

В. А. Емельянов, Н. Г. Наумов, Т. Д. Федотова

## ХИМИЯ В НГУ

# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

|                                 |                                 |                                 |                                 |                                |                                |                             |                                 |
|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| ${}^1_1\text{H}$<br>1996        |                                 |                                 |                                 |                                |                                |                             | ${}^4_2\text{He}$<br>1997       |
| ${}^7_3\text{Li}$<br>1998       | ${}^9_4\text{Be}$<br>1999       | ${}^{11}_5\text{B}$<br>2000     | ${}^{12}_6\text{C}$<br>2001     | ${}^{14}_7\text{N}$<br>2002    | ${}^{16}_8\text{O}$<br>2003    | ${}^{19}_9\text{F}$<br>2004 | ${}^{20}_{10}\text{Ne}$<br>2005 |
| ${}^{23}_{11}\text{Na}$<br>2006 | ${}^{24}_{12}\text{Mg}$<br>2006 | ${}^{27}_{13}\text{Al}$<br>2008 | ${}^{28}_{14}\text{Si}$<br>2009 | ${}^{31}_{15}\text{P}$<br>2010 | ${}^{32}_{16}\text{S}$<br>2011 |                             |                                 |



International Year of  
**CHEMISTRY**  
**2011**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
Факультет естественных наук

В. А. Емельянов, Н. Г. Наумов, Т. Д. Федотова

ХИМИЯ В НГУ  
**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**  
УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Новосибирск  
2011

**УДК 546(075.4)**  
**ББК Г1я73-1**

**Е601 Емельянов В. А., Наумов Н. Г., Федотова Т. Д. Химия в НГУ.**  
**Неорганическая химия:** Учебное пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новоси-  
бирск, 2011. 225 с.

ISBN 978-5-4437-0018-2

Учебное пособие состоит из трех разделов. Первый раздел посвящен химии как важнейшей науке, ее роли в современном обществе. Приведены исторические аспекты развития химии, ее перспективы и связь с другими отраслями науки. Определено значение химии как учебной дисциплины. Дана полная информация о факультете естественных наук и его кафедрах, на которых обучаются также студенты медицинского и геолого-геофизического факультетов НГУ. Второй раздел содержит теоретические основы неорганической химии, входящие в программу химического образования студентов. В третьем разделе представлено большое количество специально разработанных оригинальных материалов, необходимых для освоения этого курса: вопросов, заданий и расчетных задач с подробными ответами и решениями, а также материалы для самостоятельной работы.

Настоящее издание предназначено прежде всего для студентов младших курсов ФЕН, МФ и ГГФ НГУ, изучающих курс неорганической химии, а также будет полезно студентам другим вузов. Пособие может быть использовано также школьными учителями химии, абитуриентами, школьниками старших классов, а также всеми интересующимися химией.

Издание подготовлено в рамках реализации Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет» на 2009–2018 годы.

ISBN 978-5-4437-0018-2

© Новосибирский государственный  
университет, 2011

© Емельянов В. А., Наумов Н. Г.,  
Федотова Т. Д., 2011

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| Предисловие .....   | 5   |
| Раздел I. Химия в центре наук .....   | 7   |
| 2011 год – Международный год химии .....  | 7   |
| Химия и жизнь.....  | 8   |
| ФЕН – значит первый .....   | 19  |
| Раздел II. Избранные главы неорганической химии .....   | 26  |
| Глава 1. Основные законы и понятия химии .....  | 27  |
| Глава 2. Электронные конфигурации атомов и Периодическая система<br>Д. И. Менделеева.....       | 36  |
| Глава 3. Типы химической связи и свойства неорганических<br>соединений                          | 48  |
| Глава 4. Химическая реакция. Типы реакций .....   | 58  |
| Глава 5. Классификация и номенклатура неорганических соединений                                 | 88  |
| Глава 6. Растворы. Кислотно-основные равновесия в водных растворах                              | 106 |
| Раздел III. Вопросы, задания и задачи по неорганической химии .....                             | 124 |
| Электронная конфигурация атома. Периодическая система элементов ..                              | 124 |
| Классификация и номенклатура неорганических соединений ....                                     | 127 |
| Газовые законы.....   | 130 |
| Химические свойства неорганических соединений .....   | 131 |
| Расчеты по закону стехиометрии и уравнениям реакций.....  | 138 |
| Растворы. Равновесия в растворах электролитов .....   | 144 |
| Химические процессы в реальной жизни (быт, промышленность,<br>медицина, окружающая среда) ..... | 149 |
| Ответы и решения .....  | 153 |
| Материалы для самостоятельной работы .....  | 219 |



*Авторский коллектив пособий «Химия в НГУ» (слева направо):  
А. Я. Тихонов, С. В. Коренев, Т. Д. Федотова, В. А. Резников,  
Н. Г. Наумов, А. П. Чупахин, В. А. Емельянов*

Настоящее издание призвано помочь студентам систематизировать свои знания по основным разделам «школьной» программы, глубже разобраться в сути базовых химических понятий и механизмов, необходимых для успешного освоения университетского курса

## ПРЕДИСЛОВИЕ

**Замысел издания.** Отдавая заслуженную дань уважения той роли, которую играет химия в современном обществе, Организация Объединенных Наций объявила 2011 год Международным годом химии. В условиях пристального внимания сообщества к достижениям химической науки современный химик должен уметь быстро решать многовариантные задачи и проблемы, предлагая для этого оптимальные решения.

Вузовские стандарты нового поколения требуют перехода от традиционных форм оценки результатов образовательного процесса (приобретенных знаний, умений, навыков) к новым, революционным формам (компетенциям) и усиления креативной составляющей самого процесса образования.

Цикл учебных пособий «Химия в НГУ» призван помочь студентам систематизировать свои знания по основным разделам «школьной» химии, значительно глубже разобраться в сути базовых химических понятий и механизмах ключевых процессов. Оригинальные авторские задачи, задания и вопросы, составленные преподавателями НГУ, требуют от студентов творческой переработки усвоенного материала, что как нельзя лучше способствует переходу на качественно иной уровень его понимания и освоения. Наличие подробных решений к подавляющему большинству заданий позволит пользователю не только проверить собственное решение или узнать правильный ответ, но и понять, каким путем нужно к нему прийти.

Для решения некоторых представленных заданий вполне достаточно устойчивых знаний профильного курса школьной химии и умения их творчески осмысливать. Поэтому работа с учебными пособиями «Химия в НГУ» может пробудить интерес к более глубокому познанию химической науки не только у студентов, но и у школьников, готовящихся к химическим олимпиадам или к поступлению в высшие учебные заведения химического профиля. Публикация пособий ставит своей целью не просто существенное улучшение методики преподавания базовых химических курсов в НГУ, но также развитие креативного мышления у студентов и абитуриентов, что должно существенно повысить конкурентоспособность наших выпускников на рынке труда в современных условиях.

**Структура издания.** Учебные пособия цикла могут быть использованы независимо при изучении курсов физической, неорганической и органической химии. В каждом пособии три раздела.

*Раздел I* посвящен химии как важнейшей науке, ее роли в развитии современного общества. Приведены исторические аспекты ее развития и перспективы и ее связь с другими отраслями науки. Определено значение химии как учебной дисциплины. Дана полная информация о факультете естественных наук (ФЕН) и его кафедрах, на которых обучаются также студенты медицинского (МФ) и геолого-геофизического (ГГФ) факультетов НГУ. Авторы статей – директор Института неорганической химии, заведующий кафедрой неорганической химии ФЕН НГУ, д-р хим. наук, проф. В. П. Федин; декан

ФЕН, заведующий кафедрой органической химии, д-р хим. наук, проф. В. А. Резников.

В разделе II представлены главы, в которых дается освещение важнейших теоретических основ химии, соответствующее современному уровню этой науки. Этот материал иллюстрирован конкретными примерами, необходимыми для успешного освоения этого раздела.

В разделе III приведено большое количество контрольных вопросов, заданий и задач различного уровня сложности с развернутыми ответами и подробными решениями. Здесь же даны материалы для самостоятельной работы, позволяющие студентам проверить свой уровень освоения курса.

**Символика издания.** На обложке издания изображена эмблема ФЕН, которая символизирует единство химии и биологии – химическая формула феромона и привлекаемая им бабочка. Эмблема Российского химического общества имени Д. И. Менделеева – отражение его роли в развитии и популяризации химии как науки и дань уважения создателю Периодической системы элементов. Ее фрагмент содержит символы химических элементов, число которых соответствует количеству лет, в течение которых создавались представленные в этих пособиях материалы. Девиз издания «2011 год – Международный год химии».

**Авторский коллектив** сформировался как коллектив единомышленников за многие годы совместной научной работы в институтах СО РАН, преподавания на кафедрах ФЕН НГУ, а также работы по обеспечению качественного набора студентов на химическую, биологическую, геологическую и медицинскую специальности НГУ. Мы постоянно общаемся со школьниками и преподавателями школ Сибири, а также с СУНЦ НГУ, абитуриентами, организуем и проводим Олимпиады различного уровня как для школьников, так и для студентов. Поэтому не понаслышке знаем все проблемы изучения химии в школе и в полной мере сталкиваемся с ними при обучении студентов на химических кафедрах НГУ. Все мы в первую очередь являемся профессиональными исследователями, руководителями дипломных и диссертационных работ, так что прослеживаем судьбы наших выпускников от школьной скамьи до высокого звания членов Академии. Все это, а также наша глубокая заинтересованность в процветании и развитии ФЕН и НГУ в целом явились стимулом для создания этого цикла учебных пособий.

**Благодарности.** Все материалы, представленные в издании, носят авторский характер, но в его создании немаловажную роль сыграли другие наши коллеги-химики, которых мы благодарим за плодотворные дискуссии и ценные замечания. Надеемся, что наш скромный труд поможет всеми интересующимся химией и изучающим эту замечательную дисциплину и прежде всего студентам Новосибирского государственного университета, который является *alma mater* для всех авторов этого издания.

От коллектива авторов  
канд. хим. наук, доц. Татьяна Дмитриевна Федотова

## РАЗДЕЛ I. ХИМИЯ В ЦЕНТРЕ НАУК

### 2011 – МЕЖДУНАРОДНЫЙ ГОД ХИМИИ

Прежде всего хочу приветствовать читателей от имени химиков – членов Новосибирского отделения Российского химического общества имени Д. И. Менделеева. Уже одно то, что Вы заинтересовались этой книгой, несомненно, означает Ваше стремление больше узнать об этой непростой области жизни и деятельности каждого человека. Именно жизни и деятельности. В утверждении, что химия в широком смысле этого понятия присутствует в жизни каждого человека, нет никакого преувеличения. Самым простым примером может быть дыхание человека. С точки зрения химика это процесс переноса молекулярного кислорода в кровь, в которой этот кислород соединяется со сложным веществом, называемым гемоглобин, и в этой форме кислород может переноситься в клетки и участвовать в процессах окисления, протекающих в организме.

Химические процессы в природе не прекращаются никогда. Они многообразны и сложны, но поддаются изучению, и, познавая их, человечество постепенно увеличивает свои возможности в управлении этими процессами. Можно задать вопрос – нужно ли это? Ответ на этот вопрос подсказывает жизнь. В тех природных веществах, которые человечество приспособило для жизнедеятельности, можно не найти тех свойств и качеств, которые оказываются необходимы. Простой пример – пограничнику очень полезно видеть ночью. В природе нет таких оптических материалов, а химики в союзе с физиками создали их (они сделаны на основе сложной комбинации таких химических элементов, как кадмий, ртуть и теллур) и на их основе изготавливаются приборы ночного видения. Другим, очень важным примером может быть использование кремния. Вся современная микроэлектроника, а это телевизоры, мобильные телефоны, компьютеры и многое другое, использует кремний. В природе кремний встречается в самых разных формах, но только не в виде простого вещества. Благодаря химии его ещё в XIX веке научились получать, а впоследствии и очищать до необходимой чистоты, ибо, будучи «чистым» в бытовом смысле, он не имеет тех уникальных свойств, которыми он обладает в «особо чистом» состоянии.

Эти примеры – только очень небольшая часть того, что полезного делает химия, но для того чтобы появилась такая возможность, необходимо было появление химии как науки. Её зачатки возникли давно, в средние века она называлась алхимией, но совсем новый этап развития химии начался с появлением Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Во второй половине XIX века, когда создавалась Периодическая система, химикам было известно о существовании 55 элементов, а к началу 2010 года стало известно 118 химических элементов, из них лишь 94 встречаются в природе (некоторые лишь в следовых количествах), остальные 24 получены искусственно. Если попытаться определить, чем занимается химия как наука, можно ска-



зять: химия изучает формы существования химических элементов, условия и способы перевода этих элементов из одной формы в другую. Такой химический элемент, как кислород, существует в самых различных формах – в виде оксидов почти всех элементов, в виде простых веществ –  $O_2$  и  $O_3$  и еще в целом ряде не поддающихся перечислению форм.

Для изучения современной химии, а в НГУ она преподается химикам, биологам, медикам и геологам, совершенно необходимо знание основ химии – того, что, к сожалению, не всегда достигается в средней школе. Изданное пособие позволит читателям восполнить этот пробел. Примечательно, что пособие издается в 2011 году, который Организация Объединённых Наций объявила Международным годом химии. Инициатива проведения года химии была выдвинута Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК/ IUPAC) и ЮНЕСКО. Год 2011 проходит под девизом «Химия – наша жизнь, наше будущее». Международный год химии стремится улучшить понимание роли химии различными слоями общества и увеличить интерес к химическим наукам среди молодёжи. Год призван способствовать развитию химии и использованию творческого подхода к решению задач в данной области. Хочется надеяться, что данное пособие внесёт свой вклад в решение этих задач.

*Председатель правления Новосибирского отделения  
РХО им. Д. И. Менделеева, директор ИНХ СО РАН  
д-р хим. наук, проф. Владимир Петрович Федин.*

## **ХИМИЯ И ЖИЗНЬ, или почему я люблю химию**

Я не знаю иного наслаждения, как познавать.

*Франческо Петрарка*

Чем больше знакомишься с наукой, тем  
больше любишь ее.

*Н. Г. Чернышевский*

Химия – это удивительная наука, с которой мы сталкиваемся повседневно и плодами которой пользуемся настолько постоянно, что даже не осознаем, что эти плоды – результат определенных превращений веществ, которые предоставляет нам Природа.

Предметно с химией нас пытаются ознакомить в школе. При этом обучающиеся делятся на два класса – первые влюбляются в Химию, ее внешний шарм очаровывает, и привлекательность химии для них сохраняется на всю жизнь. В том случае, если любовь к химическим проявлениям – красивым

химическим превращениям, подкрепляется пониманием законов, являющихся причиной протекания этих превращений, то такой человек становится «химиком». Вторая большая группа («не-химики») не была в свое время заинтригована таинствами химических превращений, и их задача заключалась в том, чтобы «сдать и забыть». Эта категория никогда не понимала, не понимает и не собирается вникать даже в самые простые химические законы.

Практически между этими двумя категориями людей лежит пропасть, препятствующая их взаимному переходу. Удивительно, но практически любой грамотный человек знает, как решить квадратное уравнение, или, например, может вспомнить законы Ньютона. При этом «не-химики» в лучшем случае знают такое заклинание, как *«ашидвао»*, а, напрягшись, могут ассоциировать его с простой водой. Книга, которую вы читаете, отнюдь не предназначена для того, чтобы «не-химика» сделать «химиком»; авторы понимают, что это невозможно. Назначение этой книги – помочь будущим «химикам» понять, что прекрасная дама по имени химия – это целый мир, живущий по своим законам, причем законы эти естественны, а не придуманы преподавателями, очень гармоничны и по-своему красивы.

\* \* \*

Наука не сводится к сумме фактов, как  
здание не сводится к груде камней.

*Жюль Анри Пуанкаре*

Одна из причин, по которой «непосвященный» пугается химии, – это огромный объем информации, который якобы необходимо освоить для того, чтобы понять предмет. В действительности это не вполне адекватное восприятие химии как науки. Да, химия очень разнообразна, она описывает множество различных явлений природы; превращения, которые относятся к химическим, удивительно многолики и, на первый взгляд, совершенно не имеют ничего общего. Но дело в том, что ВСЕ химические явления подчиняются достаточно простым и понятным законам, примером которых служит периодический закон Д.И. Менделеева, и для того чтобы понять предмет, нет необходимости заучивать огромное множество эмпирических фактов. Многие химические превращения «химик», владеющий основами предмета, может предсказать, даже не зная заранее об их существовании.

Профессиональные химики знают, что химия, как и положено настоящей женщине (химия – женского рода!), отличается «капризным характером». Это означает, что запланированное превращение, которое химик собрался осуществить в ходе эксперимента, может происходить совершенно не так, как ему хотелось бы, или не происходить вовсе. Причина этого явления заключается в том, что имеется много факторов, влияющих на протекание химического процесса, причем эти факторы могут действовать в противоположных направлениях.

Химик-экспериментатор, разумеется, знает об их существовании, но количественно оценить их заранее – вычленив самые значимые, не имеет возможности. Именно поэтому результат нового химического превращения может оказаться непредсказуемым. В каком-то смысле результат эксперимента часто является сюрпризом для экспериментатора – приятным или не очень – в зависимости от «настроения» химии. Вот почему у химиков-профессионалов помимо зрения, осязания, обоняния и вкуса вырабатывается еще и специфическое качество – специальное химическое чутье, предсказывающее ему успешность запланированного эксперимента.

В первую очередь это касается химиков-синтетиков, создающих новые вещества, которых до них не существовало в природе. При этом талант синтетика, обладающего интуитивной, хотя и основанной на глубоком понимании законов химии, обостренной чувствительностью к результату эксперимента, сродни музыкальному слуху, либо способности к живописи. Выдающиеся химики-синетики, безусловно, имеют врожденный талант, который можно назвать химическим чутьем. А химия при этом становится не просто наукой, а высоким искусством, от чего еще более привлекает людей, посвятивших свою жизнь служению ей.

И последнее очень важное обстоятельство, которое притягивает все новых адептов в «храм» Химии. Всех нас, по крайней мере, в молодости, а некоторых, которые становятся настоящими учеными, – всю жизнь, интересует вопрос о том, зачем мы, откуда мы взялись, куда мы движемся и почему. И в этом смысле всегда заманчиво выглядела концепция о Творце.

Химик, во всяком случае тот, что посвятил свою жизнь синтезу, отличается от всех живущих в первую очередь тем, что он и есть творец, поскольку он создает новые вещества, которые до него просто не существовали в природе и никогда без его участия не могли бы возникнуть. Разве это не признак творца?! Само по себе осознание своей причастности к когорте демиургов (от гр. *demos* – народ и *ergazesthai* – творить, творящий для народа) способно дать химику ощущение счастья!\* На начальном этапе своего становления химик просто создает новые сущности – новые химические соединения. Позже он осознает, что только создавать новые соединения, конечно, интересно, но намного более интересно и к тому же полезно – синтезировать соединения, приносящие пользу. Это могут быть и новые «инструменты» для исследователей в других областях; и новые материалы, которые обладают уникальными и полезными свойствами – например, очень легкие, прочные и устойчивые к различным воздействиям полимеры; и рабочие вещества новых приборов, которые, например, являются магнитами и диэлектриками одновремен-

---

\* В античной философии **демиург** – персонифицированное творческое начало мироздания, создающее мир (космос) из материи сообразно с вечным образцом – эйдосом. Демиург создает низших богов, мировую душу, бессмертную часть человеческой души. Впоследствии демиург отождествлялся с логосом, умом, вкусом. Демиург не всемогущ – стремлению устроить все "как можно лучше" противостоит сопротивление материи в виде "необходимости".

но, проводники электричества, которые являются сверхпроводниками при комнатной температуре; и новые лекарства, и многое-многое другое.

В психологии современного человека, далекого от химии, существует ложное, но очень прочное убеждение, что «химия – плохо, а натуральное (природное) – хорошо». Это убеждение вкладывается в головы средствами массовой информации, причем в подавляющем большинстве случаев без малейшего представления о существе явления. Возникает ощущение, что понимание пытаются подменить приоритетами, продиктованными рекламными соображениями. Вы можете не быть химиком-профессионалом, но для того чтобы выжить под этим прессом СМИ, необходимы базовые познания по химии, для того хотя бы, чтобы грамотно различать возможность потенциального вреда химии и «страшилки» на химические темы. Конечно, такое химическое вещество как вода является опасным – в ней можно утонуть. Такое вещество как гранит обладает биологической активностью – при падении камня на голову можно получить травму.

В принципе все химические вещества являются потенциально опасными, песок например. Другое дело, что следует уметь оценивать риски, грамотно определять причины и следствия, чтобы не прийти к ложному выводу, такому, например, как крайняя токсичность жареной картошки, основываясь на том, что подавляющее большинство умерших ело ее при жизни. В США описывалось коварство химии (это была шутка, но поняли это, увы, не все!), происходящее при попустительстве правительства, заключающееся в том, что население страны ОТРАВЛЯЮТ(!) страшным «бинарным отравляющим веществом», состоящим из газа, который впервые применяли в качестве боевого отравляющего вещества во время первой мировой войны, и металла, который способен самовоспламеняться на воздухе, и особенно страшен при попадании в воду. Хуже того – даже вода после контакта с этим опасным металлом становится настолько опасной, что при попадании ее в глаза человек лишается зрения! Любому мало-мальски знакомому с химией понятно, что речь идет о хлориде натрия – обычной поваренной соли, и повода для истерик (а они были!) нет никакого.

