водных растворах присутствуют в двух таутомерных формах:



Диалкилдитиофосфаты являются более слабыми собирателями, чем ксантогенаты, при флотации сульфидных минералов меди, свинца, но селективными при флотации пирита и неактивированного сфалерита. В водной среде при нагревании диалкилдитиофосфорные кислоты постепенно разрушаются с выделением сероводорода:



Эффективными экстрагентами для извлечения скандия из кислых нитратных растворов, урана из сернокислых растворов и других металлов являются Ди(2-этилгексил) фосфорная кислота, или Д2ЭГФК общей формулы HR_2PO_4 , и соли аминов. Эти экстрагенты используют в виде растворов в керосине, причем Д2ЭГФК находится в растворе в форме димера. Экстракция Д2ЭГФК протекает по механизму катионного обмена:



3.5. Высокомолекулярные соединения

Высокомолекулярные соединения (ВМС) представляют собой вещества, состоящие из молекул больших размеров, большой молекулярной массы (порядка сотен, тысяч, миллионов и больше). Молекулы (макромолекулы) ВМС построены из большого числа повторяющихся фрагментов – *мономерных звеньев*, соединенных между собой ковалентными связями [7, с. 603]. Число элементарных звеньев в макромолекуле, обозначаемое индексом n , является одной из характеристик полимера и называется *степенью полимеризации*.

Пример 2. Укажите число атомов углерода в цепи макромолекулы полимера, полученного полимеризацией этилена, если его средняя молекулярная масса составляет 280 000 [7, с.116].

Решение

1. Уравнение полимеризации: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \xrightarrow{\text{кат.}} [-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-]_n$.
2. Рассчитаем массу элементарного (повторяющегося) звена $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ макромолекулы полимера. Она равна 28.
3. Определим степень полимеризации полиэтилена: $280000/28 = 10\,000$.
4. В одном звене содержится 2 атома углерода, поэтому во всей макромолекуле их будет $1\,000 \cdot 2 = 2\,000$.

Ответ: 2 000.

Часто полимеры содержат в составе молекул два и более типов элементарных звеньев: ... $-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-$... Такие вещества называют *сополимерами*.

По химическому составу мономерных звеньев полимеры делятся на органические, элементоорганические и неорганические. Примерами могут быть полиэтилен $\text{H}-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n-\text{H}$, полисилоксан $-(\text{SiR}_2-\text{O}-)_n-$ и оксид магния $-(\text{Mg}-\text{O}-)_n-$, соответственно. Различают полимеры по природе атомов главной цепи макромолекул – *гомоцепные* и *гетероцепные*.

Широко распространены полимеры в природе: каучук, целлюлоза, крахмал, белки, алюмосиликаты и т. д. Химической модификацией при-

родных полимеров получают *искусственные* полимеры типа эфиров целлюлозы (например, вискоза, нитроцеллюлоза и др.). Известно большое число синтетических полимеров (смолы, пластмассы, волокна и др.), которые получают полимеризацией и поликонденсацией. Известны полимеры, ВМС, в молекулах которых невозможно выделить одинаковые мономерные звенья. К ним относятся нефтяные смолы, асфальтены, многие белки (кератин, альбумин и др.). Высокомолекулярные соединения обладают целым рядом интересных свойств: некоторые из них, будучи растворены в соответствующих растворителях, дают лаки, клеи и пленкообразующие вещества (полиэтилен, полистирол), другие обладают высокой эластичностью (каучуки), третьи являются прекрасными изоляторами (эбонит). *По отношению к нагреванию* выделяют термопластичные и термореактивные полимеры. *Термопластичные* полимеры способны размягчаться при нагревании и вновь затвердевать при охлаждении, сохраняя физические и химические свойства. *Термореактивные* полимеры при повышении температуры сначала становятся пластичными, но затем, затвердевая (под влиянием катализаторов или отвердителей), переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

По характеру поведения полимеры под воздействием механических нагрузок (при комнатной температуре) делят на три группы:

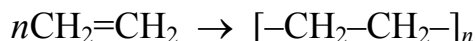
1) *текущие*, имеющие аморфное строение, необратимо меняющее свою форму под воздействием незначительных механических нагрузок (низкомолекулярный полиизобутилен, резолы);

2) *высокоэластичные* (эластомеры), имеющие в ненапряженном состоянии аморфное строение (каучуки, резина) и обратимо деформируемые под воздействием относительно небольших нагрузок;

3) *твердые*, имеющие аморфное или кристаллическое строение, мало изменяют свою форму при больших нагрузках.

Все полимеры нелетучи, не способны перегоняться, весьма чувствительны к воздействию внешних факторов. Большинство из них при повышении температуры размягчаются постепенно и не имеют определенной температуры плавления. При растворении большинство полимеров (желатин в воде, каучук в бензине) набухают и образуют растворы, обладающие исключительно высокой вязкостью даже при малых концентрациях. Характерной структурой многих твердых полимеров является волокнистая структура, обуславливающая анизотропию свойств и высокую механическую прочность. Ценным практическим свойством большинства полимеров является высокоэластичность.

Получают полимеры реакцией *полимеризации* за счет раскрытия кратных (двойных или тройных) связей или циклов в молекуле мономера без выделения побочных продуктов реакции, например:

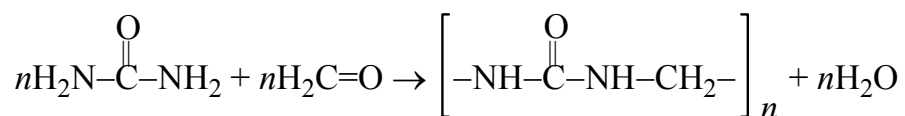


и реакцией поликонденсации – за счет взаимодействия реакционноспособных атомов или групп атомов в молекуле мономера с образованием низкомолекулярных побочных продуктов реакции (H_2O , HCl), например:



где n – степень полимеризации.

Пример 3. Реакцией поликонденсации карбамида (мочевины) и формальдегида получают аминформальдегидные полимеры [4, с. 118]:



Рассчитайте объем воды (л), который выделится при взаимодействии мочевины с 1 т формальдегида.

Решение

1. Рассчитаем $M_r(\text{CH}_2\text{O}) = 30$ г/моль; $M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18$ г/моль.
2. Количество вещества формальдегида: $n = 1 \cdot 10^6 / 30 = 3,3 \cdot 10^4$ моль.
3. Количество вещества воды $n = 3,3 \cdot 10^4$ моль, так как соотношение веществ по уравнению 1 : 1. Масса воды $m = n \cdot M_r(\text{H}_2\text{O}) = 3,3 \cdot 10^4 \cdot 18 = 59,4 \cdot 10^4$ г = 594 кг. С учетом того, что плотность воды равна 1 кг/л, получим 594 л.

Ответ: объем выделившейся воды составит 594 л.