А чего стоят современные «перлы» нашей отечественной рекламы! Возьмем хотя бы «подсолнечное масло без холестерина» (в растениях нет холестерина по определению, так что в масле он может появиться, если его туда специально добавить!). Или «соль поваренная с пониженным содержанием хлора» (вообще говоря, хлора там нет вовсе, есть хлорид-анион, говорить о котором что это хлор – все равно, что считать дрова и золу одним и тем же). Замена же части хлорида натрия на иодид, конечно, снизит содержание «хлора», только и соль станет менее соленой – больше вкладывать придется. Сахар «с повышенной сладостью». Сахар, он же сахароза, не может быть более или менее сладким. Для того чтобы усилить вкус, придется в сахар чего-нибудь более сладкого добавить, и это «что-нибудь» может оказаться отнюдь не безопасным! А зубная паста с «фтором»? А мыло «с пониженным «пзаш-фактором» (рН)? Возможно, борцы с химией не знают, что натуральное мыло

изготавливается из натуральных же жиров, и представляет собой, в основном, смесь натриевых солей карбоновых кислот, вследствие чего раствор мыла в воде действительно имеет слабощелочную среду (соль сильного основания и слабой кислоты). Каким же образом делают мыло с рН в нейтральной области? Вспоминая школьный курс химии, можно сделать вывод о том, что в этом случае используются соли сильных кислот с сильным же основанием – это натриевые соли сульфокислот или сульфоновых кислот, которые получают, грубо говоря, сульфированием некоторых фракций нефти. А так ли это здорово и полезно, когда «пэаш-фактор правильный»? А не больше ли вреда будет от остальных, не декларированных свойств этого мыла? И вообще едва ли можно назвать такое «мыло» новейшим достижением – синтетические моющие средства устроены именно таким образом и известны уж никак не менее 50 лет.

Примеры химической безграмотности из средств массовой информации можно продолжать бесконечно. Рекламодателей понять можно – им надо продать товар, но современный человек в целях самосохранения вынужден разбираться в том, что действительно заслуживает внимания, а что является трюком. Для этого не обязательно быть профессиональным химиком, но, увы, без основ химических знаний вы будете потреблять то, что в данный момент времени кому-то выгодно вам продать независимо от того, хорошо или плохо это будет для вашего организма. Поэтому знакомство с основами химии, уважительное к ней отношение – необходимый атрибут современного культурного человека.

### **Жизнь и химия, или почему человеческий вид и человеческая цивилизация без химии немыслимы**

Если принять материалистическую точку зрения, то органическая жизнь произошла в результате ряда случайностей, приведших сначала к появлению достаточно сложных молекул, которые впоследствии сложились в некие сообщества (позже – организмы), способные воспроизводить сами себя, превращая химические молекулы окружения «в своих целях» – для построения самого себя, питания и воспроизводства. При этом с самого начала молекулы, составляющие организм, являлись активными участниками многочисленных химических превращений, направленных на поддержание существования организма, который они составляли. Поэтому сама биологическая жизнь с точки зрения химика – это совокупность различных химических процессов.

Постепенно формы жизни усложнялись, становились более разнообразными, но в основе всегда лежали химические превращения, которые становились все более селективными и эффективными благодаря возникновению сложной ферментативной системы, являющейся, по сути, совершенным химическим комбинатом, превращающим только те молекулы, которые нужны данному организму в другие необходимые организму вещества и заодно про-

изводящим энергию, причем в количествах (и во время!), необходимых организму для поддержания его существования.

Со временем возник человек, который осознал роль химических трансформаций в своем существовании как биологического индивида существенно позже, чем сам начал использовать химические превращения в своих личных интересах. Безусловно, первой химической реакцией, которой овладел человек, было горение органических веществ, в первую очередь древесины. Сначала полученная в результате этой реакции энергия употреблялась для согревания. Несколько позже человек научился термически денатурировать белковые молекулы других организмов, превращая их в более легкоусвояемую форму. Как вы догадались, речь идет о приготовлении пищи. Далее человек научился проводить термическую дегидратацию некоторых природных алюмосиликатов, иначе говоря, изготавливать керамическую посуду. Заметно позже человек научился выплавлять металлы – сначала из самородного золота, меди, железа, позже он освоил реакцию восстановления оксидов железа углеродом (углем). Так возникла металлургия.

Много тысячелетий тому назад человек научился проводить термоллиз органических остатков (водорослей), в состав которых входило много соединений калия, и производить поташ (карбонат калия), который далее стал использовать для производства мыла путем гидролиза жиров (глицеридов). Последняя реакция уже относится к компетенции органической химии, хотя само это понятие возникло значительно позже. Более того, человек еще на заре своей цивилизации освоил некоторые, как сейчас бы сказали, биотехнологии – имеется в виду брожение углеводов: спиртовое – производство алкоголя, молочнокислое – для консервирования продуктов. И сейчас любая домохозяйка, приготавливая, например квашеную капусту, реализует биотехнологический процесс консервации. То же молочнокислое брожение в доисторические времена породило молочнокислые продукты – творог, сметану, сыр и многое другое.

С возникновением цивилизованных обществ усложнялись и множились реализуемые химические процессы, хотя в основе всегда лежало производство энергии (сжигание угля, позже – нефти, нефтепродуктов, природного газа). Такое химическое изобретение человека, как порох, тоже призвано производить энергию, увы, не во благо цивилизации как таковой, хотя техника взрыва и в настоящее время используется не только для уничтожения себе подобных, но и, например, в строительстве.

Как мы видим, занятие химией во благо (все же преимущественно именно во благо) сопровождало человечество со времен его зарождения, правда, оно не называлось химией, как наукой о взаимопревращениях вещества. В связи с этим полезно отметить роль алхимии. Алхимия [позднелат. *alchymia*, *alchimia*, через араб. альхимия; возможно, от гр. *chymeia*, *cherneia* – искусство выплавки металлов, *chyma* – жидкость, литье, или от Хемия (одно из наименований древнего Египта, хам, хаме – черный, черная страна, страна черной земли), наряду с другими тайными, оккультными науками (астрологией и

каббалой)] – явление культуры, сопутствовавшее на протяжении более 1,5 тыс. лет различным эпохам. Алхимия существовала еще в составе древних восточных культур – в Ассирии, Вавилоне, Персии, Арабском халифате, а также в Китае, Индии и Японии – во времена становления там буддизма. Но наибольшее распространение алхимия получила в средневековой Европе.

Алхимию принято связывать с попытками получения золота или серебра из металлов несовершенных путем «трансмутации» (превращения) металлов с помощью «философского камня». Первый этап развития алхимии связан с деятельностью Александрийской академии (II–IV вв.). В это время алхимия занимает промежуточное положение между ремесленной практикой, направленной на имитацию благородных металлов, и оккультным теоретизированием. Алхимик оперирует с веществом и одновременно размышляет над его природой.

Оснащение лаборатории алхимика и мастерской ремесленника в основном совпадают, совпадает и характер деятельности: открытие, наблюдение и описание веществ и их взаимодействий, препаративные процедуры и технологические операции. Но у алхимика иная цель, чем у ремесленника: построение особой Вселенной, собственной картины мира, представленной в понятиях «философский камень», целительные панацеи, «алкагест» – универсальный растворитель, «гомункул» – искусственный человек.

На втором этапе (XII–XIV вв.) алхимия вступает во взаимоотношения с культурой европейского средневековья, занимая нишу между химией и «естественной философией», основанной на учении Аристотеля о материальном мире, согласно которому мир состоит из сочетаний четырех начал – стихий – земли, воды, воздуха, огня, обладающих соответствующими свойствами – сухостью, влажностью, холодом, теплом. Мысль о всеобщей превращаемости вещества, из которой следует возможность трансмутации металлов, основана на идее первичной материи как совокупности всех свойств – качеств и начал – стихий.

Деятельность алхимиков к концу второго этапа складывается из трех составляющих: 1) ритуально-магический опыт, в котором препаративные процедуры сопровождаются соответствующими заклинаниями; 2) система определенных лабораторных приемов, направленных на недостижимый, как теперь ясно, результат; 3) синтетическое искусство, с помощью которого изготавливают конкретную вещь. Таким образом, на этом этапе в недрах алхимии начала зародиться химия в современном представлении этого слова.

Расцвет алхимии приходится на VIII–XII вв. в арабском мире, а в Европе на XII–XIV вв. В это время синтезированы серная, соляная и азотная кислоты, винный спирт, эфир. Создано разнообразное лабораторное оборудование – стаканы, колбы, кристаллизаторы, воронки, ступки, песчаная и водяная бани, фильтры, печи. Разработаны основные лабораторные операции – перегонка, возгонка, растворение, осаждение, измельчение, прокаливание. Расширен ассортимент веществ, используемых в лабораторной практике: нашатырь, сулема, селитра, бура, оксиды и соли металлов, сульфиды мышьяка, сурьмы.

Разработаны классификации веществ. Впервые описано взаимодействие кислот со щелочами. Открыты новые элементы: сурьма, цинк, фосфор, изобретен порох, фарфор (в Европе).

Третий этап алхимии (XV–XVII вв.) связан с кризисом европейского средневекового мышления и отмечен новым расцветом оккультных увлечений, за исключением работ Парацельса (XVI в.), ориентированных на лекарственную химию. В эпоху Просвещения (XVII в.) алхимия вообще не принималась как научное мировоззрение.

Как точная наука химия стала развиваться в основном с XVIII в. (основы физической химии, неорганической химии – химии элементов), а в XIX в. – созданы и расцвели органическая химия и химическая термодинамика. Двадцатый век стал веком ускоренного развития всей химической науки, появились самостоятельные разделы этой науки, такие как биохимия.

\* \* \*

Что вы можете доказать себе и своему  
времени силою разума, логики, науки, –  
того хочет время.

*Фердинанд Лассаль*

### **Химия в центре наук**

Определение химии как науки о взаимопревращении веществ в принципе правильное, но отнюдь не исчерпывающее, как, например, нельзя представлять живопись как процесс покрытия поверхности краской. И в том, и в другом случае явление намного глубже и многообразнее. Разумеется, с точки зрения классического диалектического материализма существуют разные формы движения материи, в связи с чем химия (химическая форма движения материи) рассматривается как промежуточное звено между физической и биологической формами материи. В действительности мне представляется, что нагляднее говорить не о формах движения материи, а об уровнях описания процессов, происходящих в единой и неделимой Природе. В связи с этим химия – не просто наука о взаимопревращениях вещества.

Если говорить об описании нового химического превращения, обнаруженного, например, химиком-органиком, то зачастую речь идет не только о констатации этого факта. Химик пытается понять причины, по которым происходит данное превращение, для чего использует самые различные подходы – определяет его кинетику и термодинамику с целью выявления пути, по которому происходит химическая реакция (механизма реакции), что, по большому счету, относится к компетенции физической химии. Правда, при этом на начальном этапе химик оценивает, каким именно образом структура молекулы могла бы определять направление реакции с привлечением представлений о свойствах отдельных атомов, составляющих молекулу. Далее, когда сформулирована гипотеза о возможном механизме реакции, следует создание кван-



тово-химической модели переходных состояний, для чего используются приемы квантовой физики (химической физики или физической химии). Причем это имеет отношение к обычной реакции, происходящей «в колбе».

Если же речь идет о химической реакции, происходящей в живом организме, то принято классифицировать это превращение как биохимическое, хотя, по сути, это обычное химическое превращение. Его отличительной особенностью является то, что в действительности эта реакция происходит в «организованной среде», в качестве которой выступают сложные органические молекулы – ферменты. Строение этих ферментов имеет колоссальное влияние на параметры реакции – на ее кинетику, термодинамику, селективность. Но и это специфическое взаимодействие фермента с субстратом (реагирующим веществом), не более чем химическая реакция. В связи с этим в основе большинства биологических процессов (биологической формы движения материи) лежат обычные химические превращения, подчиняющиеся самым общим законам химии, продиктованным строением отдельных атомов, составляющих структуру реагирующих молекул.

С другой стороны, существуют реакции, происходящие в кристаллическом состоянии. В этом случае на их направление также влияет «организованное окружение», которым является кристаллическая решетка. Такие реакции относят к твердофазным, но и здесь, в первую очередь, все определяется строением атомов, а во вторую – строением кристаллической решетки.

Таким образом, разделение химии на различные «специализации» является в значительной мере условным, и занятие в одной из узких областей химии, например физической химии, подразумевает знания в областях, которые формально относятся к другим разделам химии. Более того, грань между современной биологией и химией также достаточно условна, поскольку современная биология подразумевает описание биологических процессов на молекулярном уровне, а в некоторых случаях и с использованием методов квантовой химии, что до некоторой степени роднит ее и с физикой.

И даже современная медицина в значительной степени является продуктом развития химии. И речь здесь идет не о том, что лекарственные препараты, по большей части, являются небольшими органическими молекулами, которые синтезируют химики. Традиционно медицина ориентировалась на симптомы заболевания, и лечение было суть борьба с проявлением этих симптомов – если выросла температура, то ее надо понизить до нормы. Сейчас же становится понятным, что борьба с заболеванием – поиск причин, по которым оно возникло, и борьба с этими причинами. В том случае, когда речь не идет о механических повреждениях (переломах, например), причиной является нарушение определенных биохимических (химических) процессов в организме и, следовательно, лечение должно быть направлено на активацию других биохимических процессов, исключающих протекание нежелательных.

Таким образом, существует сложный симбиоз наук, в котором химия занимает очень значимое место. И этот симбиоз отнюдь не ограничивается упомянутыми областями. Все дело в том, что у любой науки есть свой пред-

мет. Предположим, что для химии это – атомы и молекулы. Для биологии – это живые организмы. Но современная биология использует химию как ИНСТРУМЕНТ для своих исследований. Точно так же математика – это инструмент с точки зрения физика, химика, биолога, геолога, представителей многих других наук. Физика – инструмент для химии и других наук. Термин «инструмент» в данном случае надо понимать не буквально, а как способ описания явлений, являющихся предметом данной науки. В этом определении науки как инструмента для другой науки нет ничего обидного – напротив, такой подход позволяет более глубоко осмыслить изучаемое явление, чем это можно сделать только в рамках данной науки. Каждая из отраслей научных знаний может (и использует) несколько других наук в качестве инструмента. Например, геология невозможна без химии, физики, математики.

\* \* \*

Искусство - это "я"; наука - это "мы".

*Клод Бернар*

Есть и еще одна сторона взаимодействия различных наук – связь между ними не сводится к определению «инструмент для описания». Эта связь интерактивна, как это принято говорить сейчас. Интерактивность заключается в том, что направленность одной науки может определяться запросом со стороны другой, и напротив, достижения в одной из наук, могут привести к формированию нового запроса. Так, достижения в химии могут явиться причиной создания новых областей научных знаний.

Например, микроэлектроника невозможна без создания материалов, которые являются элементной базой для электронных систем. Открытие физиками явления полупроводимости – совершенно недостаточно само по себе для того, чтобы из него произошли современные компьютеры: для их создания нужны были совершенно новые материалы, которые создали химики. Но для создания этих материалов нужна была появиться потребность в них! Иначе говоря, химику, изучающему свойства вещества, не могла прийти в голову необходимость создания материала именно с такими физическими свойствами, которые необходимы для изготовления полупроводникового прибора. То есть химики с одной стороны выполняли «социальный заказ», а с другой стороны – создание материалов, по свойствам существенно превосходящим самые смелые чаяния физиков, является «вызовом», стимулирующим поиск новых приложений для этих материалов.

В принципе утверждение о взаимопроникновении наук и их взаимное влияние на развитие друг друга можно подтвердить массой примеров. Приведу еще один. Поиск новых лекарственных препаратов в современной медицинской химии осуществляется с помощью компьютерного моделирования. Эта область химии базируется на сочетании знаний в области химии и молекулярной биологии. В том случае, если известно, что за какой-то процесс в организме отвечает определенный фермент, то, зная структуру активного

центра этого фермента (его называют «мишенью»), можно рассчитать параметры небольшой молекулы, которая будет обладать очень высоким сродством к этому центру – эффективно с ним взаимодействовать. Такую молекулу принято называть «лигандом». В случае попадания такой молекулы-лиганда в организм она сама будет «разыскивать» молекулу-мишень (фермент) и эффективно воздействовать на его функционирование, модифицируя тем самым биологический процесс, протекающий в организме с участием фермента.

С использованием такого подхода найдены новые лекарства, которые используются для лечения больных СПИДом. Сразу отметим, что его создание потребовало, во-первых, знания структуры молекул-мишеней, что было совершенно невозможно без синтеза химиками огромного числа молекул, которые с большей или меньшей эффективностью взаимодействуют с активным центром фермента, что позволило установить связь между их строением и структурой активного центра того или иного фермента. В этом проявилась первичная заслуга химии. Далее, необходимо было создание компьютерных баз данных, которые смогли бы по разрозненным данным (биологическая активность – структура) составить детальную «карту» активного центра фермента (работа в области компьютерных технологий!). Далее производится расчет оптимальных свойств молекулы-лиганда, то есть рассчитывается ее размер, геометрия, распределение зарядов и многое другое. Теперь это уже «вызов» химикам-синтетикам, которые должны синтезировать молекулу – «идеальный лиганд» для избранной мишени.

Как мы видим, процесс решения насущных проблем человечества невозможен без интерактивного взаимодействия различных наук, и эта интерактивность, помноженная на развитие каждой из наук в отдельности, является двигателем прогресса. Недаром все современные выдающиеся открытия делаются не учеными-одиночками, а большими авторскими коллективами и, как правило, эти открытия невозможно четко отнести к определенной области научных знаний. О таких выдающихся работах говорят, что они выполнены на стыке наук.

\* \* \*

Открытия приходят лишь к тем,  
кто подготовлен к их пониманию.

*Луи Пастер*

Химия в действительности занимает очень важное место в решении задач, направленных на удовлетворение нужд человечества, одной из которых (возможно, самой насущной) является процесс познания Мироздания. И если у вас есть жгучее желание открывать тайны вселенной, а может быть, даже изменять эту вселенную во благо человечества, то химия как наука – это хороший выбор.

Учебные пособия цикла «Химия в НГУ» которые вы читаете, носят названия «физическая химия», «неорганическая химия» и «органическая химия». Как уже отмечалось выше, деление «химий» на направления достаточно

условно, поскольку, по большому счету, смысл этой науки – научиться понимать закономерности в свойствах вещества, вытекающие из свойств атомов, составляющих это вещество, и на основе этого – научиться создавать вещества с требуемыми свойствами. В каком-то смысле при последовательном ознакомлении с каждым разделом книги читатель переходит от «простого к сложному», но при этом должно складываться четкое представление об единстве законов химии по отношению к любым молекулам.

Понимание предмета означает не знание многочисленных фактов, но умение предсказать их с использованием самых общих представлений о строении атомов и молекул. Для лучшего усвоения предлагаемого материала, в каждой из частей книги содержится задачник в основном по темам, рассматриваемым в данной части. Поправка «в основном» означает условность в разделении задач по типам «химий» и еще раз иллюстрирует то положение, что человек, знающий химию, умеет ориентироваться в любом ее разделе, опираясь на знание фундаментальных закономерностей.

Книги цикла написаны преподавателями факультета естественных наук Новосибирского государственного университета, информацию о котором можно прочесть ниже. Авторский коллектив не понаслышке знает, что такое химия, поскольку все его члены, в первую очередь, являются профессиональными исследователями. Кроме того, все соавторы долгие годы занимались преподавательской работой, начиная с уровня средней школы и заканчивая руководством диссертационными работами выпускников университета. Все мы искренне любим химию, и это чувство доставляет нам большую радость и гордость за то, что мы – химики. Мы очень надеемся на то, что книга поможет вам понять, что химия – это огромный мир, путешествие в котором очень интересно, и вы сумеете в будущем стать нашим союзником.

*Декан ФЕН д-р хим. наук, проф. Владимир Анатольевич Резников*

### **ФЕН – значит первый!**

Науки делятся на естественные, неестественные и противоестественные.

*Л. Д. Ландау*

Факультет естественных наук (ФЕН) был первым и единственным факультетом в составе открывшегося в 1959 г. Новосибирского государственного университета. Тогда он объединял все основные направления естественных наук – математику, физику, химию и геологию. Позже физики, математики и геологи трансформировались в самостоятельные учебно-научные подразделения – факультеты НГУ, а ФЕН в течение уже более 50 лет своей истории сохраняет, развивает и использует плоды всех ветвей естественных наук для подготовки высококвалифицированных химиков и биологов.

Обращаясь к истории ФЕН, следует отметить огромную роль первых деканов факультета – академиков В. В. Воеводского и Д. Г. Кнорре, которые

заложили важнейшие принципы его плодотворного развития на многие десятилетия. В разное время в развитие нашего факультета большой вклад внесли выдающиеся ученые, основоположники научных школ в области химии и биологии, которых уже нет с нами, но память навсегда сохранила их имена. Это академики Н. Н. Ворожцов, А. В. Николаев, Г. К. Боресков, В. А. Коптюг, Д. К. Беляев, К. И. Замаев, чл.-корр. В. П. Мамаев и др. Сейчас активную работу на факультете продолжают их многочисленные ученики.

Развитие ФЕН предусматривает реализацию основополагающего принципа, заложенного в систему образования на факультете: учить студентов должны те, кто активно работает в науке. Следование этому принципу позволило привлечь на преподавательскую работу большое количество сотрудников Сибирского отделения РАН, что обеспечило тесную и неформальную связь ФЕН НГУ и институтов СО РАН. Преподавание на ФЕН ведут ведущие ученые Сибирского отделения РАН и РАМН, а также штатные преподаватели, большинство которых также выпускники ФЕН. В настоящее время на факультете работает более 200 преподавателей, в том числе десять членов Российской академии наук и Российской медицинской академии наук, 80 профессоров и докторов и более 100 кандидатов химических, физико-математических, биологических и медицинских наук. Часто вчерашние выпускники становятся преподавателями, что обеспечивает преемственность поколений.

Отличительной чертой Новосибирского университета всегда являлась тесная связь образования и академической науки. Наш факультет – яркое тому подтверждение. Каждая кафедра ФЕН имеет базовый академический институт, где студенты выполняют курсовые работы и проходят дипломную практику. При этом они используют в своих исследованиях огромный научно-технологический потенциал Сибирского отделения Академии наук.

ФЕН состоит из двух отделений, соответствующих двум основным специальностям – *химии и биологии*.

## Химическое отделение ФЕН

Химия создала свой предмет. Эта творческая способность, подобная искусству, коренным образом отличает химию от остальных естественных наук.

*Марселен Бергло*

Химическое отделение ФЕН включает в свой состав следующие кафедры. 1. *Кафедра неорганической химии* (базовый институт – Институт неорганической химии СО РАН) готовит специалистов в области неорганической химии, включая химию координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений, владеющих самыми современными методами синтеза и анализа неор-

ганических материалов. В ряде случаев исследование студентов, специализирующихся на кафедре, направлено на создание новых материалов со специальными свойствами – рабочих веществ топливных микроэлементов, магнитных материалов и т.п.

2. *Кафедра органической химии* (базовый институт – Новосибирский институт органической химии СО РАН) готовит химиков-органиков широкого профиля, включая специалистов в области тонкого органического синтеза, теоретической органической химии и химии природных соединений. В соответствии с велениями времени и на этой кафедре студенты зачастую не просто изучают определенные классы соединений, но и создают органические вещества, которые могут найти (и находят) применение в смежных отраслях научных знаний, такие как хиральные лиганды для асимметрического синтеза, парамагнитные лиганды, координационные соединения с переходными металлами которые являются предшественниками магнитоактивных материалов, новых биологически активных соединений – предшественников новых лекарственных препаратов.

3. *Кафедра физической химии* (базовые институты – Институт химической кинетики и горения и Институт катализа СО РАН) готовит высококвалифицированных физико-химиков – специалистов в области химической кинетики и термодинамики, а также радиоспектроскопии.

4. *Кафедра катализа и адсорбции* (базовый институт – Институт катализа СО РАН) выпускает специалистов в области создания и исследования катализаторов, изучения каталитических процессов как промышленно-значимых в настоящее время, так и перспективных разработок, связанных, в частности, с такими современными направлениями развития, как водородная энергетика, альтернативные источники энергии и многое другое.

5. *Кафедра химии твердого тела* (базовый институт – Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН) осуществляет подготовку специалистов в области химии твердого тела и материаловедения. Выпускники кафедры изучают физико-химические процессы, происходящие в твердом теле, в частности новые «зеленые» технологии – проведение химических превращений без растворителей, создание новых быстроусвояемых форм лекарственных препаратов, создание новых материалов, в том числе и в области нанотехнологий.

6. *Кафедра общей химии* обеспечивает базовую подготовку всех студентов НГУ по физической химии и химии элементов, без которой невозможна подготовка высококвалифицированных специалистов не только в области химии, но и геологии, биологии, медицины.

7. *Кафедра аналитической химии* готовит высококвалифицированных химиков-аналитиков, владеющих широким спектром современных инструментальных методов анализа и способных самостоятельно разрабатывать методики анализа сложных объектов, включая объекты окружающей среды. Дипломные работы выполняются под руководством специалистов химических институтов СО РАН.

8. *Кафедра химии окружающей среды* ведет подготовку специалистов в области мониторинга химических процессов, происходящих в окружающей среде (гидросфере, литосфере, атмосфере, живом организме), способных делать выводы о влиянии различных факторов на экологию и давать рекомендации о методах снижении антропогенной нагрузки на окружающую среду.

### **Биологическое отделение ФЕН**

Микробы появились на свет  
с изобретением микроскопа.

*М. Генин*

Биологическое отделение ФЕН включает в себя следующие кафедры.

1. *Кафедра цитологии и генетики* (базовый институт – Институт цитологии и генетики СО РАН) осуществляет подготовку специалистов в области генетики, цитологии, клеточной биологии, цитогенетики и онкогенетики.

2. *Кафедра физиологии* (базовый институт – Институт цитологии и генетики СО РАН и институты СО РАМН) выпускает специалистов в области физиологии и морфологии человека и животных.

3. *Кафедра молекулярной биологии* (базовый институт – Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН и Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор») готовит специалистов в области молекулярной биологии, геной инженерии, вирусологии, микробиологии, биотехнологии и биохимии. На кафедре специализируются студенты как биологического, так и химического отделений ФЕН.

4. *Кафедра общей биологии* (базовый институт – Институт систематики и экологии животных и Центральный сибирский ботанический сад СО РАН) выпускает специалистов популяционной, ландшафтной и экосистемной экологии.

5. *Кафедра информационной биологии* (базовый институт – Институт цитологии и генетики СО РАН) готовит специалистов для работы в научно-исследовательских организациях, занимающихся решением фундаментальных биологических проблем, экологии, медицины на стыках биологии и таких наук, как математика, информатика, физика, химия.

Система обучения на обоих отделениях (химия и биология) ориентирована в основном на подготовку специалистов, срок обучения 5 лет. Кроме того, на факультете осуществляется и подготовка бакалавров, срок обучения – 4 года. В течение первых трех лет студенты (будущие специалисты и бакалавры) обучаются по единому учебному плану. В этот период студенты получают базовую подготовку как по специальным предметам, так и по математике, физике. При этом студенты биологического отделения изучают большой блок химических дисциплин, таких как физическая, неорганическая и органическая химия. В свою очередь, студенты-химики изучают такие предметы, как экология, охрана окружающей среды, химические основы жизни, фермента-

тивный катализ и химия метаболизма, молекулярная биология. Такой подход к химико-биологическому образованию совершенно необходим для подготовки высококвалифицированных исследователей современной формации. С одной стороны, современная биология – это наука, изучающая живые организмы на молекулярном уровне, и осмысление жизненно-важных биохимических процессов невозможно без фундаментальной подготовки будущих ученых-биологов без основательной химической базы. С другой стороны, грань между современной химией и биологией настолько условна, что любой квалифицированный химик-исследователь должен разбираться в основах биологических наук.

Настоящий ученый всегда был и остается творцом. В первую очередь это касается исследователей, работающих в области естественных наук, каковыми являются и химия, и биология. А творец должен не просто «знать», но и «уметь». Поэтому изучение теории подкрепляется для студентов обоих отделений большим количеством разнообразных практических работ как в области химии, так и по биологии и физике (для студентов-химиков). Помимо этого, студенты-биологи проходят обязательные летние практики, участвуя в различных экспедициях.

Практические навыки исследователя у студентов развиваются с использованием современного лабораторного оборудования и приборов. Практически студенты работают на приборах исследовательского класса такого уровня, которому могут позавидовать исследовательские институты. У химиков это – ИК-, УФ-, ЯМР-спектрометры, монокристалльные и порошковые дифрактометры, газовые и жидкостные хроматографы, хроматомасс-спектрометр и многое другое. Зачастую курсовые работы студентов младших курсов в рамках практикумов по химии выполняются с применением современных физических методов установления строения и изучения свойств органических и неорганических соединений.

Главный прибор биолога-исследователя (и студента) – это микроскоп. Помимо оптических микроскопов (~200 единиц) различного уровня – от простейших до исследовательского класса – и разного назначения, находящихся в общих биологических практикумах, производства фирмы «Карл Цейсс», в распоряжении студентов имеется комплекс для электронной микроскопии, включающий уникальный трансмиссионный микроскоп Libra 120 и все необходимое современное оборудование для приготовления образцов. Современный электронный микроскоп – это прибор, который позволяет не только увидеть очень мелкие детали биологического объекта, но и получать трехмерное изображение этих «деталей», проводить в автоматическом режиме подсчет интересных объектов (например, вирусов) в образце и даже исследовать, каким образом изменяется элементный состав образца (биологической ткани), например при тех или иных заболеваниях.

После завершения первых трех лет обучения студенты как химического, так и биологического отделений (будущие специалисты и бакалавры) распределяются по специальностям и получают углубленные знания по выбранной



специализации, одновременно выполняя дипломную работу на одной из кафедр факультета.

Тематика дипломных работ весьма актуальна как в научном, так и в практическом аспектах. Она охватывает широкий спектр вопросов, связанных с разработкой и исследованием новых веществ и материалов, катализаторов и каталитических процессов, биохимией, молекулярной биологией, биоорганической и медицинской химией, генетикой, геной инженерией, физиологией, а также работы по проблемам мониторинга и охраны окружающей среды, в том числе Новосибирского региона.

По сути, каждая дипломная работа является исследованием, выполненным в рамках приоритетных направлений развития страны в соответствии с планами исследовательских работ СО РАН. Как и всякое настоящее научное исследование, каждая такая работа уникальна и является пионерской. Дипломная работа выполняется студентом, как правило, территориально не на кафедре, а в базовом институте с использованием научно-технических возможностей СО РАН. За последние годы в рамках международного научного сотрудничества ряд студенческих дипломных работ выполнялся в лабораториях стран Европы.

Как правило, к окончанию НГУ выпускники ФЕН имеют несколько печатных научных работ в национальных и международных журналах, а также опыт участия в конференциях (в том числе международных). Студенты ФЕН активно участвуют также в выполнении научных работ по российским и международным грантам.

Ежегодно дипломные работы выпускников факультета участвуют во Всероссийских конкурсах на лучшую научную студенческую работу, где завоевывают медали и дипломы. Традиционно выпускники ФЕН НГУ на конкурсах Министерства образования и науки РФ завоевывают наград больше, чем все остальные университеты Новосибирска вместе взятые.

Подавляющее большинство выпускников ФЕН – специалистов химиков и биологов (более 70 %) поступают в аспирантуру НГУ или институтов СО РАН и СО РАМН химического, биологического и медицинского профиля. Спрос на специалистов – выпускников ФЕН в системе СО РАН даже несколько превышает число выпускников ФЕН. В связи с этим распределение выпускников происходит не по воле университета, а в соответствии с интересами самого выпускника. За всю историю существования факультета не было случаев обращения наших выпускников на биржу труда.

Выпускники, получившие степень бакалавра, имеют возможность продолжить обучение в магистратуре факультета. В магистратуру ФЕН могут поступать (и поступают) выпускники и других университетов. Срок обучения в магистратуре составляет 2 года. Обучение происходит на тех же кафедрах факультета, где магистранты прослушивают специальные курсы, направленные на тематику их исследовательской работы, которая проходит, преимущественно, в институтах СО РАН и СО РАМН. Зачастую обучение происходит по индивидуальным планам, в зависимости от подготовленности магистранта

и специфики его исследовательской работы. По завершении обучения выпускник защищает магистерскую диссертацию, подготовленную по результатам своей исследовательской работы, и получает степень магистра. Выпускная магистерская диссертация является, как правило, очень серьезной основой для защиты диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата наук. Магистры, так же как и специалисты, имеют возможность продолжить свое обучение в аспирантуре НГУ или институтов СО РАН и СО РАМН.

Высокий уровень подготовки выпускников ФЕН на различных отделениях достигается гармоничным сочетанием глубоких знаний в областях математики, физики, химии и биологии. Серьезные требования к уровню знаний абитуриентов ФЕН обусловлены тем, что обучение на факультете требует от студентов соответствующих базовых знаний и серьезной работы во время всего обучения на факультете. Учиться на ФЕН очень интересно, но нелегко. Однако студенты ФЕН находят время и для разнообразных увлечений, проявляя свои таланты в спорте и искусстве.

Престиж нашего факультета определяется уникальной возможностью получения действительно элитного образования в области естественных наук, что обуславливает высочайшую востребованность наших выпускников как в России, так и за рубежом. Наши выпускники успешно реализуют свой высокий потенциал не только в сфере науки, производства и образования, но и в бизнесе. Связь с факультетом, его традиции и дружбу выпускники ФЕН сохраняют на долгие годы. Надеемся, что в наш дружный коллектив факультета естественных наук всегда будут приходить самые достойные абитуриенты.

*Декан ФЕН д-р хим. наук, проф. Владимир Анатольевич Резников*  
E-mail: [decan@fen.nsu.ru](mailto:decan@fen.nsu.ru)

## РАЗДЕЛ II

### ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Химики лучше других понимают, как устроен мир.

*Лайнус Полинг, Нобелевский лауреат*

Химия – это наука о веществе и его превращениях, приводящих к изменению состава и (или) строения молекул. Эти превращения называются химическими реакциями (см. гл. 4).

Неорганическая химия — раздел химии, связанный с изучением строения, реакционной способности и свойств всех химических элементов и их неорганических соединений. Это область охватывает все химические соединения, простые и сложные, за исключением тех соединений углерода, которые относятся к органическим, что составляет предмет изучения органической химии. Число неорганических веществ в настоящее время составляет более миллиона и неуклонно возрастает благодаря развитию химических исследований и потребностям современного общества.

В большинстве учебников по неорганической химии подробно рассматриваются свойства химических элементов и различных классов неорганических соединений, что никоим образом не входит в задачу настоящего издания. В нем мы сосредоточились на наиболее важных вопросах, отраженных в названии глав. Мы надеемся, что изложенный в них материал послужит основой для осознанного усвоения огромного фактического материала по свойствам объектов неорганической химии, который прекрасно представлен как в современных учебных изданиях, так и в монографиях.

Независимо от объектов изучения, неорганических или органических, граница между которыми, конечно, не абсолютна, химия как наука базируется на общих фундаментальных законах и понятиях. Ее развитие и становление как самостоятельной области естествознания связано с деятельностью великих ученых, чьи имена носят многие законы химии. В первой главе они представлены в хронологическом порядке, чтобы обратить внимание на историю развития химии, которая очень интересна, а иногда драматична. Для интересующихся можно порекомендовать книги «Великие ученые-химики» К. Манолова (М.: Мир, 1986); «Основные законы химии» Р. Дикерсона, Г. Грея, Дж. Хейта (М.: Мир, 1982); «Химики. Биографический справочник» А. Волкова и др., (Киев: Наукова думка, 1984); «История химии» М. Джуа (М.: Мир, 1975).

# ГЛАВА 1

## ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ И ПОНЯТИЯ ХИМИИ

Наука начинается с тех пор, как начинают измерять. Точная наука немислима без меры.

Д. И. Менделеев

### Закон сохранения вещества

Химическое взаимодействие веществ можно познать, изучив его как с качественной, так и с количественной стороны. До середины XVIII столетия химические процессы изучались лишь качественно, и только в работах великого русского ученого М. В. Ломоносова (1711–1765) в химию вводятся количественные методы, благодаря чему она становится точной наукой. Экспериментальное изучение химических реакций с количественной стороны привело к установлению ряда основных законов химии.

Общий принцип сохранения материи и движения М. В. Ломоносов сформулировал в 1748 г. так: «...все встречающиеся в природе изменения происходят так, что если к чему-либо нечто прибавилось, то это отнимается от чего-то другого. Так, сколько материи прибавляется какому-либо телу, столько же теряется у другого... Так как это всеобщий закон природы, то он распространяется и на правила движения: тело, которое своим толчком возбуждает другое к движению, столько же теряет от своего движения...»

Первая половина этого принципа формулируется как **закон сохранения массы**: масса веществ, участвующих в химических реакциях, не изменяется. В 1756 г. Ломоносов произвел опыты с нагреванием металлов в запаянных сосудах, взвешивая их до и после опыта. Он установил, что без доступа воздуха извне «вес сожженного металла остается в одной мере».

Всесторонняя опытная проверка этого закона (1774 г.) принадлежит А. Лавуазье (1743–1794), который изучил большое число реакций окисления. Например, при окислении цинка кислородом образуется оксид цинка:  $\text{Zn} + 0,5\text{O}_2 = \text{ZnO}$ , при этом для весовых частей (в. ч.) выполняется равенство 6,54 в. ч. + 1,6 в. ч. = 8,14 в. ч.

Из уравнения следует, что масса образовавшегося продукта равна сумме масс исходных веществ. Позже были предприняты многочисленные попытки проверить этот закон опытным путем, и ни в одной из изученных реакций не было обнаружено отступлений.

До начала XX столетия **законы сохранения массы и энергии** обычно рассматривались независимо друг от друга. Основанием для этого служило предполагавшееся различие между веществом и энергией: вещество в отличие от энергии обладает массой. В 1905 г. А. Эйнштейн (1879–1955) показал, что энергия также обладает массой и между ними существует взаимосвязь, количественно выражаемая уравнением

$$E = mc^2,$$

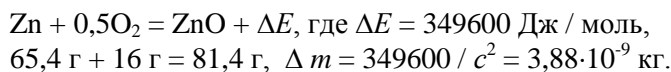
где  $c$  – скорость света в вакууме, равная  $2,997925 \cdot 10^8$  м / с.

Так как при химических реакциях происходит изменение энергии ( $\Delta E$ ), то должна изменяться и масса ( $\Delta m$ ):

$$\Delta m = \Delta E / c^2.$$

Но поскольку значение знаменателя ( $c^2$ ) велико, изменение массы при химических реакциях, сопровождающихся сравнительно небольшими изменениями энергии, очень мало.

Расчет изменения массы для реакции окисления цинка кислородом приведен ниже:

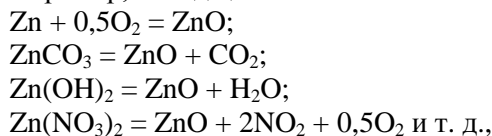


Масса образовавшегося оксида цинка равна  $81,4 \text{ г} - 3,88 \cdot 10^{-6} \text{ г}$ . Поправка очень мала, поэтому для практических целей эти ничтожные изменения в массе не должны учитываться, если речь идет о химических превращениях. В случае ядерных реакций (когда происходит изменение состава ядра химического элемента) изменение массы становится более заметным, поскольку эти превращения сопровождаются колоссальным выделением энергии.

### Закон постоянства состава

Открытый в 1801 г. Ж. Прустом (1754–1826) закон формулируется так: каждое химически чистое соединение независимо от метода его получения обладает определенным весовым составом.

Например, оксид цинка может быть получен разнообразными реакциями:



но в его химически чистом образце всегда содержится 80,34 мас. % Zn и 19,66 мас. % O. Если в оксиде цинка при количественном анализе найдено другое содержание составных частей, то это говорит о присутствии в нем примесей.

Именно поэтому химические реакции удобно описывать уравнениями, подобными алгебраическим. Приведенные здесь уравнения образования ZnO – примеры **стехиометрических уравнений химических реакций**. Термин «стехиометрия» означает соотношение между количествами вступающих в реакцию реагентов и образующихся продуктов. Коэффициенты перед формулами участвующих в реакции веществ называют **стехиометрическими**; коэффициенты 2 перед  $\text{NO}_2$  и 0,5 перед  $\text{O}_2$  показывают, что при расходовании одной формульной единицы  $\text{Zn(NO}_3)_2$  образуется 2 и 0,5 формульной единицы  $\text{NO}_2$  и кислорода соответственно. Сейчас понятно, что наиболее удобной единицей измерения вещества в химии являются не граммы и не эквиваленты, а моль, о котором речь пойдет в конце главы. Стехиометрические уравнения, как и алгебраические, можно умножать или делить на любое число – для удобства вычислений.

Следует уточнить, что закон постоянства состава справедлив не для всех веществ, а только для **дальтонидов** – соединений, которые характеризуются постоянным составом и целочисленным стехиометрическим отношением атомов составляющих их элементов, названных так в честь Дж. Дальтона (1766–1844). К таковым, например, относятся  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{PCl}_3$  и другие молекулярные соединения.

Вещества, обладающие переменным составом, не отвечающим стехиометрическим отношениям элементов, называются **бертоллидами**, названными в честь К. Бертолле (1748–1822). К ним относятся соединения некоторых металлов друг с другом, а также многие оксиды, сульфиды, нитриды и т. п., существующие в твердом состоянии и не образующие молекул. Например, в оксиде железа(II) отношение  $\text{Fe} : \text{O}$  всегда меньше 1, так как в кристаллической структуре оксида обязательно присутствует, кроме  $\text{Fe(II)}$ , некоторое количество  $\text{Fe(III)}$ , содержание которого зависит от условий (температуры и давления кислорода в окружающей среде). Получить стехиометрический  $\text{FeO}$  практически невозможно. Состав бертоллидов принято выражать так:  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ , где  $x$  – величина принципиально переменная. Ее величина для оксида железа составляет примерно 0,1, но может достигать и значений в несколько десятых. Например, для  $\text{TiO}$  состав меняется от  $\text{TiO}_{0,58}$  до  $\text{TiO}_{1,33}$ .

### Закон эквивалентов

Этот закон, впервые высказанный И. Рихтером (1762–1807) в начале 90-х гг. XVIII столетия, получил окончательную формулировку в 1803 г.: элементы соединяются между собой в строго определенных весовых соотношениях, или эквивалентах. **Химическим эквивалентом** называется весовое количество элемента, которое соединяется с 1,008 частями водорода или 8 частями кислорода или замещает их. Из состава оксида цинка  $\text{ZnO}$  (см. выше) следует, что 80,34 части цинка соединяются с 19,66 частями кислорода; по этим данным можно вычислить, какое количество цинка соединяется с 8 частями кислорода, т. е. найти его эквивалент, равный 32,69.