Вопросы и задания

1–10. Составьте структурные формулы возможных изомеров (не более 5), назовите их по систематической и рациональной номенклатуре, укажите вид изомерии:

- | | | |
|---|---|---------------------------------------|
| 1. C_9H_{20} | 4. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ | 7. $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ |
| 2. $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ | 5. $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ | 8. $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{S}$ |
| 3. C_5H_6 | 6. C_4H_8 | 9. $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ |
| | | 10. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ |

11–21. Составьте структурные формулы соединений:

11. Изопропилацетилен, метилэтиловый эфир, амид уксусной кислоты.
12. Бутилметан, диизопропилсульфид, хлорангидрид уксусной кислоты.
13. 2,3-диметилбензол, 3-карбокспентан, пропилэтиловый эфир.
14. 1-пентен-4-ин, фенол, *o*-толуиловый альдегид.
15. Изопропилэтилен, метилнитрил, 2-метилбензойная кислота.
16. 3-метил-1-бутин, метоксибутан, метилизобутиловый эфир.

17. 4,4-диметилпентен, изопропилсульфид, изопропилметилкетон.
 18. 2,3-пентандион, 2-пропанамин, 2-аминобензолсульфо кислота.
 19. 2-метилбутан, *втор*-пропилуксусный альдегид, *м*-нитрофенол.
 20. Бензиловый спирт, 2-метилэтановая кислота, метилэтилкетон.
 21. Ксилол, *о*-нитрофенол, бутаналь.
 22-29. Напишите уравнения реакций, указав условия их протекания, названия полученных соединений по систематической номенклатуре:
22. 3-гексин + KMnO_4 + H_2SO_4 = ...;
 2-метилпропионат натрия + NaOH = (при сплавлении);
 Стирол + $\text{Br}_{2(\text{p-p})}$ =;
23. Диметилэтилен + KMnO_4 + H_2SO_4 =;
 Бензоат натрия + NaOH = (при сплавлении);
 Циклопропан + Br_2 =;
24. Метилбензол + KMnO_4 + H_2SO_4 =;
 Ацетат натрия + NaOH = (при сплавлении);
 Этилхлорид + изоамилбромид + Na =;
25. Циклопропан + Cl_2 =;
 4-метил-2-пентин + $\text{Br}_{2(\text{p-p})}$ =;
 Стирол + KMnO_4 + H_2O =;
26. Циклогексан + Cl_2 =;
 4-метил-2-пентин + KMnO_4 = (при нагревании);
 Стирол + HBr =;
27. Бензол + Cl_2 =;
 4-метил-2-пентин + $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ =;
 Бутин + Br_2 =;
28. 3-метилпентан + HNO_3 =;
 Винилбензол + Br_2 =;
 Диметилацетилен + H_2O = (соли Hg^{2+}).....;
29. Толуол + HNO_3 =;
 Циклогексан + HNO_3 =;
 Изобутилен + H_2O =;
- 30-38. Укажите название способа получения углеводородов, приведенных в задании, условия протекания процесса и закончите уравнения:
30. бензол + 1-бромпропан = (кат AlCl_3).....;
 31. $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COONa}$ + H_2O (электролиз).....;
 32. $(\text{CH}_3)_2\text{CH—COONa}$ + H_2O (электролиз);
 33. $(\text{CH}_3)_2\text{CH—Br}$ + $\text{KOH}_{\text{спирт}}$ =;
 34. $\text{CH}_2\text{Br—CH}_2\text{Br}$ + $\text{KOH}_{\text{спирт}}$ =;
 35. CaC_2 + H_2O =;
 36. Na_2C_2 + CH_3I =;

37. $\text{Na}_2\text{C}_2 + \text{CH}_3\text{I} = \dots$;
38. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl} + \text{NaOH}_{\text{спирт}} = \dots$;
39. Углеводород содержит 82,76 % углерода. Определите формулу этого вещества, если 1 л его паров (н.у.) имеет массу 2,59 г.
40. Установите молекулярную формулу вещества, содержащего 8 % углерода и 92 % хлора, если молекулярная масса вещества 154.
41. Определите формулу алкана, если при сгорании 4,3 г образца алкана выделились 6,3 г воды и оксид углерода (IV) объемом при н.у. 6,72 л.
42. При нитровании 3 моль бензола и этилена образовалось 224 г осадка. Определите массовые доли бензола и этилена в смеси.
43. Дихлорид, полученный количественным присоединением 3,36 л (н.у.) хлора к алкену при гидролизе водным раствором щелочи, превратился в 9,12 г двухатомного спирта. Определите формулу алкена, если выход реакции гидролиза равен 80 %.
44. Алкен присоединил 24,3 г бромоводорода. При нагревании полученного продукта с водным раствором гидроксида калия с выходом 60 % образовалось 10,8 г спирта. Определите формулу исходного алкена.
45. При гидрировании 3,9 г ацетиленов образовалась смесь этана и этилена. При пропускании этой смеси через раствор брома образовалось 9,4 г дибромэтана. Определите массовую долю этана в его смеси с этиленом.
46. Какой объем раствора азотной кислоты ($\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$) с массовой долей 25 % требуется для нитрования бензола массой 156 г.
47. Из природного газа объемом 11 л (н.у.) получили 11 г хлорметана. Определите объемную долю метана в природном газе, если выход хлорметана равен 50 %.
48. Сколько граммов брома потребуется для полного галогенирования 112 л ацетиленов.
49. Укажите качественные реакции, с помощью которых можно отличить толуол, этан, этилен. Напишите уравнения реакций.
50. Укажите качественные реакции, с помощью которых можно отличить 1-пентин от пентана и бензола? Напишите уравнения реакций.
51. Определите сходство и различие свойств, строения аренов с этиленовыми углеводородами. Напишите уравнения соответствующих реакций.
52. В трех банках находятся метан, этилен и ацетилен. Предложите, как определить экспериментально каждый газ.
53. Приведите уравнения реакций, при помощи которых можно получить этиленгликоль и глицерин (из жиров, пропиленов, ацетиленов).
54. Установите строение углеводорода состава C_5H_8 , который не реагирует с аммиачным раствором оксида меди (I), а в условиях реакции Кучерова присоединяет одну молекулу воды с образованием кетона.

55. Предложите способы (условия) получения 2-метил-2-бутанола из 1-бром-2-метилбутана.

56. Напишите уравнения реакций, позволяющие различить крезол, циклогексанол и бензойную кислоту. Назовите продукты их реакций.

57. Установите структурную формулу вещества C_3H_6O , если оно восстанавливает реактив Феллинга, дает реакцию серебряного зеркала, а при действии PCl_5 образует C_3H_5Cl .

58. Составьте структурную формулу соединения $C_4H_{10}O$, которое реагирует с натрием, а при окислении превращается в 2-бутанон.

59. Составьте молекулярную формулу органического вещества, если в нем мольное соотношение $C:H:O$ равно 1:3:1 и известно, что оно получено окислением соответствующего углеводорода водным раствором перманганата калия на холоду. Напишите уравнение реакции получения данного вещества.

60. Известно, что при действии спиртового раствора KOH на 3-хлоро-1-метилциклогексан образуется соединение, которое окисляется перманганатом калия в нейтральной среде. Составьте уравнение реакции и структурную формулу конечного продукта реакции, назовите его по правилам IUPAC.

61. Приведите уравнения реакций опытов, в которых проявляется влияние функциональных групп атомов в молекуле фенола.