Зная содержание цинка и серы в сульфиде цинка (67,09 мас. %  $\text{Zn}$  и 32,91 мас. %  $\text{S}$ ) и эквивалент цинка, можно рассчитать эквивалент серы; последний будет равен 16,03.

Из изложенного вытекает очень важное правило: во все химические реакции вступают эквивалентные количества веществ, или количества, пропорциональные их эквивалентам, являющееся современной формулировкой **закона эквивалентов**.

### Закон кратных отношений

Большое значение для химии имело открытие Дальтоном в 1803 г. закона кратных отношений, от которого шел прямой путь к обоснованию атомистической гипотезы. Это открытие знаменательно тем, что Дальтон вводит для атомов важнейшее экспериментально измеримое свойство, их коренную ко-

личественную характеристику – атомный вес (в современном представлении это **атомная масса**).

Дальтоновские атомы – это качественно своеобразные микрочастицы – узловые точки материи, обладающие количественной характеристикой – атомными весами. Представление об атомах вытекало из анализа данных, составивших **сущность закона кратных отношений**: если два элемента А и В образуют между собой несколько химических соединений, то на одно и то же весовое количество (массу) одного из них приходится такие количества (массы) другого, которые относятся между собой как небольшие целые числа.

Для азота известно пять оксидов разного состава. Количественный анализ их приводит к данным, указанным в таблице.

| Оксид                      | 1   | 2    | 3                             | 4               | 5                             |
|----------------------------|---|------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| Отношение масс $m_O / m_N$ | 0,57  | 1,14 | 1,71                          | 2,28            | 2,85                          |
| Кратное отношение          | 0,57 : 1,14 : 1,71 : 2,28 : 2,85 =<br>= 1 : 2 : 3 : 4 : 5 |      |                               |                 |                               |
| Формула оксида             | N <sub>2</sub> O  | NO   | N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | NO <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |

Для каждого элемента можно найти его наименьшее количество, вступающее в химическое соединение и называемое атомом; в соединение может вступать только целое число атомов. По этой причине отношение между количествами одного элемента, вступающего в соединения с одинаковым количеством другого элемента, выражается целыми числами.

### Атомная масса

Введя понятие об **атомной массе** (исторически – весе), Дальтон предложил избрать в качестве единицы ее измерения атомную массу водорода, наиболее легкого из всех элементов, приняв ее равной 1. **Относительная атомная масса** представляет собой число, показывающее, во сколько раз масса атома данного элемента больше массы атома водорода.

Использование водородной единицы вызвало затруднения, так как водород непосредственно не соединяется со многими элементами. Шведский химик Й. Берцелиус (1779–1848) примерно в 1826 г. ввел в химическую практику более удобную единицу измерения атомных масс – атомную массу кислорода, образующего соединения с большинством элементов. Однако принятое им значение атомной массы кислорода (100) было не обосновано и вносило немалую путаницу в вычисления. Для соизмеримости величин по водородной и кислородной шкалам бельгийский химик Ж. Стас (1813–1891) предложил в 1860 г. для атомной массы кислорода величину, равную 16 (атомная масса водорода в этой шкале оказалась близка к 1, а именно 1,008). Международная кислородная единица, равная 1 / 16 массы атома кислорода, стала эталоном измерения относительных атомных масс.

В связи с открытием изотопов стало известно, что природный кислород состоит из трех устойчивых изотопов: <sup>16</sup>O (99,759 %), <sup>17</sup>O (0,037 %) и

$^{18}\text{O}$  (0,204 %). В связи с этим появились две шкалы атомных масс: физическая шкала, в которой за единицу принята  $1/16$  массы атома изотопа  $^{16}\text{O}$ , и химическая шкала, в которой за единицу принята  $1/16$  средней атомной массы природной смеси изотопов кислорода. Для перехода от одной шкалы к другой пользовались переходным коэффициентом, равным 1,000275:  $A_{\text{хим. шк.}} = A_{\text{физ. шк.}} \cdot 1,000275$ . Применение этих двух шкал атомных масс вызывало ряд неудобств.

В 1960 г. на международном съезде в Оттаве и в 1961 г. на международном съезде химиков в Монреале была принята единая **углеродная шкала атомных масс**, основанная на массе атома изотопа углерода  $^{12}\text{C} = 12$  (точно).  $1/12$  массы легкого изотопа углерода является углеродной единицей, или атомной единицей массы (а. е. м.). **Относительная атомная масса** – масса атома в а. е. м., т. е. число, показывающее, во сколько раз масса данного атома больше  $1/12$  массы легкого изотопа углерода. Теперь во всех таблицах атомные массы даются в а. е. м.

С открытием изотопов было окончательно сформулировано понятие **химического элемента**. Химическим элементом называется совокупность атомов, обладающих одинаковым зарядом ядра. Для элементов, представленных в природе несколькими изотопами, атомные массы приводятся с учетом их содержания.

### Закон Авогадро

Основанием для открытия этого закона послужили экспериментальные исследования Ж. Гей-Люссака (1778–1850), приведшие к установлению соотношений объемов реагирующих и получающихся газообразных веществ. Например, было установлено, что определенный объем водорода вступает в реакцию с равным объемом хлора, а получающийся хлороводород занимает объем, в два раза больший объема каждого из исходных газов, т. е. их объемы относятся как  $1 : 1 : 2$ . Научное объяснение этим данным вытекало из **закона А. Авогадро** (1776–1856): в равных объемах газов при одинаковых внешних условиях (температура и давление) содержится одинаковое число молекул.

**Молекулой** называется наименьшая частица вещества, обладающая всеми его химическими свойствами. Молекулы веществ состоят из атомов. Число атомов, составляющих молекулу, может быть различно. Например, молекулы благородных газов состоят из одного атома; молекулы фтора, хлора, азота, кислорода, водорода – из двух атомов; озона, углекислого газа – из трех и т. п. Подробнее о строении молекул см. в гл. 3 настоящей части.

Из закона А. Авогадро вытекает ряд важных следствий. Молекулы различных веществ характеризуются определенными молекулярными массами. **Относительная молекулярная масса** – масса молекулы в а. е. м., т. е. число, показывающее, во сколько раз молекула вещества тяжелее  $1/12$  атома изотопа  $^{12}\text{C}$ . Так как молекулы состоят из атомов, то относительная молекулярная масса равна сумме относительных атомных масс атомов, составляющих данную молекулу.



Важнейшее понятие химии – **моль**. Как показано в разделе «Закон эквивалентов», для количественного описания химических превращений удобнее измерять вещество не по массе (в г или кг), не по объему, а в эквивалентах. Таким универсальным эквивалентом оказался моль.

**Моль** – количество вещества, содержащее столько же структурных единиц (атомов, ионов, молекул), сколько содержится атомов в 12 г (ровно) изотопа  $^{12}\text{C}$ , равное **числу Авогадро**  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ .

Число Авогадро, безусловно, следует запомнить любому, кто хочет освоить химию, все остальные константы можно брать и из справочников.

Масса вещества в граммах, численно равная ее относительной молекулярной массе, называется **молярной массой**, обозначается  $M$  и имеет размерность г / моль (в старых изданиях молярная масса называлась молекулярной массой).

Для приведенного в начале главы примера реакции цинка с кислородом на 1 моль цинка всегда будет расходоваться 0,5 моль  $\text{O}_2$  и образовываться 1 моль  $\text{ZnO}$ , на 2 моля вдвое большее количество молей  $\text{O}_2$  и  $\text{ZnO}$  и т. п. Такая единица измерения гораздо удобнее, чем единицы массы. Так, при окислении любого двухвалентного металла до оксида на 1 моль кислорода всегда будет расходоваться 2 моль металла, при этом масса металлов будет разной: 48 г Mg, 80 г Ca, 130,8 г Zn и т. д.

Смесь реагентов, содержащая равные количества молей нескольких веществ, называется **эквимольарной**. Если количества молей веществ являются кратными соотношению стехиометрических коэффициентов – смесь **стехиометрическая** (для цинка с кислородом это и 2 моль Zn + 1 моль  $\text{O}_2$ , и 1 моль Zn + 0,5 моль  $\text{O}_2$ , и т. д.).

Конечно, при проведении синтеза или анализа вещества его все равно придется взвешивать на весах, т. е. определять вес (массу) – приборы, проградуированные в молях, пока не изобретены, но без этого понятия изложение и восприятие химии было бы значительно сложнее. А пересчитать моль в массу и наоборот несложно. Соотношения между массой вещества  $m$ , молярной массой  $M$ , количеством молей  $\nu$  и количеством частиц (структурных единиц)  $N$  следующие:  $\nu [\text{моль}] = m[\text{г}] / M[\text{г} / \text{моль}]$ ;  $N = \nu [\text{моль}] \cdot N_A [\text{моль}^{-1}]$ .

В молях можно измерять и частицы (электроны, протоны) или условные частицы, например 1 / 5 молекулы  $\text{KMnO}_4$  – эквивалент перманганата калия при окислительно-восстановительных реакциях в кислой среде.

Из приведенных соотношений можно вычислить массу отдельных атомов и молекул в граммах, для чего молярную массу следует разделить на число Авогадро.

### Газовые законы

В 1662 г. Р. Бойль (1627–1691) и в 1676 г. независимо друг от друга Э. Мариотт (1620–1684) установили: при постоянной температуре объем  $V$  постоянной массы данного газа обратно пропорционален его давлению  $P$

( $PV = \text{const}$ ). В последующих работах было показано, что не при всех условиях поведение газов точно следует **закону Бойля–Мариотта**, но все газы лучше подчиняются ему в условиях, когда их плотности малы.

Позже французский ученый Ж. Шарль (1746–1823), изучая при  $P = \text{const}$  расширение газов с увеличением температуры, нашел, что объем при этом изменяется линейно. Экстраполированная прямая пересекает ось температур в точке  $-273,15^\circ\text{C}$ . Может показаться, что для всех газов  $V = 0$ , если температура равна  $-273,15^\circ\text{C}$ . На самом деле практически все газы сжижаются или затвердевают задолго до достижения этой температуры.

Температуру  $-273,15^\circ\text{C}$  приняли за нуль температурной шкалы, названной **абсолютной температурной шкалой**, или **шкалой Кельвина**. Температуры на этой шкале измеряют **в Кельвинах** (У. Томсон (1824–1907), удостоенный титула лорда Кельвина за научные заслуги): их находят прибавлением значения  $273,15$  к температурам по **шкале Цельсия**.

**Закон Шарля:** при постоянном давлении объем постоянной массы данного газа прямо пропорционален его температуре в К. На самом деле, поведение газов не при всех температурах следует закону Шарля. О газах, полностью подчиняющихся законам Бойля–Мариотта и Шарля, говорят, что они ведут себя как **идеальные**.

Объединяя законы Бойля–Мариотта и Шарля, находим, что  $PV/T = \text{const}$ . Это соотношение часто записывают в форме  $P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$ . Поведение реальных газов при всех температурах и давлениях отличается от идеального газа. Уравнение состояния позволяет рассчитать изменение объема при изменении температуры и давления.

Из закона Авогадро следует, что если рассматривать 1 моль газа, то значение  $\text{const}$  ( $PV/T = \text{const}$ ) одинаково для любых газов. Эту константу называют **универсальной газовой постоянной** и обозначают буквой  $R$ . Отсюда для условия  $V = V_M$ , где  $V_M$  – молярный объем, получаем уравнение состояния идеального газа, называемое **уравнением Менделеева–Клапейрона**:  $PV_M = RT$ . Для  $\nu$  молей газа:  $PV = \nu RT$ .

Значение постоянной  $R$  может быть вычислено из экспериментальных данных по значению объема 1 моль идеального газа при нормальных условиях (температура  $0^\circ\text{C}$ , давление 1 атм), равного 22,4 литра. Отсюда  $R = 1 \text{ атм} \cdot 22,4 \text{ л} / (273 \text{ К}) = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{К} \cdot \text{моль})$ .

Если давление приведено в атмосферах, то при решении задач удобнее использовать это значение  $R$ .

Выражая  $P$ ,  $V_M$  и  $T$  в единицах СИ:  $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ;  $T = 273 \text{ К}$ ;  $V_M = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ , получаем  $R = 8,31 \text{ Дж} / (\text{К} \cdot \text{моль})$ .

Именно из экспериментально определенного значения  $R$  было найдено значение постоянной Больцмана  $k$ :

$$k = R/N_A = (8,31)(\text{Дж} / \text{К} \cdot \text{моль}) / (6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}) = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} / \text{К}.$$

**Постоянная Больцмана** – величина, связанная с тепловой энергией частиц. Кинетическая энергия молекулы в газе  $E_k = (3/2)kT$ .

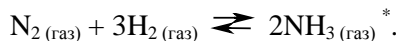
Коротко рассмотрим газовые смеси. Давление, которое имел бы газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал объем, равный объему смеси при той же температуре, называется **парциальным давлением**. Общее давление смеси химически не взаимодействующих идеальных газов  $P_o$  равно сумме парциальных давлений,  $p_i$ , – **первый закон Дальтона**, установлен в 1801 г. Так как  $p_i V = \nu_i RT$ , из закона Дальтона вытекает важное следствие: парциальные давления пропорциональны **мольным (молярным) долям** газов  $x_i$ :  $p_i = x_i P_o$ , где  $x_i = \nu_i / \nu_o$ ,  $P_o$  – общее давление газа,  $\nu_o$  – общее количество молей газа,  $\nu_i$  – количество молей  $i$ -го газа в смеси.

### Представление о химическом равновесии

Понятие «химическое равновесие» имеет важнейшее значение при рассмотрении химических процессов. Состояние **химического равновесия** при определённых значениях внешних параметров (например, температуры  $T$  и давления  $P$ ) – это такое состояние системы, к которому она стремится и которого достигает со временем (пусть даже за бесконечно большое время) при неизменных значениях  $T$  и  $P$ ; при котором свойства вещества ( $T$ ,  $P$ ,  $p_i$ , состав) не изменяются. Это состояние динамическое, процессы не прекращаются, но скорости прямого и обратного процессов при равновесии равны, и такое состояние поддерживается само собой бесконечно долго. Собственно, самое главное – то, что состояние химического равновесия характеризуется минимумом энергии, но энергии не механической, а термодинамической. Перечисленные выше четыре свойства равновесных систем – следствия этого, главного.

Если добавить к 100 г воды 50 г хлорида натрия (обыкновенной поваренной соли) при стандартной температуре 25 °С, то постепенно соль будет растворяться (скорость растворения будет зависеть от величины кристаллов соли, от интенсивности перемешивания, формы сосуда и т. п.), но рано или поздно будет достигнуто равновесное состояние – раствор 36,1 г соли в воде и 13,9 г не растворившейся соли. В этом равновесном состоянии скорости растворения и кристаллизации соли становятся равными.

Другой пример – равновесие между азотом, водородом и аммиаком. Если в сосуд объёма  $V$  поместить определенные количества газообразных  $N_2$  и  $H_2$  при постоянной внешней температуре  $T$ , то через какое-то время (в присутствии катализатора быстрее) скорость образования  $NH_3$  становится равной скорости диссоциации его на  $H_2$  и  $N_2$  – достигается положение равновесия



Далее количества  $N_2$ ,  $H_2$  и  $NH_3$  не меняются и называются равновесным составом, а концентрации  $[N_2]$ ,  $[H_2]$ ,  $[NH_3]$  – равновесными концентрациями. Количество аммиака при равновесии для фиксированной температуры зави-

---

\* Знак  $\rightleftharpoons$  означает равновесие и обычно употребляется при записи химических уравнений тогда, когда нужно подчеркнуть обратимость процесса. Для необратимых реакций иногда ставят соответствующую стрелку:  $\rightarrow$  или  $\leftarrow$ .

сит от начальных количеств (концентраций или парциальных давлений)  $N_2$ ,  $H_2$  и  $NH_3$ , но дробь, числитель которой равен произведению парциальных давлений (концентраций) продуктов реакции, а знаменатель – исходных реагентов, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, не зависит от этих начальных концентраций, является величиной постоянной (константой!) и так и называется – **константа равновесия**

$$K = [N_2] \cdot [H_2]^3 / [NH_3]^2.$$

Подчеркнём, что константа равновесия не зависит от начальных концентраций, но существенно зависит от температуры. В выражение для константы равновесия входят только концентрации растворённых или газообразных веществ (или парциальные давления последних), т. е. тех веществ, состояние которых изменяется при реакции, и не входят характеристики веществ, для которых при протекании реакции меняется только их количество, но не состояние, т. е. веществ твёрдых и индивидуальных жидкостей, включая растворитель.

Поясним это положение двумя простыми примерами. Так, в реакции разложения твёрдого карбоната кальция  $CaCO_3(тв.) \rightleftharpoons CaO(тв.) + CO_2(газ)$  в выражение для константы равновесия входит только парциальное давление  $CO_2$ :  $K = p(CO_2)$ , или  $K_c = [CO_2]$ . От количеств твёрдого карбоната и оксида в системе константа равновесия не зависит. Также не должно зависеть от количества воды её равновесное давление:  $H_2O_{(жидк.)} \rightleftharpoons H_2O_{(газ)}$ ,  $K = p(H_2O)$ .

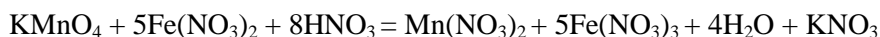
Величина константы равновесия характеризует положение равновесия: чем больше  $K$ , тем глубже стремится протекать в системе прямой процесс; чем меньше – тем более выражено стремление к обратному процессу. Константа равновесия всегда положительна и конечна, но при этом может принимать сколь угодно большие или малые значения.

Например, для приведённой реакции синтеза аммиака значения  $K$  в зависимости от температуры приведены ниже.

|                 |                |                   |                   |
|-----------------|----------------|-------------------|-------------------|
| Температура, °C | 27             | 227               | 427               |
| Константа $K$   | $5 \cdot 10^5$ | $1 \cdot 10^{-1}$ | $9 \cdot 10^{-5}$ |

Такие значения константы означают, что при примерно равных начальных концентрациях  $N_2$ ,  $H_2$  и  $NH_3$  в системе при 27 °C в равновесной смеси будет преобладать продукт реакции, аммиак, при 427 °C – исходные  $N_2 + H_2$ . При температурах около 200 °C все три газа будут находиться в равновесной смеси примерно в сопоставимых концентрациях.

Для окислительно-восстановительной реакции



при 25 °C  $K = 10^{62}$ ; такое большое значение константы говорит о том, что эта реакция при любых разумных концентрациях реагентов и продуктов протекает вправо практически до конца. И наоборот, обратная реакция, для которой

$K_{\text{обр.}} = 1 / K = 10^{-62}$ , практически не идёт – то есть Fe(III) не может окислить Mn(II) до перманганат-иона.

Реакции, которые протекают практически до конца, называют **необратимыми**. Реакции, которые при изменении начальных концентраций веществ могут менять направление, – **обратимыми**.

Реакция образования аммиака из  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  обратима, а окисления Fe(II) перманганатом в кислой среде – необратима.

\* \* \*

Изложенные законы и понятия составляют основу химии, и поэтому их знание необходимо для правильного понимания свойств химических соединений и их реакций. Современное развитие науки позволило проникнуть в тайны строения вещества и химических превращений, при этом уточнились некоторые формулировки законов и понятий, но их сущность и значение для химии сохранились.

## ГЛАВА 2. ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Свойства простых и сложных тел находятся в периодической зависимости от атомного веса элементов только потому, что свойства простых и сложных тел сами составляют результат свойств элементов, их образующих.

Д. И. Менделеев

Теоретическим фундаментом неорганической химии является **Периодический закон** и основанная на нем **Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева** (ПС) — классификация химических элементов, устанавливающая зависимость различных свойств элементов от заряда атомного ядра. В первоначальном варианте Д. И. Менделеевым была установлена периодическая зависимость свойств элементов от их атомного веса (по-современному, от атомной массы). Не останавливаясь на истории этого величайшего открытия и различных вариантах графического изображения фундаментального закона, значение которого для развития химии и других естественных наук трудно переоценить, перейдем к современной трактовке периодичности свойств химических элементов.

В результате развития исследований по изучению строения атома и применения методов квантовой механики установлено, что периодичность изменения свойств химических элементов связана с определенной последовательностью заполнения электронных оболочек (энергетических уровней) в атомах с увеличением его заряда.

Химические свойства веществ определяются главным образом состоянием внешних электронных оболочек атомов и молекул, из которых состоит про-

стое или сложное вещество. Это, как правило, не затрагивает состояние ядра и чаще всего не меняет состояние внутренних электронов.

Следствием волновой природы электрона является то, что состояние каждого электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами  $n, l, m, m_s$ . **Главное квантовое число  $n$**  – целое, положительное, изменяется от 1 до бесконечности, определяет энергию электрона в атоме. Электроны с одинаковым значением  $n$  называют **электронным слоем**.

**Орбитальное (побочное, азимутальное) квантовое число  $l$**  – целое, положительное, определяет момент импульса электрона в атоме и, что особенно важно для химии, форму электронного облака. **Разрешенные значения  $0 \leq l \leq n - 1$** .