62. Почему мутнеет раствор фенолята натрия: а) если к нему добавляют соляную кислоту; б) если через него пропускают оксид углерода (IV). Приведите уравнения соответствующих реакций.

63. Объясните, в чем отличие взаимодействия брома с бензолом от взаимодействия брома с фенолом.

64. Что образуется при взаимодействии фенола и бензилового спирта: а) с гидроксидом натрия; б) уксусной кислотой. Поясните сущность взаимного влияния атомов в молекуле.

65. Чем отличается по химическим свойствам нафтол: а) от этиленгликоля; б) 2-фенилэтанола. Ответ поясните уравнениями реакций.

66. Сравните действие а) раствора $KMnO_4$; б) раствора хлорида железа(II) на растворы фенола и этилового спирта. Поясните сущность взаимного влияния атомов в молекуле.

67. Напишите уравнения реакций, позволяющих через ряд стадий получить бутадиеновый каучук из этанола.

68. В одной из пробирок находится этиленгликоль, во второй – этиловый спирт, в третьей – водный раствор фенола. Приведите уравнения реакций, позволяющих различить эти вещества.

69. Объясните изменение кислотных свойств в ряду одноатомный спирт – многоатомный спирт – фенолы – тиоспирты. Ответ подтвердите соответствующими уравнениями.

70. Предложите два способа для получения фенола из бензола. Объясните влияние ароматического кольца на кислотные свойства фенола.

71. Сколько граммов осадка образовалось, если сожгли 4,7 г фенола, а образовавшийся углекислый газ пропустили через раствор щелочи, взятый в избытке.

72. При действии избытка металлического натрия на смесь, содержащую 6,2 г этиленгликоля, выделилось 5,6 л водорода (н.у.). Вычислите процентное содержание глицерина в смеси.

73. Рассчитайте массу KMnO_4 , необходимую для окисления 56 л этилена до этиленгликоля в водной среде. Напишите уравнения реакций.

74. Рассмотрите промышленный способ получения фенола. Сколько кислорода (л) потребовалось для окисления кумола, если получено 9,4 г фенола.

75. При взаимодействии 1,15 г спирта с металлическим натрием выделилось 214,6 мл водорода (н.у.). Определите молекулярную массу спирта.

76. Укажите молекулярную массу спирта, если при его дегидратации массой 43,02 г выделилось 8,8 г H_2O .

77. Найдите формулу предельного одноатомного спирта, если при дегидратации его объемом 37 мл и плотностью 1,4 г/мл получен алкен массой 39,2 г.

78. При добавлении к раствору фенола в бензоле массой 40 г избытка бромной воды был получен осадок массой 9,93 г. Определите массовую долю фенола в растворе.

79. Рассчитайте массу тринитрофенола, который образуется при взаимодействии фенола с 80%-ным раствором азотной кислоты объемом 300 мл ($\rho = 1,45$ г/мл).

80. Объясните, что представляет собой «сухое горючее». Напишите уравнение его получения.

81. Охарактеризуйте процесс полимеризации альдегидов. Напишите уравнение циклической полимеризации ацетальдегида.

82. Укажите реакции, с помощью которых можно отличить ацетон от изомерного ему пропионового альдегида.

83. Рассмотрите реакции замещения альдегидов на примере уксусного альдегида.

84. Реакции конденсации альдегидов, кетонов. Напишите уравнение альдольно-кетоновой конденсации ацетальдегида.

85. Укажите тип реакций и напишите уравнения, отражающие взаимодействие пропаналя $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ с: а) с гидросульфитом натрия; б) синильной кислотой; в) бромом.

86. Напишите уравнения реакций метилэтилкетона с: а) синильной кислотой; б) бромом; в) гидросульфитом натрия. Укажите тип реакции.

87. Объясните, в чем отличие реакции окисления масляного альдегида и метилэтилкетона. Напишите уравнения реакций. Какое нужно осуществить взаимодействие, чтобы из продуктов реакции получить соответствующее дигалогенпроизводное углеводородов.

88. Напишите схему конденсации формальдегида с фенолом. Укажите промышленное значение данного взаимодействия.

89. Укажите промышленные и лабораторные способы получения альдегидов. Напишите уравнения реакций получения ацетона, гексанона, метилизопропилкетона пиролизом соответствующих карбоновых кислот.

90. Охарактеризуйте промышленные и лабораторные способы получения формальдегида, ацетона. Напишите уравнения соответствующих реакций.

91. Охарактеризуйте роль магнийорганических соединений в синтезе оксосоединений. Какие соединения образуются при реакции изопропилмагниййодида с указанными реагентами (с последующим гидролизом): а) формальдегидом; б) ацетоном.

92. Сточные воды, содержащие 20 г/л формальдегида, подвергли очистке продувкой острым паром, в результате чего концентрация примеси снизилась до 0,01 моль/м³. Определите, во сколько раз уменьшилось содержание этой примеси и возможен ли сброс очищенных стоков в открытый водоем (ПДК формальдегида составляет 0,1 мг/л).

93. Сточные воды производства фенолформальдегидных смол содержат 0,003 моль/л формальдегида. Во сколько раз эта величина превышает ПДК для формальдегида, которая составляет 0,1 мг/л.

94. В сточные воды предприятия объемом 10 м³ было сброшено 5 кг формалина (40%-ный водный раствор формальдегида). Во сколько раз в стоках превышена ПДК формальдегида, составляющая 0,1 мг/л.

95. В цехе площадью 200 м² и высотой потолков 6 м произошел выброс 10 г паров ацетальдегида. Рассчитайте концентрацию примеси в атмосфере цеха и сделайте вывод о целесообразности очистки воздуха (ПДК ацетальдегида составляет 0,4 мг/м³).

96. В цветной металлургии метилизобутилкетон используют для экстракции церия из его азотнокислых растворов; при этом часть экстрагента попадает в сточные воды. Рассчитайте максимально допустимое содержание экстрагента (в молях) в 10 м³ стоков, сбрасываемых в водоем, если его ПДК составляет 1,0 мг/л.

97. Циклогексанон C₆H₁₀O используется в гидрометаллургии в качестве нейтрального экстрагента. Определите объем (л) циклогексанона, необходимый для приготовления 10 кг его 15%-ного раствора в керосине (плотность циклогексанона составляет 0,95 г/см³).

98. Для синтеза некоторых экстрагентов и флотореагентов применяется 2-пропанон. Рассчитайте его концентрацию (мг/л) в сточных водах предприятия, в 8 м³ стоков которого сбросили 0,5 л этого соединения ($\rho = 0,79$ г/см³).

99. В заполненную емкость для сбора сточных вод объемом 10 м³ поступило 0,8 л ацетальдегида. Рассчитайте содержание этого токсичного вещества в стоках и определите, возможен ли их сброс в водоем. ПДК и плотность ацетальдегида составляют 0,25 мг/л и 0,78 г/см³ соответственно.

100. Опишите строение, химические свойства галогенангидридов на примере бензоилхлорида (с Н₂, этиловым спиртом, фенолом, аммиаком). Приведите соответствующие уравнения реакций и назовите образовавшиеся продукты реакций.