**Магнитное квантовое число  $m$  ( $m_l$ )** – целое, определяет ориентацию момента импульса электрона, связано с магнитными свойствами электрона. **Разрешенные значения  $-l \leq m \leq l$** , т. е.  $m$  пробегает  $2l + 1$  значений (1 для  $l = 0$ , 3 для  $l = 1$ , 5 для  $l = 2$  и т. д.). Магнитное квантовое число связывают с вращением электрона вокруг ядра.

**Спиновое квантовое число  $m_s$** , равно  $-1/2$  или  $+1/2$  и определяет **спин** электрона – специфическое свойство, характерное только для микрочастиц; иногда его связывают с вращением электрона вокруг своей оси; спин электрона равен  $(1/2)\hbar$ , его проекция принимает значения  $(\pm 1/2)\hbar$ , где  $\hbar = h / 2\pi$ ,  $h$  – постоянная Планка.

Для атомных орбиталей (АО) с различными  $l$  в химии приняты следующие обозначения:

|           |     |     |     |     |             |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-------------|
| цифровое  | 0   | 1   | 2   | 3   | 4 и т. д.   |
| буквенное | $s$ | $p$ | $d$ | $f$ | $g$ и т. д. |

Из соотношений между  $n, l$  и  $m$  следует, что первому (ближайшему к ядру) слою соответствует одна АО (1, 0, 0) или  $1s$ ; для  $n = 2$  существуют четыре АО: одна  $2s$ -орбиталь (2, 0, 0) и три  $2p$ -орбитали (2, 1,  $-1$ ), (2, 1, 0) и (2, 1, 1). Третий слой включает 9 различных АО и т. д. Таким образом, существует  $n^2$  орбиталей для слоя с соответствующим  $n$ .

Атомные орбитали с различными значениями  $l$  отличаются симметрией (формой) распределения электронной плотности, или, как говорят для большей наглядности, пространственной формой электронных облаков, что имеет важнейшее значение для понимания геометрии молекул. Для  $s$ -орбиталей они сферические, электронная плотность постоянна по всем направлениям. Облака  $2p_x$ -,  $2p_y$ -,  $2p_z$ -орбиталей вытянуты вдоль осей  $x, y, z$  соответственно, их электронная плотность убывает до 0 при изменении направления до экваториальной плоскости, их количество равно трем, так как для  $l = 1$  возможны три значения  $m$ , равные  $-1, 0$  и  $1$ . Форма  $3d$ -орбиталей еще сложнее, их количество равно пяти, они различны по симметрии:  $3d_{zx}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{xy}$  эквивалентны,  $3d_{z^2}$  и  $3d_{x^2-y^2}$  отличаются от них. Еще сложнее семь  $f$ -орбиталей и т. д. Симметрия АО с одинаковыми  $l$  одинакова для всех  $n$  ( $2p_x$ -,  $3p_x$ -,  $4p_x$ -АО вытянуты вдоль координатной оси  $x$ ).

Состояние электрона, характеризующееся тремя квантовыми числами (без учета спина), называется **атомной орбиталью**. Заполнение орбиталей электронами происходит согласно двум основополагающим законам природы – **принципу наименьшей энергии** и **принципу Паули**.

Согласно первому принципу, заселение АО электронами начинается с орбитали, имеющей самую низкую энергию ( $1s$ ), затем последовательно заполняются остальные АО, по мере повышения их энергии.

Основным состоянием одноэлектронных частиц будет состояние с  $n = 1$  и  $l = 0$ , т. е. электрон на  $1s$ -орбитали.

Электроны в атоме подчиняются также **правилу Гунда**, гласящему, что заселение АО электронами происходит таким образом, чтобы при выполнении принципов минимума энергии и Паули суммарный спин атома был максимальным (правило Гунда справедливо только для нейтральных атомов и ионов непереходных элементов в основном состоянии).

Совокупность заполненных (полностью или частично) атомных орбиталей называется **электронной конфигурацией** частицы.

Электронные конфигурации  $\text{H } 1s^1$ ,  $\text{He } 1s^2$ ,  $\text{Li } 1s^2 2s^1$ ,  $\text{Be } 1s^2 2s^2$ ,  $\text{B } 1s^2 2s^2 2p^1$  для основных состояний приведены здесь в виде символов. По правилу Гунда, у атома С должна быть в основном состоянии конфигурация  $1s^2 2s^2 2p_x^1 p_y^1$  с суммарным спином 1 для валентных электронов (левая схема рисунка), а не  $1s^2 2s^2 2p_x^2$  с суммарным спином 0 (правая), которую нужно рассматривать как одну из возможных возбужденных конфигураций углерода.

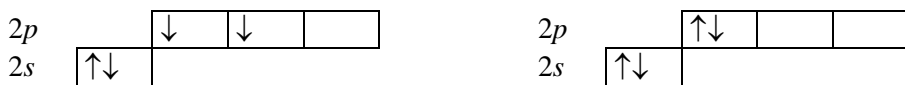


Схема квантовых ячеек для атома С

Схемы в виде квантовых ячеек более информативны и понятнее при овладении материалом, из них наглядно видно заполнение АО: какие заполнены полностью, какие частично, количество неспаренных электронов. Именно поэтому на начальном этапе изучения рекомендуется при записи электронных конфигураций использовать такую схему и лишь затем, по мере накопления опыта, переходить к символьной записи (хотя во многих случаях и символьная запись дает однозначное описание состояния электронов в атоме). Для формы изображения квантовых ячеек строгих правил нет.

Итак, попробуем коротко и популярно, но все же достаточно близко к современным научным представлениям описать, как устроен атом. Вокруг очень маленького, но тяжелого положительно заряженного ядра (заряд  $Z+$ ), размещаются легкие отрицательно заряженные электроны – электронная оболочка – представляющая собой электронное облако, не имеющее четких границ, так что с некоторой вероятностью электрон может оказаться сколь угодно далеко от ядра. Но в основном электроны для каждого  $n$  находятся на примерно одинаковом расстоянии от ядра, так что, хотя и условно, можно выделить слои электронной плотности, однако внутри слоя электроны с

меньшими  $l$  в среднем размещаются ближе к ядру и существует перекрывание этих слоев. Перекрывание тем больше, чем больше  $n$ . При этом состояние каждого электрона строго регламентировано четверкой квантовых чисел, определяющих энергию и другие характеристики электрона. Электроны ближайшего к ядру слоя большую часть времени проводят близко к ядру, прочно связаны с ядром и не принимают участия в химических превращениях. Химические свойства зависят от внешних – валентных электронов. Перейдем к теперь к интерпретации периодичности свойств атомов с точки зрения их электронной конфигурации.

Воспользуемся для этого одним из графических изображений ПС – таблица из 7 или 10 строк и 8 или 18 столбцов (детали рассмотрены ниже).

Каждому элементу в порядке возрастания  $Z$  отводится в ПС свое место (буквально – своя «клетка»), где рядом с символом элемента приводятся атомный номер, средняя атомная масса для природного содержания изотопов, иногда конфигурация валентных электронов и другая информация.

В соответствии с изложенными выше представлениями элементы с  $Z$  от 1 до 10 имеют в основном состоянии электронные конфигурации, сведенные в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Электронная конфигурация атомов 1-го и 2-го периодов

| Z  | Элемент | Электронная конфигурация                        | Размещение электронов на АО |    |                 |                 |                 | Число неспаренных электронов |
|----|---------|---|-----------------------------|----|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------------|
|    |         |   | 1s                          | 2s | 2p <sub>x</sub> | 2p <sub>y</sub> | 2p <sub>z</sub> |                              |
| 1  | H       | 1s <sup>1</sup>                                 | ↑                           |    |                 |                 |                 | 1                            |
| 2  | He      | 1s <sup>2</sup>                                 | ↑↓                          |    |                 |                 |                 | 0                            |
| 3  | Li      | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>                 | ↑↓                          | ↑  |                 |                 |                 | 1                            |
| 4  | Be      | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>                 | ↑↓                          | ↑↓ |                 |                 |                 | 0                            |
| 5  | B       | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup> | ↑↓                          | ↑↓ | ↑               |                 |                 | 1                            |
| 6  | C       | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> | ↑↓                          | ↑↓ | ↑               | ↑               |                 | 2                            |
| 7  | N       | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> | ↑↓                          | ↑↓ | ↑               | ↑               | ↑               | 3                            |
| 8  | O       | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup> | ↑↓                          | ↑↓ | ↑↓              | ↑               | ↑               | 2                            |
| 9  | F       | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup> | ↑↓                          | ↑↓ | ↑↓              | ↑↓              | ↑               | 1                            |
| 9  | F       | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup> | ↑↓                          | ↑↓ | ↑↓              | ↑↓              | ↑               | 1                            |
| 10 | Ne      | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> | ↑↓                          | ↑↓ | ↑↓              | ↑↓              | ↑↓              | 0                            |

У  ${}_1\text{H}$  и  ${}_2\text{He}$  электроны заполняют только первый электронный слой ( $n = 1$ ). Для элементов от 3 до 10 (от  ${}_3\text{Li}$  до  ${}_{10}\text{Ne}$ ) заполняется второй слой, относительно второго первый слой (полностью заполненный) оказывается **внутренним**. Внутренние электроны находятся очень близко от ядра, прочно связаны с ним и поэтому не участвуют в химических превращениях. Для химии важны электроны внешнего (как показано далее, для  $d$ - и  $f$ -электронов – и предвнешнего) слоя, называемые **валентными**.







Заполнение электронами АО элементов с  $Z$  от 11 до 18 (от Na до Ar) происходит аналогично элементам с  $Z$  от 3 до 10, только при полностью заполненном втором (внутреннем) электронном слое происходит последовательное заполнение АО третьего, валентного, слоя, так что электронные конфигурации меняются от  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  для Na до  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  для Ar, периодически пробегая те же самые комбинации квантовых чисел, что и для элементов с атомным номером, отличающимся на 8. Логично, что последовательности элементов от 1 до 2, от 3 до 10, от 11 до 18 называли **периодами** (первым, вторым, третьим соответственно). Графически периоды занимают горизонтальные строки в длинной форме ПС.

Казалось бы, в третьем периоде должно быть не 8, а  $18 = (2 + 6 + 10)$  элементов вследствие появления  $3d$ -АО. Это действительно могло бы быть так, если бы не изменение относительного расположения энергетических уровней  $3d$ -АО и  $4s$ -АО. Взаимное отталкивание находящихся в одном слое  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$ -электронов различно, а энергии  $ns$ ,  $(n-1)d$ ,  $(n-2)f$ -электронов близки, и поэтому энергия  $4s$ -электронов оказывается ниже, чем  $3d$ , и десять элементов, у которых происходит последовательное заполнение  $3d$ -АО, – это элементы четвертого периода, с  $Z$  от 21 до 30, от Sc,  $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$ , до Zn,  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$ . А начинается четвертый период с  ${}_{19}\text{K}$ ,  $[\text{Ar}] 4s^1$  и  ${}_{20}\text{Ca}$ ,  $[\text{Ar}] 4s^2$ , здесь использована сокращенная форма записи электронной конфигурации,  $[\text{Ar}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .

Далее вы можете сами потренироваться в построении ПС. Четвертый период закончится  ${}_{36}\text{Kr}$ ,  $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^6$ . Пятый также включает 18 элементов: два  $s$ -элемента, Rb и Sr, десять  $d$ -элементов (от Y до Cd), шесть  $p$ -элементов (от In до Xe).

В шестом и седьмом периодах заполняются  $4f$ - и  $5f$ -АО соответственно. Эти  $f$ -элементы выделяют в два отдельных **семейства лантаноидов** и **актиноидов** (вообще-то в них должно быть, по логике заполнения АО, по 14  $f$ -элементов, но в них включают по 15 элементов, так как фактическая электронная конфигурация La  $[\text{Xe}]5d^1 6s^2$ , а не предсказанная  $[\text{Xe}]4f^1 6s^2$ ). Таких исключений из правил заполнения в ПС встречается еще около десятка. Самое важное – металлы подгруппы IB (Cu, Ag, Au), у которых фактически имеются электронные конфигурации  $(n-1)d^{10} ns^1$ , а не «теоретические»  $(n-1)d^9 ns^2$ . Исключения связаны с тем, что энергии  $(n-2)f$ ,  $(n-1)d$  и  $ns$ -электронов мало различаются, а заполненные и полузаполненные подуровни ( $d^{10}$ ,  $f^{14}$ ,  $d^5$ ,  $f^7$ ) обладают повышенной устойчивостью.

**Элементы с одинаковой электронной конфигурацией** объединяют в **группы (подгруппы)** (табл. 2.3). В табл. 2.3 арабскими цифрами приведена современная международная нумерация групп, римскими – традиционная. В традиционной форме Периодической таблицы восемь групп подразделяют на главные (A) и побочные (B) подгруппы.

В главные подгруппы входят  $s$ - и  $p$ -элементы (имеющие валентные либо только  $s$ -электроны, либо  $s$ - и  $p$ -), называемые **непереходными**. В побочные

подгруппы относят *d*- и *f*-элементы. Эти элементы называются **переходными**. Все переходные элементы – металлы.

В длинной (развернутой) форме ПС 18 столбцов по количеству междunarодных групп и 7 строк по количеству периодов.

Таблица 2.2

Размещение элементов по подгруппам в ПС

| Группа | Подгруппа                    | Валентные электроны | Элементы   |
|--------|------------------------------|---------------------|--|
| 1      | IA                           | $ns^1$              | ( <sub>1</sub> H) <sub>3</sub> Li – <sub>87</sub> Fr |
| 2      | IIA                          | $ns^2$              | <sub>4</sub> Be – <sub>88</sub> Ra                   |
| 3      | IIIB                         | $(n-1)d^1ns^2$      | <sub>21</sub> Sc – <sub>89</sub> Ac                  |
| 4      | IVB                          | $(n-1)d^2ns^2$      | <sub>22</sub> Ti – <sub>104</sub> Ku                 |
| 5      | VB                           | $(n-1)d^3ns^2$      | <sub>23</sub> V – <sub>105</sub> Ns                  |
| 6      | VIB                          | $(n-1)d^4ns^2$      | <sub>24</sub> Cr – <sub>106</sub> Э                  |
| 7      | VIIB                         | $(n-1)d^5ns^2$      | <sub>25</sub> Mn – <sub>107</sub> Э                  |
| 8      | VIIIВ<br>(элементы<br>триад) | $(n-1)d^6ns^2$      | <sub>26</sub> Fe – <sub>108</sub> Э                  |
| 9      |                              | $(n-1)d^7ns^2$      | <sub>27</sub> Co – <sub>109</sub> Э                  |
| 10     |                              | $(n-1)d^8ns^2$      | <sub>28</sub> Ni – <sub>110</sub> Э                  |
| 11     | IB                           | $(n-1)d^{10}ns^1$   | <sub>29</sub> Cu – <sub>79</sub> Au                  |
| 12     | IIВ                          | $(n-1)d^{10}ns^2$   | <sub>30</sub> Zn – <sub>80</sub> Hg                  |
| 13     | IIIA                         | $ns^2np^1$          | <sub>5</sub> B – <sub>81</sub> Tl                    |
| 14     | IVA                          | $ns^2np^2$          | <sub>6</sub> C – <sub>82</sub> Pb                    |
| 15     | VA                           | $ns^2np^3$          | <sub>7</sub> N – <sub>83</sub> Bi                    |
| 16     | VIA                          | $ns^2np^4$          | <sub>8</sub> O – <sub>84</sub> Po                    |
| 17     | VIIA                         | $ns^2np^5$          | ( <sub>1</sub> H) <sub>9</sub> F – <sub>85</sub> At  |
| 18     | VIIIA                        | $ns^2np^6$          | <sub>2</sub> He – <sub>86</sub> Rn                   |

В **короткой** форме ПС объединяют в один столбец элементы главной и соответствующей побочной подгрупп, причем элементы **триад** (групп 8–10 или подгруппы VIIIВ) помещают в один, восьмой, столбец, и столбцов получается восемь. Но начиная с 4-го периода в каждом из первых семи столбцов оказывается по два элемента главной и побочной подгрупп. Вот почему периоды с 4 по 6 делят на два **ряда** каждый, непереходных и переходных элементов; строчки также делят на две, и всего их получается 10: первые три соответствуют первым трем периодам; строки 4–5, 6–7, 8–9 периодам 4-, 5-, 6-му; десятая строка – 7-му периоду, пока неполному. При этом приходится каждый ряд размещать в двух строках. Например, в первом ряду *d*-элементов элементы от <sub>21</sub>Sc до <sub>28</sub>Ni оказываются в 4-й строке, а <sub>29</sub>Cu и <sub>30</sub>Zn – в пятой. Непереходные элементы периодов «разрываются» десяткой *d*-элементов и тоже попадают в разные строки: *s*-элементы (<sub>19</sub>K, <sub>20</sub>Ca) – в четвертую, *p*-элементы (от <sub>31</sub>Ga до <sub>36</sub>Kr) – в пятую.

У каждой формы записи ПС есть свои достоинства и недостатки, но длинная форма точнее отражает электронное строение атома.

Семейства лантаноидов и актиноидов обычно помещают отдельно, вне таблицы ПС. Самая логичная форма представления ПС (*сверхдлинная*) включает семейства *f*-элементов в саму таблицу, которая насчитывает тогда  $2 + 6 + 10 + 14 = 32$  столбца, как и должно быть, и 7 строк по числу периодов, но такая форма неудобна для типографского воспроизведения.

В природе не обнаружено до настоящего времени элементов с  $Z > 92$  (трансурановых), а также практически не встречаются технеций  ${}_{43}\text{Tc}$ , прометий  ${}_{61}\text{Pm}$ , астат  ${}_{85}\text{At}$  и франций  ${}_{87}\text{Fr}$ . Эти элементы получены искусственным путем, с помощью ядерных реакций. Однако их электронное строение и физико-химические свойства полностью соответствуют изложенным закономерностям ПС.

Ядра некоторых природных изотопов ( ${}^{14}\text{C}$ ,  ${}^{235}\text{U}$  и др.) и всех искусственно полученных неустойчивы, эти изотопы радиоактивны. При  $Z > 92$  становятся неустойчивыми все ядра, причем чем больше  $Z$ , тем неустойчивее. Современные физические методы исследования позволяют регистрировать буквально единичные ядра таких элементов, полученных в ускорителях при условиях, далеких от нормальных; времена жизни таких частиц составляют доли секунды. Новые элементы (если можно считать такими по 1–2 полученных ядра, живущих миллисекунды) синтезируют иногда по несколько изотопов в год, поэтому трудно точно сказать, на каком элементе обрывается сегодня ПС. Но вряд ли пока можно говорить о химии этих элементов как таковой. К настоящему времени известно 118 элементов, 255 устойчивых и около 1 500 радиоактивных изотопов. Синтез новых элементов и изотопов не выявил каких-либо отклонений от изложенных закономерностей электронного строения атомов. Так что можно смело размещать  ${}_{106}\text{Э}$  в подгруппу VIB,  ${}_{107}\text{Э}$  – в VIIB,  ${}_{108}\text{Э}$  – в VIIIB и т. п.

Систематизация химических элементов в виде Периодической таблицы дает возможность обосновать и предсказать их важнейшие свойства – способность к химическим взаимодействиям, состав и свойства образующихся соединений. Максимально возможная **ковалентность атома** (количество образованных атомом ковалентных связей) равна номеру традиционной группы. Видно, что группы (подгруппы) объединяют элементы с похожими химическими свойствами:

IA – щелочные металлы, валентность 1, степень окисления +1, образуют оксиды  $\text{Э}_2\text{O}$ , гидриды  $\text{ЭH}$ , фториды  $\text{ЭF}$ ;

IIA – щелочноземельные металлы, валентность 2, степень окисления +2, образуют оксиды  $\text{ЭO}$ , гидриды  $\text{ЭH}_2$ , фториды  $\text{ЭF}_2$ ;

IIIA – металлы с максимальной валентностью 3, оксиды  $\text{Э}_2\text{O}_3$ , гидриды  $\text{ЭH}_3$ , фториды  $\text{ЭF}_3$ ;

IVA – элементы с максимальной валентностью 4, степень окисления от –4 до +4, оксиды  $\text{ЭO}$ ,  $\text{ЭO}_2$ , соединения с водородом  $\text{ЭH}_4$ , фториды до  $\text{ЭF}_4$ ;

VA – элементы с максимальной валентностью 5, степень окисления от –3 до +5, оксиды  $\text{Э}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Э}_2\text{O}_5$ , соединения с водородом  $\text{ЭH}_3$ , фториды до  $\text{ЭF}_5$ ;



имеется частичный положительный заряд (хотя и связь O – H тоже поляризована со смещением электронов к кислороду). При увеличении электроотрицательности Э связь Э – O становится менее полярной. Когда полярности связей Э – O и –

, т. е. он амфотерен. Если электроотрицательность Э больше, чем у H, связь O – H более полярна, чем связь Э – O, и преобладает первый процесс – диссоциация по кислотному типу.

, те и другие у них всегда выражены слабо, и это понятно из рассмотренной модели химических связей. Амфотерны гидроксиды

– . В то же время на атоме O, например, в  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , все же имеется избыточная электронная плотность от алюминия по сравнению с  $\text{HClO}_4$ , и в результате этого связь O – H в нем поляризована меньше и кислотные свойства проявляются несравненно слабее, чем для хлорной кислоты.

Обусловленные всего примерно десятком изложенных в начале гл. I достаточно простых физических положений, химические закономерности, на наш взгляд, удивительны и красивы. Чтобы не лишать читателей удовольствия самим в них разобраться, мы ограничимся рассмотренными примерами и предложим для объяснения еще два явления. Первое – почему для кислородных кислот одного и того же элемента их кислотные свойства ослабляются с уменьшением степени окисления элемента (например, в ряду  $\text{HClO}_4 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_2 - \text{HClO}$ )? Второе – почему имеются  $\text{Э}(\text{OH})_n$ , где  $n$  равно номеру группы только до  $n = 4$  ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ), но не существуют такие соединения для больших  $n$ , например,  $\text{H}_6\text{SO}_6$  или  $\text{H}_7\text{ClO}_7$  для Э из третьего периода (есть  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HClO}_4$ )? Подскажем, что для элементов 5-го периода существуют соединения с большим количеством кислорода –  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  и  $\text{H}_5\text{IO}_6$ .

Электронное строение атомов определяет и закономерные изменения свойств элементов и их соединений внутри подгрупп, т. е. по вертикали в ПС. Чем ниже в ПС расположен элемент, тем большее число электронных слоев он содержит, тем больше размер соответствующего атома и тем дальше находятся валентные электроны от ядра. Следовательно, они слабее притягиваются к ядру и их легче оторвать, т. е. металлические свойства сверху вниз по ПС должны усиливаться. Это малозаметно в подгруппах IA и IIA, хотя самый «металлический» металл из стабильных, нерадиоактивных элементов – Cs; у Ra значительно сильнее выражены металлические свойства, чем у Mg. В подгруппе IIIA бор – неметалл; Al, являясь металлом, образует не только катионы  $\text{Al}^{3+}$ , но и анионы  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , т. е. его гидроксид  $\text{Al}(\text{OH})_3$  амфотерен; все остальные элементы, Ga, In, Tl – металлы. В подгруппе IVA металлы – «нижние» элементы Sn и Pb, причем у свинца более выражены

металлические свойства, чем у олова. Аналогичная тенденция наблюдается и в последующих подгруппах.

Рассмотрим закономерности строения и свойств некоторых простых веществ, определяемые электронным строением их атомов. Благородные газы (группа VIIA) могут конденсироваться только благодаря взаимодействию виртуальных диполей, которое тем сильнее, чем больше поляризуемость, увеличивающаяся с размером атомов. Температуры их плавления и кипения возрастают сверху вниз от  $-272$  и  $-269$  для He до  $-71$  и  $-62$  °C для Rn. Связь ненаправленная, ненасыщенная – структуры плотноупакованные, КЧ = 12.

Для группы VIIA наличие одного неспаренного электрона в основном состоянии атома ( $ns^2np^5$ ) обуславливает возможность образования атомами галогенов одной  $\sigma$ -связи и, следовательно, двухатомной молекулы. Связь между молекулами ван-дер-ваальсовая, и по рассмотренной выше причине возрастают  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{кип}}$  галогенов сверху вниз по ПС от  $-259$  и  $-253$  для  $F_2$  до  $+244$  и  $+309$  °C для  $At_2$ . Здесь  $I_2$  и особенно  $At_2$  следует рассматривать как кристаллы с промежуточным характером связи – молекулярно-ковалентные. За счёт ослабления ковалентной связи между большими атомами внутри молекулы в кристалле увеличивается расстояние между атомами в молекуле и соответственно уменьшается расстояние между молекулами в кристалле – по сравнению с малыми  $F_2$ ,  $Cl_2$ . Дело в том, что для малых атомов ковалентная связь (при прочих равных условиях) прочнее – электронная пара находится ближе к ядрам, которые связывает. И наоборот – поляризуемость и межмолекулярные взаимодействия с ростом размера молекул увеличиваются.

В группе VIA кислород может образовать двойную, более прочную, связь в молекуле благодаря наличию двух неспаренных электронов в основном состоянии. Пожалуй, если бы кислород существовал в виде атома, а не двухатомной молекулы, всё на Земле выглядело бы иначе: вследствие большой реакционной способности кислород окислил бы многие вещества – например, железную руду,  $Fe_3O_4$ . Но так как для реакций окисления обычно требуется разрыв прочной двойной связи  $O=O$ , это может происходить только при нагреве до  $\sim 1000$  К. Прочная связь внутри молекул и её малые размеры определяют низкие  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{кип}}$  для  $O_2$  (газ при н. у.).

Для серы, как и для других больших атомов, образование  $\pi$ -связей не столь характерно, как для атомов 2-го периода (B, C, N, O), так как энергия кратных связей резко падает с увеличением размера электронных облаков. Вследствие этого сера часто образует достаточно прочные цепи  $-S-S-S-$  и молекулярно-ковалентные кристаллы с промежуточным типом связи.

Любопытно строение Po – единственный пример простого вещества с простой кубической решеткой (каждый атом имеет шесть ближайших соседей, как в NaCl) – совпадает значение максимально возможной ковалентности и возможность для её реализации в пространстве. Хотя, конечно, связь в полонии нельзя считать чисто ковалентной – это ковалентно-металлический кристалл.



В группе VA тенденция к увеличению металлических свойств сверху вниз по ПС проявляется ещё более явно – от одного из самых типичных неметаллов, азота, к «почти» металлу – висмуту. Конфигурация  $ns^2np^3$  позволяет образовать три (5 – для возбуждённого, кроме N). Но двухатомную молекулу  $N \equiv N$  с тройной связью образует только азот; трёхвалентный фосфор образует только тетраэдрические молекулы  $P_4$  – по рассмотренным причинам для P энергетически выгоднее образовать три  $\sigma$ -связи в расчете на пару атомов, чем одну  $\sigma$ - и две  $\pi$ -связи.

А почему так сильно отличаются по свойствам металлы – от низкоплавкого мягкого цезия ( $T_{пл.} = 28^\circ\text{C}$  всего!) до сверхтвёрдых тугоплавких W, V, Ti и т. п.? Дело в том, что Cs – самый «металлический» металл, для него характерен почти предельный тип связи. Все переходные металлы образуют ковалентно-металлические кристаллы, в образовании металлической связи у них, в отличие от щелочных и щелочноземельных металлов, участвуют не все валентные электроны: например, у Zr – в среднем 1,2 из четырёх, у Nb – 1,4 из пяти. Причины этого сложны для популярного изложения и связаны как с меньшими размерами атомов *d*- и *f*-элементов, так и с особенностями их электронного строения.

А вот на предложенные ниже два вопроса можно ответить и на популярном уровне. Попробуйте самостоятельно объяснить, почему алмаз – диэлектрик, Si и Ge – полупроводники, а Sn и Pb – металлы.

Второе – почему наблюдается резкое различие свойств ближайших аналогов – газообразного при н. у.  $\text{CO}_2$  и имеющего очень высокие  $T_{пл.}$  (около  $1700^\circ\text{C}$ ) и твердость кварца  $\text{SiO}_2$ .

\* \* \*

Надеемся, что материал этой главы позволит Вам не только понять взаимосвязь электронного строения атомов с их положением в Периодической системе, но и научиться использовать это для решения разнообразных теоретических и прикладных задач химии – науки важной для человечества и очень интересной.

### ГЛАВА 3. ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Эти силы – исполины, перед ними, милый друг,  
Словно нити паутины, всё, что видишь ты вокруг.  
Их работа из алмазов жизнь земную создала,  
Ими сотканы из газов наши гибкие тела...

Н. А. Морозов

**Атом** – это мельчайшая частица, в которой уже проявляются индивидуальные свойства вещества. Объединение атомов в молекулы, полимеры, кристаллы. Жидкости происходит за счет образования между ними *химической*

**связи** и приводит к образованию веществ, которые могут находиться в различных агрегатных состояниях – газообразном, жидком, твердом.

Взаимодействия, приводящие к образованию химических связей между частицами, разделяют на два класса – **ковалентные и нековалентные**.

**Ковалентные химические связи** образуются двумя способами:

а) при обобществлении принадлежащих первоначально разным атомам неспаренных электронов с различными спинами:  $A\uparrow + \downarrow B = A\uparrow\downarrow B$ , или  $A\cdot + \cdot B = A\cdot\cdot B$ , или  $A\cdot + \cdot B = A-B$  (**обменный механизм**).

б) при предоставлении одним из атомов (**донор**) пары электронов другому атому (**акцептор**), который принимает ее (акцептирует), предоставляя для этого вакантную атомную орбиталь:  $A\uparrow\downarrow + \square B = A\uparrow\downarrow B$  или  $A: + \square B = A\cdot\cdot B$  (**донорно-акцепторный механизм**).

В образовавшейся молекуле состояние обоих электронов меняется: они утрачивают свою принадлежность к А или В и принадлежат в равной степени обоим атомам – обобществляются (используется еще термин «перекрывание электронных облаков»).

Если ковалентная связь образована двумя одинаковыми атомами (хлор в молекуле  $Cl_2$ , углерод в кристалле алмаза), то обобществленные электроны в равной степени принадлежат обоим атомам:  $Cl\cdot\cdot Cl$  или  $Cl-Cl$ , электронное облако равноудалено от них. Это **неполярная ковалентная связь**.

Если атомы разные (или неэквивалентные), то электронное облако смещено в сторону одного из них, молекула становится **полярной** (дипольной). Полярность образующей ковалентной связи тем больше, чем больше разница **электроотрицательности** (способности оотягивать электронную плотность) образующих ее атомов.

Помимо ковалентных взаимодействий объединение атомов в молекулы, а также этих частиц в вещество происходит также и за счет **нековалентных** взаимодействий, которые делятся на: **ионные, металлические, межмолекулярные и водородные**.

Проследим теперь влияние характера химической связи в веществах на их свойства на примере **кристаллов** – одного из вариантов конденсированного состояния вещества. Кристаллическое состояние вещества характеризуется строгим порядком и чередованием в пространстве составляющих его частиц.

### **Атомные (ковалентные) кристаллы**

Классический пример такого кристалла – алмаз, представляющий собой гигантскую молекулу (алмаз в 60 карат – это 1 моль углерода, т. е.  $6\cdot 10^{23}$  атомов С). Атомы углерода находятся в  $sp^3$ -гибридизованном состоянии, каждый образует ковалентные связи с четырьмя такими же атомами, и это строго периодически повторяется во всём объёме кристалла.

Ковалентная связь прочная, направленная и насыщаемая, что и определяет свойства таких кристаллов. Прочность связи (энергия  $\sim 1-10$  эВ) обуславливает термическую и механическую прочность атомных кристаллов, они обладают высокой твёрдостью. Температуры их плавления высокие,

более  $\sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , температуры кипения, в большей степени характеризующие прочность связи, так как именно кипение является признаком разрушения конденсированного состояния, – ещё выше. Насыщаемость ковалентной связи (для алмаза это четырёхвалентность углерода) приводит к довольно низким координационным числам: 2 (для O, C), 3 (для B, C), 4 (для C, Si). Вследствие направленности связи ковалентные кристаллы трудно деформируются и очень хрупкие.

По проводимости электрического тока ковалентные кристаллы диэлектрики или полупроводники (те и другие фактически принадлежат к одному классу, так как не проводят ток при 0 К; полупроводники – это возбужденные диэлектрики, в отличие от проводников, иначе – металлов, рассмотренных в этом разделе ниже). Такую же структуру, как алмаз, и похожие свойства имеют ближайшие аналоги углерода по ПС – Si и Ge.

Ковалентные кристаллы могут быть не только простыми веществами, но и бинарными соединениями, например кварц  $\text{SiO}_2$ . В кварце кислород двух-, а кремний четырёхковалентен, при этом каждый атом O связан с двумя разными атомами Si; каждый атом кремния с четырьмя разными атомами O, валентные углы O–Si–O тетраэдрические, формальная гибридизация кремния  $sp^3$ . Конечно, в отличие от алмаза, связи Si–O – полярные, но структура кварца указывает на его ковалентный, а не ионный характер.

Все четыре расстояния Si–O в кремнекислородном тетраэдре равны, что указывает на отсутствие молекул  $\text{SiO}_2$  в кварце! Структурные единицы, из которых составлен кварц, – атомы Si и O, связанные ковалентными связями. Кварц, как и любой другой атомный (ковалентный) кристалл, можно рассматривать как гигантскую молекулу. Из-за прочности и направленности связей кварц тугоплавкий, твёрдый и хрупкий.

Оба названия таких кристаллов хороши: атомные – так как они действительно состоят из атомов, ковалентные – потому что атомы объединены в кристалл ковалентными связями.

Такие же кремнекислородные тетраэдры, но отрицательно заряженные, существуют в многочисленных и разнообразных силикатах; тетраэдры могут соединяться через общие вершины (двухвалентные атомы O), образуя цепочки, ленты, слои и т. п., но силикаты уже относятся к смешанному типу ионно-ковалентных кристаллов.

Ковалентные кристаллы, как и молекулярные соединения, являются стехиометрическими соединениями.

Одно и то же соединение может в твёрдом состоянии иметь различные структуры – **полиморфные модификации**.

Углерод в графите находится в  $sp^2$ -гибридизации и может образовывать плоскую макромолекулу из шестиугольников (эти плоские слои удерживаются вместе благодаря слабым межмолекулярным взаимодействиям, речь о которых пойдёт ниже). Это другая полиморфная модификация углерода – графит. Углерод в  $sp$ -гибридизации образует цепочечный карбин, получен икосаэдрический углерод, частицы которого

напоминают по форме футбольный мяч (фуллерен). И хотя всё это – разные формы углерода, и некоторые химические свойства этих веществ одинаковы (все горят до  $\text{CO}_2$ ), в целом их химические свойства различны (в алмазе нет кратных связей и т. п.) и отличаются от свойств свободных, изолированных атомов С. Вот почему связи, объединяющие атомы в ковалентные кристаллы, химические.

Полиморфные модификации могут иметь один и тот же тип связи – ковалентный для углерода в алмазе и графите; металлический для  $\alpha$ - и  $\gamma$ -железа, отличающихся кристаллической решеткой; или разные, как для существующего при низких температурах ковалентного серого олова, имеющего алмазоподобную структуру, и металлического белого олова.

### Ионные кристаллы

**Ионные взаимодействия** – это электростатические (по закону Кулона) взаимодействия между ионами. При большой разнице в электроотрицательностях электрон может полностью перейти от менее электроотрицательного атома к более электроотрицательному, и если возникшее притяжение между разноименно заряженными ионами приводит к образованию соединения, то химическая связь в нём называется *ионной*.

В принципе ионная связь может быть и в молекулах, например, в молекулах галогенидов щелочных металлов, существующих в газовой фазе, но это малоинтересные для химии объекты. Гораздо важнее и интереснее кристаллы этих соединений.

Расчеты энергии связи в  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaF}$  показывают, что связь в них ионная более чем на 99 %. Такие кристаллы действительно реально состоят из катионов ( $\text{Na}^+$  и т. д.) и анионов. Энергия ионной связи сопоставима с энергией связи ковалентной – несколько эВ или  $\sim 10^2$  кДж / моль, поэтому кристаллы ионных соединений прочные во всех смыслах: температуры их плавления высокие,  $\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ , температуры кипения – ещё выше.

В отличие от ковалентной связи, у ионной отсутствует направленность и насыщаемость, поэтому число ближайших соседей иона в кристалле в принципе может быть любым и определяется прежде всего размещением ионов в пространстве. Так, у иона  $\text{Cl}^-$  оно может быть равным и 6 (в  $\text{NaCl}$ ), и 8 (в  $\text{CsCl}$ ), и даже изменяться для разных полиморфных модификаций одного и того же соединения. Заметим, что, как правило, почти все анионы больше любых катионов. Попробуйте сами объяснить, почему размер частиц в ряду  $\text{S}^{2-}-\text{Cl}^--\text{Ar}-\text{K}^+-\text{Ca}^{2+}$  уменьшается.

Отметим, что чисто ионные соединения немногочисленны. Для бинарных соединений – это только галогениды щелочных металлов. Уже их оксиды, несмотря на высокую ЭО кислорода, – вещества со смешанным, ионно-ковалентным характером связи, как и  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : кислород в этих кристаллах имеет реальный заряд не 2–, а примерно 1–. Однако высокое КЧ  $\text{Mg}$  и  $\text{Al}$ , окружённых шестью атомами  $\text{O}$ , говорит о том, что их можно рассматривать как ионные.

Тем не менее ряд фактов, и особенно то, что большинство неорганических солей – сильные электролиты в растворах и проводят ток в расплавах, свидетельствует о том, что в них действительно реально существуют ионы и характер связи преимущественно ионный.

Заряженные частицы взаимодействуют с другими заряженными частицами, поэтому катионы притягивают электроны, а анионы отталкивают. Ионы смещают электронные облака соседних ионов, атомов или молекул. Это явление называют *поляризацией*. Поляризующее действие иона тем больше, чем больше его заряд и меньше размер. Ионов с зарядом более трех не существует ни в кристаллах, ни в растворах, так как они обладали бы слишком большим поляризующим действием.

Как проводники электрического тока ионные кристаллы на много порядков уступают металлам, потому что ионы гораздо тяжелее электрона и реально проводят ток только при высоких температурах в расплавленном состоянии. Электроны в ионных кристаллах прочно связаны с ионами и не являются носителями заряда, ионные кристаллы относят к диэлектрикам.

Ионные кристаллы всегда нестехиометрические, но степень этой нестехиометричности очень разная. Для многих оксидов, в которых металл может проявлять различную степень окисления, нестехиометричность достигает  $x \approx 0,1$  и более, что легко обнаружить химическим анализом, и их относят к бертоллидам. В других ионных соединениях (например, KCl, NaF) отклонения от стехиометрии очень малы ( $x \approx 0,0000001$  и менее), их трудно или невозможно обнаружить при помощи обычных методов химического анализа, и такие соединения традиционно относят к дальтонидам. Однако в данном случае эта классификация условна.

## Металлы

Для металлов характерно небольшое значение энергии ионизации (3,9 эВ для Cs), т. е. отрыва электрона от атома, что указывает на слабую связь валентных электронов с ядром. Чисто квантовое, коллективное взаимодействие валентных электронов в металлических кристаллах, которое мы назовём *металлическим*, приводит к образованию соответствующей связи. Совсем популярно можно считать, что в металлах отрицательно заряженные валентные электроны, двигаясь между положительно заряженными ионами металла, «склеивают» их в единое целое – металлический кристалл. При этом электроны, как в атомах и молекулах, находятся в определенных состояниях; только разрешенные значения энергии представляют не набор дискретных уровней, а совокупность довольно широких значений – энергетических зон. Внутренние электроны, как обычно, строго принадлежат «своим» атомам и нам неинтересны. Природа металлического взаимодействия, как и всех других химических связей, – электромагнитная.

Большинство простых веществ (более 80 из примерно 100) – металлы, в ПС они находятся слева от диагонали B–Si–As–Te– At (общеупотребительное

разделение на «металлы» и «неметаллы» условно, строгим является физическое определение металлов как электронных проводников при 0 °К).

Энергия металлических связей сопоставима со связями ковалентными и ионными (~ 1 эВ). Температура кипения самого «непрочного» металла Cs равна 668 °С, остальных металлов ещё выше.

**Металлическая связь** ненаправленная, ненасыщенная, кристаллические структуры металлов представляют собой укладку одинаковых шаров. Наиболее плотно можно разместить шары в пространстве, если у каждого будет по 12 соседей – по шесть в слое и по три сверху и внизу. Именно такие плотноупакованные структуры наиболее характерны для многих металлов, хотя встречается число ближайших соседей, равное восьми (тоже довольно большое число по сравнению с обычными значениями ковалентности).

Валентные электроны в металлах делокализованы, принадлежат всем ионам металла сразу и достаточно свободно перемещаются внутри металла, что обуславливает их важнейшее свойство: металлы проводят электрический ток при наложении поля. Проводимость велика (в ней участвуют все валентные электроны) и максимальна при  $T = 0$  °К (когда реже столкновения электронов с ионами), в отличие от полупроводников, которые не проводят ток при низких температурах и начинают слабо проводить ток только при высоких; доля электронов, участвующих в переносе заряда в полупроводниках, составляет всего  $10^{-10}$ – $10^{-5}$  от общего числа валентных электронов и растет с температурой. Для металлов характерны высокая теплопроводность, «металлический» блеск и пластичность.

Итак, металлы – это именно и непременно кристаллы (или расплавы, жидкости); отдельные атомы металла в газе (при высоких  $T$ ) металлическими свойствами не обладают. И хотя формально металлы относятся к простым веществам, правомерно считать металлическую связь разновидностью химической, металл – «соединение» катионов с обобществлёнными валентными электронами.

Металлы образуют друг с другом многочисленные **интерметаллические соединения** – как стехиометрические, так и нестехиометрические.

### Молекулярные (ван-дер-ваальсовые) кристаллы

В полярных молекулах есть разделение электрических зарядов из-за смещения электронных облаков в сторону более электроотрицательных атомов, они **дипольны**. Между диполями возникает электрическое взаимодействие (не кулоновское!), они стремятся ориентироваться друг относительно друга – плюс-минус-плюс-минус и т. д. Диполь-дипольные взаимодействия примерно на два порядка слабее по величине, чем кулоновские ион-ионные, и более короткодействующие. Однако и выигрыша энергии 0,001–0,01 эВ хватает при низких температурах для перехода газов в конденсированное состояние.