101. Объясните, будут ли изменяться кислотные свойства органических кислот с увеличением радикала (муравьиная), числа карбоксильных групп (уксусная, щавелевая), с введением арильного радикала (уксусная, бензойная).

102. Карбоксилирование металлоорганических соединений (RMgHal, RLi и других) является одним из способов получения карбоновых кислот. Напишите схему получения 2-метилпропановой кислоты из 2-метил-1-бромпропана.

103. Сложные эфиры. Получите этилпропионат, используя в качестве исходных соединений пропионовую кислоту, ее ангидрид и галогенангидрид. Напишите уравнения реакции щелочного гидролиза этилпропионата.

104. Мыла. Охарактеризуйте состав, свойства. Укажите, гидролизом каких природных продуктов получают мыла.

105. Ароматические кислоты. Какие продукты образуются при хлорировании бензойной, *m*-фталевой (*m*-бензолдикарбоновой) кислот, *n*-нитробензола. Назовите продукты реакций.

106. Назовите соединение, которое образуется при гидролизе продукта взаимодействия ацетилена с HCN. Напишите уравнения реакций и укажите, где в промышленности применяется этот продукт.

107. Предложите способы получения малеиновой кислоты. Напишите уравнения реакций малеиновой кислоты с Н₂, Br₂, HBr, Н₂О.

108. Для изомасляной кислоты приведите реакции получения её функциональных производных (хлорангидрид, амид, сложный эфир, натриевая соль). Укажите условия и назовите получившиеся продукты реакции.

109. Двухосновные кислоты. Сравните физические и химические свойства этих кислот с алифатическими кислотами. Приведите способы получения.

110. Ароматические кислоты. Сравните физические и химические свойства этих кислот с алифатическими кислотами.

111. Столовый уксус представляет собой 3 %-ный раствор уксусной кислоты. Сколько необходимо 80 %-ной уксусной кислоты для приготовления 2 кг уксуса.

112. Осуществите следующие превращения:



Составьте уравнения реакций и назовите образующиеся вещества.

113. Д2ЭГФК широко используется в качестве экстрагента цветных и редких металлов. Рассчитайте число молей этой кислоты, содержащихся в 3 кг 10%-ного раствора Д2ЭГФК в керосине.

114. При обогащении руд в качестве реагента-собираателя используют техническую олеиновую кислоту, выделяемую при переработке жира морских животных. Она содержит 40 % (мас.) чистой олеиновой кислоты $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$. Рассчитайте массу (кг) технической олеиновой кислоты, необходимую для флотации 100 т руды, если расход $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ составляет 0,3 кг/т руды.

115. Атмосфера цеха площадью 250 м^2 и высотой потолка 6 м, отработанный технологический раствор загрязнены муравьиной кислотой в количестве 1,0 и 0,5 моль соответственно. Определите, требуется ли очистка раствора объемом 15 м^3 и атмосферы цеха, если ПДК этой кислоты в воде составляет 1 мг/л, а в воздухе – 1 мг/м^3 .

116. Сточные воды некоторого производства объемом 10 м^3 содержат уксусную кислоту в таком количестве, при взаимодействии которого с содой выделилось бы 33,6 л диоксида углерода (н.у.). Рассчитайте концентрацию уксусной кислоты в стоках. Требуется ли очистка стоков от примеси кислоты, если ее ПДК составляет 0,01 мг/л.

117. Анализ пробы воздуха в цехе объемом $1\,200 \text{ м}^3$ показал присутствие паров уксусной кислоты с концентрацией 20 мг/м^3 . Для очистки воздуха включена вентиляционная система с фильтрами, нейтрализующими кислоту со скоростью 100 мг/мин. Рассчитайте время работы фильтров для очистки воздуха от кислоты до нормы ПДК, составляющей 5 мг/м^3 .

118. В емкость с отходами некоторого производства, содержащими 420 г одноосновной предельной кислоты, сбросили 363 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия (плотность раствора $1,1 \text{ г/см}^3$), а затем – избыток раствора гидрокарбоната натрия; при этом выделилось 112 л газа (н.у.). Определите формулу кислоты и приведите ее названия по различным номенклатурам.

119. Щавелевая кислота используется при обогащении руд в качестве модификатора флотации в виде 8%-ного водного раствора. Рассчитайте

массу технической щавелевой кислоты, содержащей 5 % примесей, которая необходима для приготовления 100 кг раствора модификатора.

120. Объясните, почему амины реагируют с кислотами. Сравните основные свойства аминов: метиламина, диметиламина, анилина и аммиака. Напишите уравнения реакций этих аминов с H_2SO_4 (разб).

121. Объясните отличие при взаимодействии первичного, вторичного и третичного амина с азотистой кислотой. Аргументируйте свой ответ на примере метиламина, диэтиламина, триметиламина.

122. Объясните механизм образования биурета из мочевины.

123. Найдите отличие в свойствах анилина и аминокислоты. Составьте соответствующие уравнения реакций.

124. Оцените верность утверждения: хелаты это стабильные комплексные соединения, образованные полидентатными лигандами, в состав которых входит одна аминогруппа. Приведите примеры.

125. Объясните, почему наибольший интерес представляет гексаметилендиамин. Предложите способ его получения из 1,3-бутадиена. Укажите области применения гексаметилендиамина.

126. Охарактеризуйте известные способы получения и свойства амидов. Напишите уравнения реакций взаимодействия метиламина с хлорангидридом, ангидридом фталевой кислоты, уксусной кислотой.

127. Охарактеризуйте полиуретановые и полиамидные смолы. Какие волокна из них получают. Составьте уравнения соответствующих схем.

128. В металлургической практике для экстракции вольфрама могут быть использованы анионообменные экстрагенты – амины (триактиламин ТОА) и соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО). Напишите структурную формулу экстрагента. Укажите, какие свойства аминов используют для экстракции металлов.

129. ТБФ – бутиловый эфир фосфорной кислоты, экстрагирует цирконий и гафний из кислых растворов нитратов этих элементов, образуя сольват по реакции: $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\text{NO}_3^- + 2\text{ТБФ} = \text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ} + 2\text{H}_2\text{O}$. Составьте структурную формулу ТБФ и укажите его свойства.

130. Тиоспирты, тиоэфиры. Укажите их свойства и способы получения. Укажите область их применения в металлургической практике.

131. Предложите, как с помощью одного реактива различить бензол, 1-гексин и анилин. Напишите уравнения протекающих реакций.

132. Тиоэфиры получают путем взаимодействия алкилгалогенидов с сульфидами или тиолятами щелочных металлов, а также действием сероводорода на олефины. Используя CH_3I и K_2S , $\text{C}_2\text{H}_4\text{SNa}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ и H_2S , напишите уравнения реакций получения соответствующих соединений.

133. Тиоспирты получают путем взаимодействия галогенпроизводных с гидросульфидом натрия, пропусканием паров спирта и сероводорода над нагретым Al_2O_3 , взаимодействием алкенов с сероводородом в кислой среде. Используя CH_3I и NaSH , $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ и H_2S , 2-метилпропен и сероводород, напишите уравнения реакции и назовите полученные продукты.

134. Для экстракции цветных и редких металлов из промышленных растворов экстрагент Д2ЭГФК растворяют в керосине. Какое число молей кислоты содержится в 2 кг 10%-ного раствора Д2ЭГФК в керосине.