Примечательно, что для диполь-дипольного притяжения (или отталкивания – при невыгодной ориентации) не требуется даже полярности

молекулы. Дело в том, что электроны – частицы в тысячи раз более легкие, чем атомные ядра, и движутся они быстрее. В каждый конкретный момент времени положение центра отрицательно заряженного электронного облака атома не совпадает с положительно заряженным атомным ядром – происходит разделение зарядов, возникает виртуальный дипольный момент. Виртуальный – так как в следующий момент времени его величина меняется, но оказывается, что энергия взаимодействия таких виртуальных диполей того же порядка, что и постоянных.

Диполь-дипольные взаимодействия между молекулами называют **межмолекулярными** или **ван-дер-ваальсовыми** (в честь голландского физико-химика Ван-дер-Ваальса), а соответствующие кристаллы **молекулярными** (ван-дер-ваальсовыми). Межмолекулярная связь может иметь пространственную направленность, но не такую, как ковалентная связь, а связанную с разделением зарядов в молекуле. Если такого разделения нет, то нет и направленности связи, и координационные числа принимают большие значения: 12, как в металлах, для образованных из связанных взаимодействиями виртуальных диполей кристаллов благородных газов.

Молекулярные кристаллы непрочны термически и механически, температуры их плавления и кипения лежат в диапазоне примерно от 10 до 500 °К. При больших температурах энергия тепловых движений частиц превышает энергию слабых межмолекулярных связей, кристаллы плавятся и испаряются, многие такие соединения представляют собой при н. у. газы ( $H_2$ , Ar,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO_2$ ,  $Cl_2$  и др.) или жидкости ( $C_5H_{12}$ ,  $Br_2$ ,  $PCl_3$ ,  $CHCl_3$  и др.).

Энергия межмолекулярного взаимодействия зависит от полярности связей в молекулах и их **поляризуемости** – свойства приобретать диполь под действием внешнего электрического поля (в качестве источника которого могут выступать ионы или другие диполи – постоянные или виртуальные). Чем меньше заряд ядра и чем дальше от ядра располагается электронное облако, тем легче оно смещается во внешнем поле; для связывающих, обобществлённых электронов более удалёнными являются  $\pi$ -, а не  $\sigma$ -электроны. При прочих равных условиях поляризуемость больших частиц больше.

Чем больше поляризуемость, тем сильнее взаимодействие виртуальных диполей и межмолекулярная связь. Вот почему, например, температуры плавления и кипения растут сверху вниз по подгруппам VIIA (от  $F_2$  к  $At_2$ ) и VIIIA (от He к Rn) ПС.

По проводимости электрического тока большинство молекулярных кристаллов – диэлектрики, некоторые органические кристаллы с сопряжёнными связями – полупроводники. И самое главное – молекулы в молекулярных кристаллах сохраняют свою химическую индивидуальность: межатомные расстояния, валентные углы, энергия – примерно такие же, как и в газе. Естественно, молекулярные кристаллы всегда стехиометричны. Молекулярные кристаллы – совокупность слабо связанных молекул. Слабые межмолекулярные связи нельзя рассматривать как химические.

### Водородная связь

Свойства водородных соединений HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> сильно отличаются от их аналогов HГ (Г – галоген), H<sub>2</sub>X (X – халькоген), ЭН<sub>3</sub> (Э = P, As, Sb, Bi). Если предположить, что межмолекулярное взаимодействие в жидких H<sub>2</sub>X ван-дер-ваальсовое, то температуры кипения должны расти от H<sub>2</sub>O к H<sub>2</sub>Te, что и выполняется, но за исключением воды (табл. 3.1):

Таблица 3.1

| Соединение                | H <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> S | H <sub>2</sub> Se | H <sub>2</sub> Te |
|---------------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Температура плавления, °C | 0                | –86              | –66               | –51               |
| Температура кипения, °C   | 100              | –60              | –41               | –2                |

Существенно более высокие температуры плавления и кипения по сравнению с таковыми для аналогов свидетельствуют о наличии более прочных связей между молекулами в HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, чем ван-дер-ваальсовы. Пришлось для таких взаимодействий выделить отдельную классификационную «полку». Связь между атомом водорода одной молекулы с электроотрицательным небольшим атомом X другой молекулы (где X – прежде всего F, O, N) называют **водородной**.



электростатического взаимодействия между  $H^{\delta+}$  и  $X^{\delta-}$  – энергия из-за «частичности» оказывается меньше, чем энергия полноценных ковалентной или ионной связей. Можно трактовать H-связь как предельный случай вандер-ваальсовой связи, более прочной, чем обычно, из-за малых размеров и, следовательно, большого поляризующего действия атома водорода, имеющего частичный положительный заряд  $\delta^+$ . Энергия водородной связи тоже промежуточная между значениями, типичными для химических и межмолекулярных связей, и составляет 0,1–0,4 эВ.

На самом деле важна не трактовка, а результат образования H-связи. Так, вода оказывается жидкой в диапазоне температур вблизи обычных для Земли и живых организмов исключительно благодаря тому, что вода и лёд «перешиты» водородными связями (каждая молекула образует четыре водородные связи с соседними молекулами – по две за счёт каждого из атомов H и ещё две за счёт неподелённых электронных пар атома O), чего нет в  $H_2S$  и аналогах. Важность этого феномена для жизни на Земле можете обдумать сами – что было бы с водоёмами, да и с нами, если бы  $H_2O$  затвердевала при  $\sim -100^\circ C$ , получающихся при экстраполяции данных табл. 2.3 для  $H_2S - H_2Te - H_2S$  на воду? Водородная связь имеется и играет важную роль в биологических кристаллах – белках, углеводах, ДНК.

Водородная связь может быть и *внутримолекулярной*, между фрагментами одной и той же молекулы, как правило, органической. В этом случае, оттягивая часть электронной плотности от межмолекулярных связей, она не упрочняет, а разупрочняет конденсированное состояние.

Исключительная роль принадлежит водородной связи в механизме передачи наследственности. Пуриновые и пиримидиновые основания в противоположных нитях двойной спирали ДНК – хранителе и носителе генетического кода – связаны между собой именно водородной связью. Почему?

Допустим, что комплиментарные пары были бы связаны ковалентно, т. е. прочными связями. Тогда информация (взаимное чередование нуклеотидов) была бы записана надёжно – разорвать прочные связи трудно. Но как её можно было бы передавать? Во-первых, чтобы разорвать ковалентные связи, нужна большая энергия, т. е. большие температуры или высокоэнергетическое УФ-излучение или хотя бы видимый свет. Во-вторых, разрывались бы связи не только между комплиментарными нуклеотидами, между двумя нитями двойной спирали, но и такие же ковалентные связи внутри нитей – прочно и надёжно хранимую информацию стало бы невозможно передавать!

Если бы пары носителей информации были бы связаны слабыми вандер-ваальсовыми связями, лёгкость их разрыва обеспечила бы и лёгкость передачи информации. Но по той же причине информация будет легко искажаться – возникают проблемы с её хранением, сразу после передачи требуется «замораживание», а для акта передачи опять «размораживание».

И природа нашла оптимум в виде водородной связи, которую достаточно легко разорвать при условиях, характерных для живых организмов (36,6 °С для человека, например), но в то же время не настолько легко, чтобы этот процесс протекал постоянно, как фоновый, что было бы в случае ван-дер-ваальсовых связей между носителями генетического кода.

Таблица 3.2

Различные типы взаимодействий в кристаллах

| Тип взаимодействия | Между какими частицами   | Механизм                       | Энергия, эВ | Направленность | Насыщаемость | Характерные КЧ |
|--------------------|--|--------------------------------|-------------|----------------|--------------|----------------|
| Ковалентный        | Атомы  | Обобществление электронных пар | 1–10        | Есть           | Есть         | Низкие 2, 3, 4 |
| Ионный             | Ионы   | Кулоновский                    | 5–10        | Нет            | Нет          | 6, 8           |
| Металлический      | Катион – валентные электроны   | Квантовый                      | 1–5         | Нет            | Нет          | Высокие 12, 8  |
| Ван-дер-ваальсовый | Молекулы   | Диполь – дипольный             | 0,001–0,01  | Может быть     | Нет          | Нет            |
| Водородная связь   | Атом Нодной молекулы с электроотрицательными атомами другой молекулы | Промежуточный                  | 0,1         | Есть           | Есть         | 2 по Н         |

Таблица 3.3

Свойства кристаллов с различным типом связи

| Тип кристалла         | Примеры                                | Энергия связи, эВ | Температуры плавления и кипения | Механические свойства  |
|-----------------------|--|-------------------|---------------------------------|------------------------|
| Ковалентный (атомный) | С алмаз, SiO <sub>2</sub> кварц        | 1–10              | Высокие, более 1000 К           | Очень твердые, хрупкие |
| Ионный                | NaCl, MgO                              | 5–10              | Высокие, ~1000 К                | Твердые                |
| Металлический         | Li, Cs                                 | 1–5               | Высокие                         | Пластичные             |
| Молекулярный          | Ag, CH <sub>4</sub> , PCl <sub>3</sub> | 0,001–0,01        | Низкие                          | Непрочные              |
| С водородными связями | HF, H <sub>2</sub> O, ДНК, белки       | 0,1               | Средние                         | Непрочные              |

Сравнительные характеристики ковалентной связи, нековалентных взаимодействий и кристаллов с различным типом связи приведены в табл. 3.2 и 3.3. Представленные в них данные подтверждают главный вывод из содержания данной главы – именно тип взаимодействия между частицами (структурными составляющими вещества в кристалле) полностью определяет физико-химические свойства веществ в конденсированном состоянии.

## ГЛАВА 4. ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ. ТИПЫ РЕАКЦИЙ

Я не доверяю систематикам и сторонюсь их.  
Воля к системе есть недостаток честности.

*Фридрих Ницше*

### Принципы классификации химических реакций и соединений

Целью любой классификации является выделение из множества объектов ограниченных по численности групп (классов), отдельные объекты которых имеют общие признаки. Эти признаки называются **классификационными**.

Известно более 20 млн химических соединений, и их число благодаря работе исследователей постоянно растёт и принципиально не ограничено. Значительная часть из них – неорганические. Попытка простого запоминания свойств, строения, названий и даже состава веществ без систематизации Ваших знаний, без опоры на классификацию заранее обречена на провал.

Признание любой системы классификации научным сообществом определяется правильностью выбора классификационных признаков, позволяющих выделять классы объектов ограниченной численности, обладающих общими химическими свойствами. Выделение таких классов кроме систематизации знаний позволяет вырабатывать систему правил (**номенклатурные правила**) для образования названий химических соединений.

Ярким примером уникально краткой, но чрезвычайно информативной классификации химических элементов служит Периодическая система Д. И. Менделеева, в которой элементы классифицированы по количеству валентных электронов, по типу симметрии атомных орбиталей в валентной оболочке атома, по максимально возможным положительным и отрицательным степеням окисления, по количеству энергетических уровней и т. д. Даже разделение простых веществ по физическим свойствам (электропроводность, теплопроводность и т. п.) на металлы и неметаллы можно провести, опираясь на Периодическую систему. Ни одна другая наука не имеет такого краткого и ёмкого справочного пособия, при умелом использовании которого можно очень много рассказать не только об известных, но и о не известных Вам и даже не открытых элементах и веществах.

Здесь мы приведем различные классификационные признаки, используемые в современной химии, вкратце изложим некоторые из классификаций наиболее широко применяющиеся в неорганической химии, и наиболее полно и конкретно остановимся на подходе Лавуазье.

В 1787 г. А. Л. Лавуазье предложил первую классификацию неорганических соединений, выделив среди известных к тому времени соединений простые вещества, продукты их горения – оксиды, продукты реакций оксидов с водой – основания и кислоты, и как результат взаимодействия последних появлялся класс солей. С современных позиций такая схема, безусловно, является слишком ограниченной, однако идея использования химических реакций для классификации веществ оказалась весьма плодотворной. В настоящее

время наиболее распространена классификация неорганических соединений именно по наиболее характерному для них типу химических превращений.

### Понятие химической реакции

Напомним, что *химической реакцией* (превращением, процессом, взаимодействием, явлением) называют превращение одних веществ с определённым составом и свойствами в другие, с иными составом и свойствами, например, из агрессивно взаимодействующего с кислородом воздуха и водой металлического натрия и ядовитого газообразного хлора образуется употребляемая в пищу соль, хлорид натрия  $\text{NaCl}$ .

Перечисленные в скобках синонимы термину *реакция* используют, чтобы подчеркнуть её определённый аспект – результат протекания реакции или её процесс. На микроскопическом уровне при химической реакции происходят изменения на атомно-молекулярном уровне, при этом атомные ядра не изменяются. Радиоактивный распад и ядерные реакции не относятся к химическим превращениям. Иначе можно сказать, что химическая реакция – это процесс и результат изменения химических связей, или перераспределение электронной плотности валентных электронов.

В исходном хлоре по одному из каждых  $3p$ -валентных электронов хлора осуществляли неполярные ковалентные связи  $\text{Cl-Cl}$  в молекуле  $\text{Cl}_2$ , в металлическом натрии все  $3s$ -валентные электроны (по одному на каждый атом) были обобществлены и делокализованы (что и обеспечивает высокие электро- и теплопроводность металлов). В продукте реакции эти валентные электроны покинули атомы натрия и переместились на хлор. Ионная связь между катионами  $\text{Na}^+$  и анионами  $\text{Cl}^-$  (или электростатическое притяжение, как сказали бы физики) привела к образованию нового химического соединения – кристаллического хлорида натрия. При этом и в исходных реагентах,  $\text{Na}$  и  $\text{Cl}_2$ , и в продукте реакции  $\text{NaCl}$  ядро натрия состоит из 11 протонов и 12 нейтронов, а хлора из 17 протонов и 18 либо 20 нейтронов (хлор существует в виде двух изотопов,  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$ ). Не изменилось и состояние 10 внутренних ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ) электронов натрия и хлора. Тем не менее, изменение состояния только внешних, валентных электронов привело к такому драматическому изменению макроскопических свойств. Интересно, что известные даже любому обывателю-нехимику свойства поваренной соли – большая растворимость в воде, солёный вкус, кубическая форма кристаллов объясняется именно состоянием валентных электронов. Цель изложения современных представлений о классификации неорганических веществ – показать читателю связь между электронными свойствами микрочастиц и макроскопическими свойствами образованных ими веществ.

В более широком понимании к химическим превращениям относят такие процессы, как растворение твёрдых, жидких и газообразных веществ в жидких растворителях, электролитическую диссоциацию, изомеризацию, кристаллизацию из растворов и даже некоторые полиморфные превращения или процессы спекания пористых твёрдых веществ в плотную керамику. Этот

широкий подход вполне оправдан, так как перечисленные (и некоторые иные) так называемые физико-химические (или даже некоторые относимые к физическим) процессы протекают на том же атомно-молекулярном уровне, что и химические реакции, и подчиняются тем же закономерностям.

Например, при растворении хлорида натрия в воде не только получается жидкий раствор с иными свойствами, чем исходные кристаллический NaCl и вода, но и происходит разрыв ионных связей между катионом  $\text{Na}^+$  и анионом  $\text{Cl}^-$  и образование ион-дипольных связей между ионами и молекулами воды; состояния валентных электронов натрия и хлора в растворе иные, чем в исходном кристалле. С наглядностью такие изменения проявляются в тех случаях, когда вещество при растворении изменяет цвет, например, фиолетовый в кристаллическом состоянии иод становится коричневым в водном или спиртовом растворе и синим в соединении включения в крахмал. Причина та же – изменение состояния валентных электронов вследствие взаимодействия молекул  $\text{I}_2$  с молекулами растворителя или с атомами функциональных групп соединения-хозяина – крахмала, располагающимися во внутренних стенках его полостей, включающих молекулы-гости. Это взаимодействие приводит к оттягиванию части электронной плотности связывающей электронной пары в молекуле  $\text{I}_2$  к растворителю (или атомам хозяина), в результате состояние молекулы в газе, кристалле, спирте и крахмале отличается, что наблюдается в такой характеристике вещества, как его цвет.

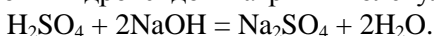
При превращениях металлического белого олова в полупроводниковое серое, графита в алмаз или аморфного углерода в фуллерен  $\text{C}_{60}$  также происходит изменение макроскопических свойств исходных веществ, обусловленное изменением состояния (перераспределением электронной плотности) валентных электронов. Формально эти процессы относят к фазовым переходам, т. е. на них навешивают этикетку «физический процесс», но в терминах изменения состояния валентных электронов они ничем не отличаются от реакции натрия с хлором или растворения солей в воде.

### Стехиометрическое уравнение химической реакции

В самом общем виде химическая реакция может быть схематически представлена как превращение: **Реагенты**  $\rightarrow$  **Продукты**. В случае если в реакции между стехиометрическими веществами образуются стехиометрические вещества, изменение состава при реакции подчиняется **стехиометрическому уравнению**, например,  $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$ . В левой части уравнения пишутся формулы исходных веществ (реагентов), в правой части – веществ, получаемых в результате протекания химической реакции (продуктов реакции, конечных веществ). Знак равенства, связывающий левую и правую часть, указывает, что общее количество атомов элементов, участвующих в реакции, остается постоянным, что отражает закон сохранения массы. Это достигается расстановкой перед формулами **стехиометрических коэффициентов** (обычно для удобства выбираются целочисленные), показывающих количественные соотношения между реагентами и продуктами реакции.

Здесь стехиометрические коэффициенты 2 : 1 : 2 отражают соотношение реагирующих веществ: из двух молей (атомов) натрия на один моль (молекул) хлора образуется два моля NaCl. Со стехиометрическим уравнением можно оперировать, как с алгебраическим – переносить члены из правой части в левую и наоборот с изменением знака, умножать или делить все стехиометрические коэффициенты на одно и то же число. Знак равенства может означать и наличие химического равновесия, однако для подчёркивания наличия равновесия (а также для акцентирования обратимости реакции) используются двусторонние стрелки, например,  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ . Необратимость реакции или смещение равновесия в одном направлении подчеркивают односторонней стрелкой,  $\text{HCl}_{\text{газ}} \rightarrow \text{H}_{\text{в.}}^+ + \text{Cl}_{\text{в.}}^-$ . Химические уравнения могут содержать дополнительные сведения об особенностях протекания реакции. Если химическая реакция протекает под влиянием внешних воздействий (температура  $T$ , давление  $P$ , излучение  $h\nu$  и т. д.), это указывается соответствующим символом, как правило, над (или под) знаком равенства, например:  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$ .

Для реакций в растворах с участием электролитов используются **молекулярная и ионная форма записи** уравнения реакции. Уравнение полной нейтрализации серной кислоты гидроксидом натрия в молекулярной форме:



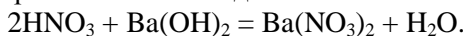
Уравнение в **ионной полной форме** отражает электролитическую диссоциацию, сильные электролиты отображаются в виде ионов, в котором они и существуют в реальных растворах, тогда как слабые электролиты, неэлектролиты и трудно растворимые соединения (мало диссоциированные вещества) записываются в молекулярной форме:



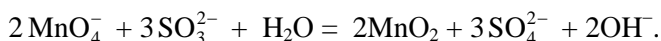
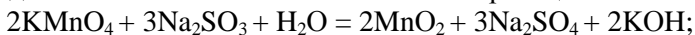
После «приведения подобных» и сокращения коэффициентов получается **сокращённая ионная форма записи**:



которая отражает тот факт, что любая реакция нейтрализации между сильной кислотой и сильным основанием сводится к образованию молекулы воды в жидком состоянии из протона и гидроксид-иона. Например, реакция между азотной кислотой и гидроксидом бария будет записана точно таким же уравнением, хотя полная форма записи выглядит иначе:



Ещё пример молекулярной и краткой ионной формы записи уравнения реакции, теперь для окислительно-восстановительной реакции:



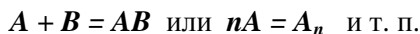
При ионной форме записи количество электрических зарядов в левой и правой частях уравнения должно быть одинаковым (закон сохранения заряда, он же **принцип электронейтральности**).

## Классификация химических реакций по различным классификационным признакам

Для классификации химических реакций используют самые различные классификационные признаки, связанные как с отличиями на микро- (атомно-молекулярном) уровне, так и некоторые макроскопические или даже формальные отличия; как в результате реакций, так и в процессах их протекания. Иногда существенны отличия в условиях протекания реакций (природе и масштабе систем, в которых протекает реакция, величине температуры и т. д.). Мы перечислим здесь наиболее часто употребляющиеся в различных областях химии классификации и подробно остановимся на наиболее информативной из них, в которой качестве классификационного признака выбрана природа частиц, переносимых при химическом превращении от одних веществ (исходных) реагентов к другим (продуктам). Итак, вначале назван классификационный признак, далее приводятся термины, которыми называют различные химические процессы. Нумерация произвольная.

1. **Число частиц** (атомов, ионов, функциональных групп) в продуктах по сравнению с реагентами независимо от конкретной природы этих частиц. Это реакции **присоединения (ассоциации), разложения (диссоциации), замещения, обмена и переноса**.

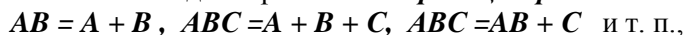
1.1. **Реакции присоединения (ассоциации)** – реакции, в результате которых происходит уменьшение количества структурных единиц (атомов, ионов, групп атомов) в продуктах по сравнению с исходными реагентами, в самом общем виде реакции типа



Например,  $2H = H_2$ ,  $2NO_2 = N_2O_4$ ,  $SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$ ,  
 $CaO + CO_2 = CaCO_3$ ,  $SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4$  или все реакции полимеризации.