135. В гидрометаллургии в качестве экстрагента анионнообменного типа используется триоктиламин (ТОА). Нужно ли очищать технологический раствор объемом $2,5 \text{ м}^3$ после экстракции, если в нем содержится 32 мл ТОА ($\rho = 0,805 \text{ г/см}^3$). Ответ подтвердите расчетом концентрации амина в растворе, если ПДК ТОА составляет 0,1 мг/л.

136. В цехе площадью 500 м^2 и высотой потолка 5 м произошел выброс 80 г метиламина. Рассчитайте концентрацию примеси в воздухе и сделайте вывод о необходимости его очистки, если ПДК метиламина составляет 5 мг/м^3 .

137. Объясните, чем отличаются полимеры от низкомолекулярных соединений. Определите массу стирола, необходимую для получения 1 т полистирола, если потери в производстве составляют 15 %.

138. Укажите мономерное звено хлоропренового каучука. Предложите способы его синтеза. Рассчитайте содержание хлора, %, в хлоропреновом каучуке.

139. Охарактеризуйте особенности физико-химических свойств ВМС. Определите массу полиметилакрилата, образованного взаимодействием 43,0 г метакриловой кислоты с избытком метанола, если степень полимеризации равна 150.

140. Найдите ошибку и укажите причину ошибочных суждений: все полимеры нелетучи, не способны перегоняться, но способны к изменению под воздействием внешних факторов. Большинство полимеров при повышении температуры размягчаются постепенно и поэтому имеют определенную температуру плавления. При растворении большинство из них набухают и образуют растворы электролитов, обладающие исключительно высокой вязкостью даже при малых концентрациях.

141. Приведите классификацию полимеров в зависимости от их строения. Определите строение бутадиен-стирольного каучука и соотношение бутадиеновых и стирольных звеньев в образце каучука массой 0,284 г, который присоединяют к 0,173 г брома.

142. Укажите отличие в существующих двух способах получения полимеров. Когда были открыты эти способы. Зависят ли свойства полимеров от способа получения. Обоснуйте свой вывод конкретными примерами.

143. Приведите классификацию полимеров в зависимости от физических свойств. Представьте в виде схемы образование продукта поликонденсации анилина с формальдегидом. Рассмотрите экологические аспекты способа получения.

144. Укажите особенность полимеров, которые называют стереорегулярными. Чем объясняется более высокая температура плавления и большая механическая прочность стереорегулярных полимеров по сравнению с нерегулярными.

145. Отличаются ли по свойствам полимеры от сополимеров. Приведите конкретные примеры. Будет ли образовываться сополимер при взаимодействии стирола с акрилонитрилом, если он имеет регулярное чередование мономерных звеньев 1:1.

146. Найдите ошибку и укажите причину ошибочных суждений: синтетический каучук получают в результате реакции поликонденсации 2,3-диметил-бутадиена, считая, что он представляет собой продукт 1,4-полимеризации. Этот способ разработан С.В. Лебедевым.

147. Составьте схему получения бутадиен-нитрильного каучука, с учетом того, что он представляет собой регулярный полимер, в котором на один остаток акрилонитрила приходится три остатка бутадиена, и бутадиен реагирует только в положениях 1,4. Охарактеризуйте области его применения.

148. Охарактеризуйте свойства, способы получения волокон нитрон, капрон, нейлон. Укажите, в чем их отличия.

149. Укажите, в чем отличие радикальной и ионной полимеризации. Чему равен коэффициент полимеризации полиэтиленгликоля молекулярной массой 6600 г.

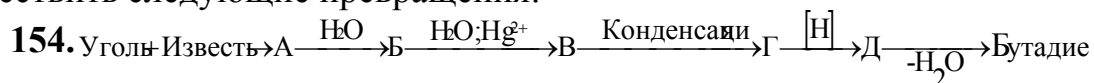
150. Для оценки соотношения стирольных и бутадиеновых звеньев в бутадиенстирольном каучуке можно использовать титрование бромом. Определите соотношение бутадиеновых и стирольных звеньев в образце каучука массой 0,161 г, если он присоединяет 0,173 г брома.

151. Какой способ используют для получения полимеров из изобутилена, этилена, пропилена. Укажите структурное звено этих полимеров.

152. Напишите схему получения карбамидофурановых смол, используемых в качестве связующих в литейном производстве. Рассмотрите экологические аспекты их производства и применения.

153. В каком случае в результате реакции поликонденсации образуются линейные полимеры, а в каком пространственные. Приведите примеры.

154- 169. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



155. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 \xrightarrow{\text{KOH}_{\text{спирт.}}, t^\circ} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}, \text{Hg}^{2+}} \text{X}_2 \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \text{X}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$
156. 1-пропанол $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, 180^\circ} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{X}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}, \text{Hg}^{2+}} \text{X}_3 \xrightarrow{\text{H}_2, \text{кат.}} \text{X}_4$
157. $\text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Hg}^{2+}, \text{H}_2\text{O}} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{Ag}_2\text{O}, \text{NH}_3} \text{X}_2 \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{X}_3 \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{X}_4$
158. $\text{CH}_4 \xrightarrow{1500^\circ\text{C}} \text{X}_1 \xrightarrow{2\text{Na}, t^\circ} \text{X}_2 \rightarrow \text{2-бутин} \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{H}^+, t^\circ} \text{X}_3 \rightarrow \text{Хлоруксусная кислота}$
159. Этанол $\xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3, 180^\circ\text{C}} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{O}} \text{X}_2 \xrightarrow{\text{изб. HBr}} \text{X}_3 \rightarrow \text{Этин} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$
160. $\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\text{H}_2, \text{кат.}, t^\circ} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{NH}_3, 300^\circ, \text{кат.}} \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}} \text{X}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{X}_3$
161. $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{H}^+} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}} \text{X}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{X}_3$
162. 1-бутин $\xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{H}^+, t^\circ} \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} \rightarrow \text{X}_1 \xrightarrow{\text{NaOH(p-p)}, t^\circ} \text{X}_2 \xrightarrow{\text{NaOH}_{\text{тв. сплав}}} \text{X}_3$
163. $\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{1-бромпропан} \xrightarrow{\text{Na}} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{Pt}, 300^\circ\text{C}} \text{X}_2 \rightarrow \text{Толуол} \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, t^\circ} \text{X}_3$
164. $\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{Пиролиз}} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{HCHO}} \text{X}_2 \xrightarrow{[\text{H}]} \text{X}_3 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{бутадиен}$
165. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Cl}_2; 500^\circ\text{C}} \text{A} \xrightarrow{\text{Mg; эфир}} \text{B} \xrightarrow{(\text{CH}_3)_2\text{O}} \text{B} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Г}$
166. толуол $\xrightarrow{\text{Cl}_2; h\nu} \text{A} \xrightarrow{\text{Mg; эфир}} \text{B} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CHO}} \text{B}$
167. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \xrightarrow{\text{Pt}, t^\circ} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{O}} \text{X}_2 \xrightarrow{\text{изб. HBr}} \text{X}_3 \xrightarrow{\text{KOH}_{\text{спирт.}}, t^\circ} \text{X}_4$
168. $\text{C}_8\text{H}_{10} \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{H}^+, t^\circ} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, t^0} \text{X}_2 \xrightarrow{\text{Fe, HCl}} \text{X}_3$
169. $\text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{CO}, \text{H}_2\text{O}} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{OH}} \text{X}_2 \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{X}_3$

4. ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

Номер варианта контрольной работы студент выбирает по двум последним цифрам шифра своей зачетной книжки. Например, если номер студенческого билета 98–604, студент выполняет 04-й вариант контрольного задания (см. таблицу).

Выполнению контрольной работы должно предшествовать изучение определенного раздела курса. В контрольной работе следует указывать *номера и условия задач*, предусмотренные заданием.

При оформлении работы ответы должны быть краткими, но четко обоснованными. Решение расчетных задач должно включать уравнения химических реакций, математическое выражение законов и правил (формулы), числовые значения констант (константы диссоциации, произведение растворимости и др.). В случае необходимости следует приводить краткое пояснение при выполнении вспомогательных расчетов и т. п. Необходимо приводить весь ход решения задач и все математические преобразования.

Таблица

Номер варианта	Номер контрольной работы	Номера вопросов и заданий									
01	I	1	31	51	71	83	108	121	139	161	172
	II	1	20	40	60	80	100	120	140	160	
	III	1	22	61	92	100	120	137	154		
02	I	2	32	52	72	84	109	122	140	162	173
	II	2	21	41	61	81	101	121	141	161	
	III	2	23	62	93	101	121	138	155		
03	I	3	33	53	73	85	110	123	141	163	174
	II	3	22	42	62	82	102	122	142	162	
	III	3	24	63	94	102	122	139	156		
04	I	4	34	54	74	86	111	124	142	164	175
	II	4	23	43	63	83	103	123	143	163	
	III	4	25	64	95	103	123	140	157		
05	I	5	35	55	75	87	112	125	143	165	176
	II	5	24	44	64	84	104	124	144	164	
	III	5	26	65	96	104	124	141	158		
06	I	6	36	56	76	88	113	126	144	166	177
	II	6	25	45	65	85	105	125	145	165	
	III	6	27	66	97	105	125	142	159		

Продолжение таблицы

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

Номер варианта	Номер контрольной работы	Номера вопросов и заданий									
		21	32	52	80	103	116	124	159	170	192
21	I	21	32	52	80	103	116	124	159	170	192
	II	2	20	40	60	80	100	120	140	160	
	III	21	42	62	80	100	123	140	158		
22	I	22	33	53	81	104	117	125	160	171	193
	II	3	21	41	61	81	101	121	141	161	
	III	1	43	63	81	101	124	141	159		
23	I	23	34	54	82	105	118	126	140	161	194
	II	4	22	42	62	82	102	122	142	162	
	III	2	44	64	82	102	125	142	160		
24	I	24	35	55	73	106	119	127	141	162	195
	II	5	23	43	63	83	103	123	143	163	
	III	3	45	65	83	103	126	143	161		
25	I	25	36	56	74	107	120	128	142	163	196
	II	6	24	44	64	84	104	124	144	164	
	III	4	46	66	84	104	127	144	162		
26	I	26	37	57	75	84	110	129	143	164	197
	II	7	25	45	65	85	105	125	145	165	
	III	5	47	67	85	105	128	145	163		
27	I	27	38	58	76	85	111	130	144	165	198
	II	8	26	46	66	86	106	126	146	166	
	III	6	48	68	86	106	129	146	164		
28	I	28	39	59	77	86	112	131	145	166	199
	II	9	27	47	67	87	107	127	147	167	
	III	7	49	69	87	107	130	147	165		
29	I	29	40	60	78	87	113	132	146	167	200
	II	10	28	48	68	88	108	128	148	168	
	III	8	50	70	88	108	131	148	166		
30	I	30	41	61	79	88	114	133	147	168	173
	II	11	29	49	69	89	109	129	149	169	
	III	9	51	61	89	109	132	149	167		
31	I	2	42	62	80	89	115	134	148	169	174
	II	12	30	50	70	90	110	130	150	170	
	III	10	52	62	90	110	133	150	168		
32	I	3	43	63	81	90	116	135	149	170	175
	II	13	31	51	71	91	111	131	151	171	
	III	11	53	71	91	111	134	151	169		
33	I	4	44	64	82	91	117	136	150	171	176
	II	14	32	52	72	92	112	132	152	172	
	III	12	54	72	80	112	135	152	154		
34	I	5	45	65	74	92	118	137	151	161	177
	II	15	33	53	73	93	113	133	153	173	
	III	13	55	73	81	113	136	153	155		

Продолжение таблицы

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

Номер варианта	Номер контрольной работы	Номера вопросов и заданий									
49	I	20	42	62	81	107	116	136	146	165	192
	II	11	28	48	68	88	108	128	148	168	
	III	7	31	68	99	108	134	151	154		
50	I	21	43	63	82	85	117	137	147	166	193
	II	12	29	49	69	89	109	129	149	169	
	III	8	32	69	92	109	135	152	155		
51	I	22	44	64	76	86	118	138	148	167	194
	II	13	30	50	70	90	110	130	150	170	
	III	9	33	70	93	110	136	153	156		
52	I	23	45	65	77	87	119	124	149	168	195
	II	14	31	51	71	91	111	131	151	171	
	III	10	34	71	89	111	120	137	157		
53	I	24	46	66	78	88	120	125	150	169	196
	II	15	32	52	72	92	112	132	152	172	
	III	11	35	72	90	112	121	138	158		
54	I	25	47	67	79	89	114	126	151	170	197
	II	16	33	53	73	93	113	133	153	173	
	III	12	36	73	91	113	122	139	159		
55	I	26	48	68	80	90	115	127	152	171	198
	II	17	34	54	74	94	114	134	154	174	
	III	13	37	74	80	114	123	140	160		
56	I	27	49	69	81	91	116	128	153	161	199
	II	18	35	55	75	95	115	135	155	175	
	III	14	38	75	81	115	124	141	161		
57	I	28	50	70	82	92	117	129	154	162	200
	II	19	36	56	76	96	116	136	156	176	
	III	15	39	76	82	116	125	142	162		
58	I	29	34	54	77	93	118	130	155	163	174
	II	1	37	57	77	97	117	137	157	177	
	III	16	40	77	83	117	126	143	163		
59	I	30	35	55	78	94	119	131	156	164	175
	II	2	38	58	78	98	118	138	158	178	
	III	17	41	61	84	118	127	144	165		
60	I	3	36	56	79	95	120	132	157	165	176
	II	3	39	59	79	99	119	139	159	179	
	III	18	42	62	85	119	128	145	166		
61	I	4	37	57	80	96	115	133	158	166	177
	II	4	20	40	60	80	100	120	140	160	
	III	19	43	63	86	100	129	146	167		
62	I	5	38	58	81	97	116	134	159	167	178
	II	5	21	41	61	81	101	121	141	161	
	III	20	44	64	87	101	130	147	168		

Продолжение таблицы

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

Номер варианта	Номер контрольной работы	Номера вопросов и заданий									
77	I	20	37	57	82	90	119	135	155	171	193
	II	1	36	56	76	96	116	136	156	176	
	III	14	59	79	90	116	128	145	167		
78	I	21	38	58	71	91	120	136	156	161	194
	II	2	37	57	77	97	117	137	157	177	
	III	15	60	61	92	117	129	146	168		
79	I	22	39	59	72	92	119	137	157	162	195
	II	3	38	58	78	98	118	138	158	178	
	III	16	22	62	93	118	130	147	169		
80	I	23	40	60	73	93	120	138	158	163	196
	II	4	39	59	79	99	119	139	159	179	
	III	17	23	63	94	119	131	148	154		
81	I	24	41	61	74	94	108	126	159	164	197
	II	5	20	40	60	80	100	120	140	160	
	III	18	24	64	95	100	132	149	155		
82	I	25	42	62	75	95	109	127	160	165	198
	II	6	21	41	61	81	101	121	141	161	
	III	19	25	65	96	101	133	150	156		
83	I	26	43	63	76	96	110	128	143	166	199
	II	7	22	42	62	82	102	122	142	162	
	III	20	26	66	97	102	134	151	157		
84	I	27	44	64	77	97	111	129	144	167	175
	II	8	23	43	63	83	103	123	143	163	
	III	21	27	67	98	103	135	152	158		
85	I	28	45	65	78	98	112	130	145	168	176
	II	9	24	44	64	84	104	124	144	164	
	III	1	28	68	99	104	136	153	159		
86	I	29	46	66	79	99	113	131	146	169	177
	II	10	25	45	65	85	105	125	145	165	
	III	2	29	69	92	105	120	137	160		
87	I	30	47	67	80	100	114	132	147	170	178
	II	11	26	46	66	86	106	126	146	166	
	III	3	30	70	93	106	121	138	161		
88	I	4	48	68	81	101	115	133	148	171	179
	II	12	27	47	67	87	107	127	147	167	
	III	4	31	71	80	107	122	139	162		
89	I	5	49	69	82	102	116	134	149	161	180
	II	13	28	48	68	88	108	128	148	168	
	III	5	32	72	81	108	123	140	163		
90	I	6	50	70	72	103	117	135	150	162	181
	II	14	29	49	69	89	109	129	149	169	
	III	6	33	73	82	109	124	141	164		

Окончание таблицы

Номер варианта	Номер контрольной работы	Номера вопросов и заданий									
		7	36	56	73	104	118	136	151	163	182
91	I	7	36	56	73	104	118	136	151	163	182
	II	15	30	50	70	90	110	130	150	170	
	III	7	34	74	83	110	125	142	165		
92	I	8	37	57	74	105	119	137	152	164	183
	II	16	31	51	71	91	111	131	151	171	
	III	8	35	75	84	111	126	143	166		
93	I	9	38	58	75	106	120	138	153	165	184
	II	17	32	52	72	92	112	132	152	172	
	III	9	36	76	85	112	127	144	167		
94	I	10	39	59	76	107	109	127	154	166	185
	II	18	33	53	73	93	113	133	153	173	
	III	10	37	77	86	113	128	145	168		
95	I	11	40	60	77	87	110	128	155	167	186
	II	19	34	54	74	94	114	134	154	174	
	III	11	38	78	87	114	129	146	169		
96	I	12	41	61	78	88	111	129	156	168	187
	II	1	35	55	75	95	115	135	155	175	
	III	12	39	79	88	115	130	147	154		
97	I	13	42	62	79	89	112	130	157	169	188
	II	2	36	56	76	96	116	136	156	176	
	III	13	40	61	92	116	131	148	155		
98	I	14	43	63	80	90	113	131	158	170	189
	II	3	37	57	77	97	117	137	157	177	
	III	14	41	62	89	117	132	149	156		
99	I	15	44	64	81	91	114	132	159	171	190
	II	4	38	58	78	98	118	138	158	178	
	III	15	42	63	90	118	133	150	157		
100	I	16	45	65	82	92	115	133	160	161	191
	II	5	39	59	79	99	119	139	159	179	
	III	16	43	64	91	119	134	151	158		

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основной

1. Глинка, Н. Л. Общая химия: учебник / Н. Л. Глинка. – М. : Юрайт, 2013. – 898 с.
2. Коровин, Н. В. Общая химия: учебник для техн. направлений и специальностей вузов / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 2008. – 557 с.
3. Коржуков, Н. Г. Общая и неорганическая химия: учеб. пособие для вузов / под ред. В. И. Деляна. – М. : МИСИС. ИНФРА-М, 2004. – 512 с.
4. Ким, А. М. Органическая химия: учеб. пособие для вузов / А. М. Ким. – Новосибирск : Сиб. универс. изд-во, 2004. – 844 с.
5. Химия : сб. задач и тестовых заданий: учеб. пособие / Н. М. Вострикова, Г. А. Королева [и др.] [Электронный ресурс]. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2013. – 224 с. – Режим доступа: <http://bik.sfu-kras.ru/>.
6. Вострикова, Н. М. Химия металлов: учеб. пособие / Н. М. Вострикова, Г. А. Королева [Электронный ресурс]. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2015. – 226 с. – Режим доступа: <http://bik.sfu-kras.ru/>.
7. Органическая химия : сб. задач и тестовых заданий / Н. М. Вострикова, И. В. Дубова, И. В. Лавор, Е. А. Салькова, С. В. Стаханова; под ред. В. Е. Лопатина. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2010. – 152 с.
8. Вострикова, Н. М. Азотсодержащие органические соединения : учеб. пособие / Н. М. Вострикова. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2012. – 128 с.

Дополнительный

9. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н. Л. Глинка; под ред. В. А. Рабиновича, Х. М. Рубиной. – М. : КноРус, 2011. – 240 с.
10. Вострикова, Н. М. Химия : сб. практико-ориентированных задач и тестовых заданий для студентов вузов, обучающихся по направлению 22.03.02 «Металлургия» / Н. М. Вострикова, Н. В. Марченко, Н. П. Безрукова [Электронный ресурс]. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2015. – 224 с. – Режим доступа : <http://bik.sfu-kras.ru/>.
11. Органическая химия : интерактивный мультимедиа учебник / Г. И. Дерябина, Г. В. Кантария [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://orgchem.ru/>.
12. Органическая химия / Н. М. Вострикова [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://e.sfu-kras.ru/course/view.php?id=1123>.
13. Химия / Н. М. Вострикова [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://e.sfu-kras.ru/course/view.php?id=1125>.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Термодинамические характеристики некоторых веществ

Элемент	Вещество	$\Delta_f G^\circ$ кДж/моль	$\Delta_f H^\circ$ кДж/моль	S°_{298} Дж/(моль·К)
Алюминий	Al _(т)	0	0	28,31
	Al ₂ O _{3(т)}	–1576,4	–1674	50,94
Ванадий	V _(т)	0	0	28,9
	V ₂ O _{5(т)}	–1420	–1550	131
Водород	H _{2(г)}	0	0	130,52
	H ₂ O _(г)	– 228,6	–241,8	188,7
	H ₂ O _(ж)	– 237,2	–285,84	70,1
Железо	Fe _(т)	0	0	27,15
	FeO _(т)	–244,3	–264,8	60,8
	Fe ₂ O _{3(т)}	–740,99	–822,2	87,4
	Fe ₃ O _{4(т)}	–1014,2	–1117,1	146,2
Кальций	Ca _(т)	0	0	41,62
	CaO _(т)	–604,2	–635,1	39,7
Кислород	O _{2(г)}	0	0	205,0
Магний	Mg _(т)	0	0	32,7
	MgO _(т)	–569,6	–601,8	26,9
	MgCl _{2(т)}	–593	–642	89,8
Молибден	MoS _{2(т)}	–328	–382	70,9
	MoO _{3(т)}	–669	–746	78
Медь	Cu _(т)	0	0	33,2
	CuO _(т)	–134,4	–162,0	42,64
	Cu ₂ O _(т)	–151	–173,2	92,9
Никель	Ni _(т)	0	0	29,7
	NiO _(т)	–211,6	–239,7	38,1
Ниобий	Nb _(т)	0	0	36,4
	Nb ₂ O _{5(т)}	–1765	–1910	137
Сера	S _(к, ромб)	0	0	31,9
	SO _{2 (г)}	–300,4	–296,9	248,1
	H ₂ S _(г)	–33,01	–20,15	205,64
Титан	Ti _(т)	0	0	30,6
	TiCl _{4(ж)}	–738	–805	253
	TiO _{2(т, рутил)}	–889	–943,9	50,0
Углерод	CO _(г)	–137,1	–110,5	197,5
	CO _{2(г)}	–394,4	–393,5	213,7
	C _(алмаз)	2,8	1,8	2,4
	C _(графит)	0	0	5,74

Элемент	Вещество	$\Delta_f G^\circ$ кДж/моль	$\Delta_f H^\circ$ кДж/моль	S°_{298} Дж/(моль·К)
Хлор	$\text{Cl}_{2(\text{г})}$	0	0	223
Хром	Cr	0	0	23,6
	$\text{Cr}_2\text{O}_3 (\text{т})$	-1059	-1140,6	81,2
Цирконий	$\text{Zr}_{(\text{т})}$	0	0	39
	$\text{ZrO}_{2(\text{т})}$	-1042,8	-1094	50,32
	$\text{ZrCl}_{4(\text{т})}$	-887	-980	173

Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева

Группы Ряды	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII						
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б					
1	H 1 Водород	1 1.007														He 2 Гелий 4.002					
2	Li 3 Литий 6,940	3 6,940	Be 4 Бериллий 9,012		B 5 Бор 10,810	5 10,810	C 6 Углерод 12,011		N 7 Азот 14,006	7 14,006	O 8 Кислород 15,999		F 9 Фтор 18,998			Ne 10 Неон 20,170					
3	Na 11 Натрий 22,990	11 22,990	Mg 12 Магний 24,305	12 24,305	Al 13 Алюминий 26,981	13 26,981	Si 14 Кремний 28,085		P 15 Фосфор 30,973	15 30,973	S 16 Сера 32,060		Cl 17 Хлор 35,453			Ar 18 Аргон 39,940					
4	K 19 Калий 39,098	19 39,098	Ca 20 Кальций 40,080	20 40,080	Sc 21 Скандий 44,955	21 44,955	Ti 22 Титан 47,900		V 23 Ванадий 50,940	23 50,940	Cr 24 Хром 51,996		Mn 25 Марганец 54,938	25 54,938	Fe 26 Железо 55,845	26 55,845	Co 27 Кобальт 58,933	27 58,933	Ni 28 Никель 58,693		Kr 36 Криптон 83,800
5	Rb 37 Рубидий 85,467	37 85,467	Sr 38 Стронций 87,620	38 87,620	Y 39 Итрий 88,905	39 88,905	Zr 40 Цирконий 91,220		Nb 41 Ниобий 92,906	41 92,906	Mo 42 Молибден 95,940		Tc 43 Технеций 98,906	43 98,906	Ru 44 Рутений 101,070	44 101,070	Rh 45 Родий 102,905	45 102,905	Pd 46 Палладий 106,400		Xe 54 Ксенон 131,300
6	Cs 55 Цезий 132,905	55 132,905	Ba 56 Барий 137,330	56 137,330	*La 57 Лантан 138,905	57 138,905	Hf 72 Гафний 178,400		Ta 73 Тантал 180,947	73 180,947	W 74 Вольфрам 183,800		Re 75 Рений 186,207	75 186,207	Os 76 Осмий 190,200	76 190,200	Ir 77 Иридий 192,200	77 192,200	Pt 78 Платина 195,078		Rn 86 Радон [222]
7	Fr 87 Франций [223]	87 [223]	Ra 88 Радий 226,025	88 226,025	Ac 89 Актиний [227]	89 [227]	Ku 104 Курчатовий [261]		Ns 105 Нильсборий [261]	105 [261]	Sg 106 Сиборгий [263]		Bh 107 Борий [262]	107 [262]	Hs 108 Хассий [265]	108 [265]	Mt 109 Мейтнерий [266]	109 [266]			
Лантаноиды																					
Ce 58 Церий 141,112	Pr 59 Прометий 140,900	Nd 60 Неодим 144,240	Pm 61 Прометий 144,912	Sm 62 Самарий 150,360	Eu 63 Европий 151,960	Gd 64 Гадолиний 157,250	Tb 65 Тербий 158,925	Dy 66 Диспрозий 162,500	Ho 67 Гольмий 164,930	Er 68 Эрбий 167,260	Tm 69 Тулий 168,934	Yb 70 Иттербий 173,040	Lu 71 Лютеций 174,967								
Актиноиды																					
Th 90 Торий 232,038	Pa 91 Протактиний 231,036	U 92 Уран 238,028	Np 93 Нептуний 237,048	Pu 94 Плутоний 244,064	Am 95 Америций 243,061	Cm 96 Кюрий 247,070	Bk 97 Берклий 247,070	Cf 98 Калифорний 251,079	Es 99 Эйнштейний 252,083	Fm 100 Фермий 257,085	Md 101 Менделеев 258,10	(No) 102 Нобелий 259,10	(Lr) 103 Лоренс 260,10								

Учебное издание

Вострикова Наталья Михайловна
Королева Галина Анатольевна

ХИМИЯ

Учебное пособие

Редактор *Н. А. Варфоломеева*
Компьютерная верстка *Н. Г. Дербенёвой*

Подписано в печать 06.12.2016. Печать плоская. Формат 60×84/16
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 8,5. Тираж 100 экз. Заказ № 1684

Библиотечно-издательский комплекс
Сибирского федерального университета
660041, Красноярск, пр. Свободный, 82а
Тел. (391) 206-26-67; <http://bik.sfu-kras.ru>
E-mail: publishing_house@sfu-kras.ru

**В Библиотечно-издательском комплексе СФУ
вам быстро и качественно выполнят следующие виды
издательских работ:**

- редактирование**
- корректура**
- художественное оформление**
- компьютерная верстка**

Наш адрес:
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 82а, к. 0108
Тел. (391) 206-26-67 – отдел приема и сопровождения заказа