Среди приведённых примеров и образование молекулы водорода из атомов, и димеризация молекулярного радикала,  $\cdot NO_2$ , и получение более сложной, пятиатомной молекулы из более простых, трёх- и двухатомной, и образование соли из основного и кислотного оксидов. Эти реакции отличаются по многим признакам, но самое главное, что их объединяет – образование дополнительных химических связей (в продуктах реакций присоединения связей больше, чем в исходных реагентах). Следовательно, чаще всего такие реакции протекают с выделением энергии (не всегда, так как величина энергии связи различна для разных связей).

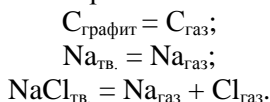
1.2. Противоположный случай, увеличение числа частиц в продуктах реакции относительно исходных реагентов – **реакции разложения**,



например,  $O_3 = 3O$ ,  $2O_3 = 3O_2$ ,  $NH_4Cl = NH_3 + HCl$ ,  $AgBr \xrightarrow{h\nu} Ag + 0,5Br_2$ , а также обратные реакции для приведённых выше, в п. 1.1. Подобные реакции в растворах электролитов называют не разложением, а только **диссоциацией**, например,  $HCl_{газ} = H^+_{в.} + Cl^-_{в.}$ ;  $Al_2(SO_4)_3 = 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$ .

Реакции разложения приводят не только к увеличению формальной характеристики – количества «частиц», но, что более важно, и к уменьшению количества химических связей в результате реакции. В первом примере, диссоциации трёхатомной молекулы озона на атомы, происходит разрыв всех исходных химических связей, новых не образуется. В общем, в реакциях разложения количество химических связей уменьшается, из сложных молекул (структурных единиц) в результате образуются более простые.

Однако встречаются и не столь очевидные примеры. При разложении  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$  кроме сохранившихся в продуктах трёх полярных ковалентных связей N-H в молекуле хлороводорода образуется дополнительная связь H-Cl, которой не было в исходной соли; однако она образуется взамен четвёртой связи N-H в исходном катионе аммония; и самое существенное, что в результате реакции уничтожается ионная связь между катионами и анионами в исходном  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . К реакциям разложения относятся и процессы атомизации ковалентных, металлических или ионных кристаллов, хотя в уравнениях этих процессов разрыв связей и уменьшение количества частиц в результате процесса формально не отражено:



Поскольку реакции разложения приводят к уменьшению количества химических связей в продуктах по сравнению с исходными реагентами, то для протекания реакций требуется энергия – либо тепловая, т. е. повышение температуры способствует разложению, либо соответствующие фотоны для фотохимических реакций, как в примере фотолиза  $\text{AgBr}$ , либо электрическая энергия и т. п.

Особый случай – диссоциация электролитов в растворах. Сравним реакции диссоциации хлороводорода в газе и растворе. В газовой фазе разложение молекулы хлороводорода на ионы (называемое гетеролитическим разрывом связи)  $\text{HCl}_{\text{газ}} = \text{H}_{\text{газ}}^+ + \text{Cl}_{\text{газ}}^-$  приводит только к разрыву исходной связи H-Cl в молекуле (ещё и с переносом электрона на атом хлора), новых связей при этом не образуется. Очевидно, что такой процесс требует затрат энергии, и реально его можно провести со значительным выходом только при очень высоких температурах или облучении весьма коротковолновым («жёстким») ультрафиолетовым излучением (для гомолитической диссоциации  $\text{HCl}_{\text{газ}} = \text{H}_{\text{газ}} + \text{Cl}_{\text{газ}}$  требуется меньшая энергия, но также повышенная энергия или УФ-излучение).

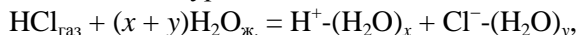
При диссоциации в водном растворе в процессе участвуют молекулы растворителя – воды, хотя их обычно не указывают при записи уравнения реакции. Однако в уравнении диссоциации хлороводорода в воде  $\text{HCl}_{\text{газ}} = \text{H}_{\text{в.}}^+ + \text{Cl}_{\text{в.}}^-$  нижние индексы «в.» указывают, что протон\* и хлорид-ион существуют в растворе в сольватированном состоянии, т. е. взамен разо-

---

\* На самом деле даже не протон, а катион гидроксония,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; подробно об этом в гл. 6 о кислотно-основных процессах.



рванной связи Н-Сl в исходной молекуле образуются новые, между ионами и полярными молекулами растворителя, воды (ион-дипольные связи), и правильнее было бы записывать это уравнение так:



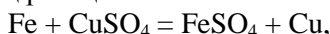
где  $x$  и  $y$  – количество молекул воды, сольватирующих протон и хлорид-ион соответственно. Именно за счёт энергии этих образующихся в результате электролитической диссоциации связей между продуктами диссоциации и растворителем возможно протекание диссоциации в растворах (и в том числе процессов растворения) при относительно низких температурах, комнатной и ниже.

Реакции, в результате которых число структурных единиц не изменяется, подразделяют на реакции замещения, обмена и присоединения, но граница между ними не настолько отчетливая, как для разложения – присоединения.

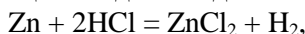
1.3. К реакциям **замещения** относят реакции, в результате которых одна из участвующих в реакции частиц «вытесняет» (замещает, англ. *displacement* или *replacement*) другую, являющуюся частью более сложной частицы:



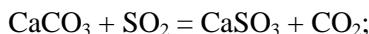
Примерами реакций замещения могут служить совершенно разные по природе замещающих частиц реакции:



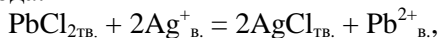
где элементарное железо замещает медь в соединении;



цинк замещает водород;



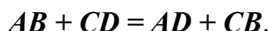
здесь более кислый оксид  $\text{SO}_2$  замещает в соли менее кислый,  $\text{CO}_2$ , а вовсе не атом серы – атом углерода.



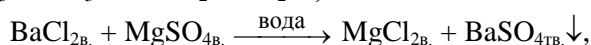
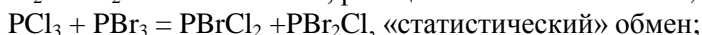
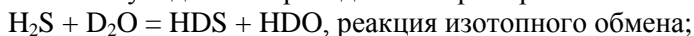
два иона серебра замещают ион свинца в твёрдом соединении.

Первые два примера относятся к окислительно-восстановительным реакциям, в двух последних степени окисления не изменяются. Замещаются как атомы элементов, так и многоатомные группы (такие реакции иногда выделяют в отдельный подкласс).

1.4. При **реакциях обмена** (в английской литературе используют термин *double displacement*, *double replacement*) участвующие в реакции молекулы или ионы обмениваются своими частями:



Принципиального отличия с реакциями замещения нет. Как и для реакций замещения, наблюдается большое разнообразие по природе переносимых частиц, которое можно увидеть из приведённых примеров:



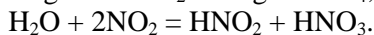
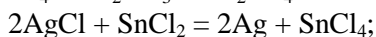
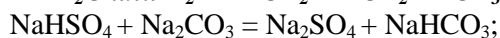
ионный обмен с образованием трудно растворимого соединения;

$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , реакция нейтрализации.

Следует отметить, что реакции ионного обмена, представляющие наиболее многочисленную группу реакций этого класса, по сути, являются реакциями ассоциации ионов, протекающими после соответствующих реакций диссоциации. Это явно видно при краткой ионной форме записи двух последних реакций:  $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4$  и  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ . Но, поскольку и любая другая реакция обмена обязательно включает диссоциацию и ассоциацию частиц (в таком либо обратном порядке), реакцию ионного обмена, записанную в молекулярном виде, формально вполне можно отнести к реакциям обмена.

1.5. В **реакциях переноса** атом или группа атомов переходит от одной структурной единицы к другой:

$AB + BC = A + B_2C$  или  $A_2B + 2CB_2 = ACB_2 + ACB_3$ , например,

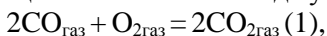


Как и реакции замещения и обмена, эта классификационная группа объединяет самые разные по природе реакции.

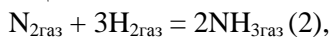
Выделим главные достоинства и недостатки классификации реакций по количеству и способам переноса от реагентов к продуктам структурных единиц (частиц). Такая классификация, оперирующая переносом неких абстрактных «частиц» А, В, С, АВ и т. п., т. е. основанная на комбинаторике, по существу формальна, и не обладает какой-либо предсказательной силой (кроме прогноза уменьшения энергии при процессах соединения и увеличения при разложении). Однако именно эта формальность подхода делает такую классификацию наиболее общей.

2. **Фаза (агрегатное состояние)**, в которой протекает реакция. Соответственно различают реакции **газофазные** (реагенты и продукты находятся в газовой фазе), **жидкофазные** (реагенты и продукты находятся, как правило, в жидком растворе) и **твёрдофазные** (вещества находятся в твёрдых фазах). Если реагенты и продукты реакции находятся в разных фазах, такую реакцию следует отнести к **гетерогенной** (см. ниже п. 3).

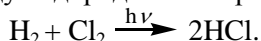
Примеры газофазных реакций: окисление оксида углерода(II) на воздухе



синтез аммиака из простых веществ



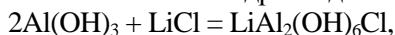
фотохимическая реакция между водородом и хлором



Жидкофазные – нейтрализация  $\text{HCl}_{\text{в.}} + \text{KOH}_{\text{в.}} = \text{KCl}_{\text{в.}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж.}}$  (в краткой ионной форме  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ ), окисление сульфита перманганатом в кислом водном растворе



Твёрдофазные реакции, как правило, гетерогенные. Примеры твёрдофазных реакций не менее многообразны: синтез титаната бария из оксидов  $\text{BaO} + \text{TiO}_2 = \text{BaTiO}_3$ , получение силицидов металлов  $2\text{Ca} + \text{Si} = \text{Ca}_2\text{Si}$ , карбида железа  $3\text{Fe} + \text{C} = \text{Fe}_3\text{C}$ , интерметаллидов  $\text{Mg} + 2\text{Cu} = \text{MgCu}_2$ , механохимическое получение двойных основных солей алюминия-лития, являющихся соединениями внедрения солей лития в слоистый гидроксид алюминия

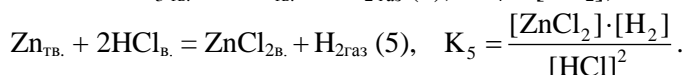
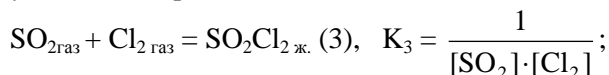


реакция обмена  $2\text{CuI} + \text{BaO} = \text{BaI}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$ .

Отметим две особенности реакций с участием конденсированных (жидких и твёрдых) веществ. Во-первых, в отличие от участников реакции, находящихся в газе или растворённом состоянии, для которых по ходу реакции изменяется их парциальное давление или концентрация, и, следовательно *состояние*, для твёрдых и жидких изменяется лишь *количество*, но не *состояние*, они находятся в фазах постоянного состава. Поэтому в уравнениях закона действия масс, выражающих зависимость констант равновесия от концентраций (парциальных давлений) участников реакции, твёрдые и жидкие реагенты и продукты не включаются. Так, для первых двух приведённых выше примеров газофазных реакций уравнения закона действия масс (через равновесные концентрации) включают всех участников реакции,

$$K_1 = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]} \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}.$$

Для реакций с участием твёрдых и жидких веществ:



Вторая особенность связана с отличиями в кинетике протекания жидкофазных и особенно твёрдофазных реакций, потому что по сравнению с газами, где скорость процессов массопереноса высокая, в конденсированном состоянии процессы массопереноса требуют энергетических затрат и происходят медленнее. Поэтому твёрдофазные реакции часто протекают в *диффузионном режиме* (см. п. 8), и в большей степени зависят от температуры, чем жидко- и газофазные, так как диффузионные процессы в твёрдых веществах способны протекать с высокими скоростями только при высоких температурах.

3. **Локализация** реакции – однородно по всему объёму системы, или на некоторых границах раздела фаз\* (зёрен). Реакции первого типа, происходящие в гомогенных (от греч. *homogenes* – однородный) системах, при сохранении этой гомогенности, называют **гомогенными**. Реакции второго типа, в гетерогенных (от греч. *heterogenes* – разнородный) системах на границах разде-

---

\* Фаза – однородная часть системы, отделённая границей раздела.

ла – *гетерогенными*. Гетерогенные реакции, в ходе которых величина реакционной поверхности изменяется, относят к *топохимическим* (от греч. *tòpos* – место).

Примеры гомогенных реакций: окисление оксида азота(II) на воздухе  $2\text{NO}_{\text{газ}} + \text{O}_{2\text{газ}} = 2\text{NO}_{2\text{газ}}$ , нейтрализация кислоты щёлочью в водном растворе  $\text{HCl}_{\text{в.}} + \text{KOH}_{\text{в.}} = \text{KCl}_{\text{в.}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж.}}$  (в краткой ионной форме  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ ), связевая изомеризация  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_3 = [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_3$  в растворе и в твёрдой фазе (вообще-то гомогенные реакции в твёрдой фазе встречаются редко). Все реагенты и продукты реакции находятся в одной фазе (фаза переменного состава), изменение состава и скорость реакции одинаковы во всех точках реагирующей системы. К описанию кинетики гомогенных реакций применимы понятия «*порядок реакции*», «*порядок по компоненту*» (*реакции первого порядка* и т. п.).

Синтез аммиака из простых веществ происходит гетерогенно (точнее, гетерогенно-каталитически), на поверхности катализатора, например, железа. Хотя при этой реакции и реагенты, и продукты находятся в газовой фазе  $\text{N}_{2\text{газ}} + 3\text{H}_{2\text{газ}} = 2\text{NH}_{3\text{газ}}$ , но вне поверхности катализатора, в объёме системы, реакция не протекает. Гетерогенна реакция растворения карбоната кальция в кислоте  $\text{CaCO}_{3\text{тв.}} + 2\text{HCl}_{\text{в.}} = \text{CaCl}_{2\text{в.}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж.}} + \text{CO}_{2\text{газ}}$ , происходящая на границе раздела между твёрдым  $\text{CaCO}_3$  и водным раствором. Однако если в первой реакции величина площади поверхности, на которой протекает реакция и которая определяет её скорость, остаётся постоянной, то во второй изменяется по ходу протекания реакции. Если реакция начинается одновременно со всей поверхности и скорость продвижения реакционной границы раздела постоянна и одинакова во всех направлениях, то максимальная скорость реакции фиксируется в начальный момент, однако часто имеет более сложную зависимость от времени. К кинетическому описанию гетерогенных процессов не применим термин «*порядок*».

В общих курсах химии топохимическим процессам обычно не уделяют внимания, однако гетерогенные и особенно топохимические реакции распространены в природе и используются в технологии не реже, а чаще, чем гомогенные. Достаточно назвать такие важные превращения, как любые процессы растворения и кристаллизации, окисление металлов, восстановление оксидов металлов, термическое разложение гидроксидов и карбонатов, дегидратацию кристаллогидратов – и это далеко не полный перечень. Для исчерпывающего описания кинетики гомогенных реакций необходимо и достаточно знать температуру и концентрации (парциальные давления) реагентов и продуктов. Для топохимических добавляются многочисленные параметры, связанные с размерами и формой реагирующих макрочастиц и дефектностью твёрдых веществ. Однако и способы воздействия на протекание гомогенных реакций ограничиваются возможностями изменения температуры и концентраций (для каталитических реакций ещё добавляется возможность варьирования катализатора и его свойств), а для топохимических реакций таких возможностей гораздо больше.

**4. Осуществимость обратной реакции.** Реакции, которые можно провести как в прямом, так и в обратном направлении (естественно, при разных условиях), иначе говоря, как получить продукты из исходных реагентов, так и наоборот, называются **обратимыми (двусторонними)**. Реакции, которые осуществимы только в одном направлении, называются **необратимыми (односторонними)**.

Здесь же уместно привести разделение процессов на **самопроизвольные**, протекающие при поддержании внешних условий без подвода к реагирующей системе дополнительной энергии, и **не самопроизвольные** (вынужденные), для протекания которых требуется подвод энергии из внешней среды.

Следует различать **термодинамическую** и **кинетическую обратимость**. Концентрации продуктов при равновесии определяются величиной константы равновесия  $K$ . Если она велика \*, то при равновесии будут преобладать продукты (при очень большой  $K$  в смеси будут практически только продукты), если очень мала – то только исходные реагенты. Такие реакции необратимы термодинамически. В промежуточном случае получим примерно сопоставимые концентрации реагентов и продуктов, и добавлением первых либо вторых можно, согласно принципу Ле Шателье, сдвигать положение равновесия в сторону продуктов либо реагентов соответственно, и увеличивать выход прямой или обратной реакции. Это термодинамическая обратимость \*\* – будем здесь использовать для таких обратимых реакций этот широко используемый термин в противовес кинетической обратимости.

Примеры термодинамически необратимых реакций: нейтрализация сильного основания ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и др.) сильной кислотой (серной, азотной, соляной),  $K = 10^{14}$ ; окисление сильного восстановителя сильным окислителем, сульфита  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  перманганатом,  $\text{KMnO}_4$ , (уравнение реакции приведено в п. 2,  $K = 10^{230}$ , и показатель степени 230 в величине константы равновесия – не опечатка), или металлического цинка медным купоросом,  $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$ ,  $K = 10^{37}$ . В приведённых реакциях мы получим соль при нейтрализации – и не сможем обеспечить хоть сколько-нибудь заметный выход для обратной реакции, превращения соли, например,  $\text{NaCl}$  в соляную кислоту и щёлочь (провести гидролиз соли),  $K_{\text{обр}} = 10^{-14}$ . Аналогично нереально создать такое большое соотношение концентраций  $[\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}]$ , чтобы получить в заметном количестве металлический цинк за счёт реакции  $\text{Cu} + \text{ZnSO}_4 = \text{Zn} + \text{CuSO}_4$ ,  $K_{\text{обр}} = 10^{-37}$ .

Наоборот, нейтрализация слабого основания слабой кислотой в водном растворе, например, аммиака синильной кислотой, ни при каких реально осуществимых концентрациях участников не приведёт к полному протека-

---

\* По сравнению с произведением реакции, отражающим начальные концентрации реагентов и продуктов.

\*\* Строго говоря, понятие обратимости тесно связано в термодинамике с понятием равновесности, и любая химическая реакция термодинамически необратима, но обсуждение данного вопроса выходит за рамки настоящего пособия.

нию реакции  $\text{NH}_3 + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{CN}$ ,  $K' = 0,9$ , что мы подчеркнули использованием двусторонних стрелок вместо знака равенства при записи уравнения реакции (соответственно, одностороннюю стрелку вместо знака равенства используют, чтобы подчеркнуть необратимость реакции). Полученный раствор при любых реальных концентрациях участников будет содержать и исходные основание и кислоту, и соль, хотя увеличением концентрации первых можно увеличивать выход второй, и наоборот. Если в качестве исходного реагента использовать цианид аммония, полученный не в водном растворе, а иным способом (например, из газообразных  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCN}$ ), то он будет гидролизаться в растворе, т. е. частично превращаться в основание и кислоту:  $\text{NH}_4\text{CN} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCN}$ ,  $K_{\text{обр}} = 1,1$ .

Обратима и окислительно-восстановительная реакция между оловом и солью свинца(II). Эти металлы находятся по соседству в ряду напряжений металлов\*, в отличие от далеко отстоящих друг от друга цинка и меди. Для реакции  $\text{Sn} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $K = 3,2$ ,  $K_{\text{обр}} = 0,31$ , изменяя соотношение начальных концентраций  $[\text{Sn}^{2+}] / [\text{Pb}^{2+}]$ , можно увеличивать или уменьшать выход металлического свинца. Приведённые примеры показывают именно термодинамическую обратимость, здесь скорости прямого и обратного процессов достаточно велики и примерно сопоставимы по величине.

Реально положение равновесия достигается далеко не всегда, и по разным причинам. Не углубляясь здесь в этот достаточно сложный вопрос, приведём несколько примеров. Для реакции получения воды из простых веществ,  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ , константа равновесия при комнатной температуре весьма велика, и в положении равновесия будет преобладать продукт реакции – вода. С повышением температуры, как и для любой экзотермической реакции,  $K$  прямой реакции уменьшается, а  $K_{\text{обр}}$  увеличивается. Казалось бы, термодинамически односторонняя реакция образования воды из молекулярных водорода и кислорода становится двусторонней при некоторых (пусть и довольно высоких, больше 1 000 °C), температурах. Но при таких температурах становятся достаточно высокими и константы равновесия реакций диссоциации водорода  $\text{H}_2 = 2\text{H}$  и кислорода  $\text{O}_2 = 2\text{O}$ , и если нагреть пары воды до тысяч градусов, мы не получим равновесную смесь  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , в ней будут преобладать атомы  $\text{H}$  и  $\text{O}$ . Таким образом, изменение температуры не позволяет практически провести обратную реакцию  $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , хотя термодинамика это в принципе разрешает. Следовательно, рассматриваемую реакцию следует считать необратимой?

Однако не всё здесь так просто. Разложить воду на водород и кислород вполне осуществимо – путём электролиза при комнатной температуре. Получается, наша реакция обратима? Всё же в рамках сложившегося употребления терминов **обратимые – необратимые реакции** – нет, под обратимыми

---

\* Количественной мерой силы окислителей и восстановителей является величина их стандартных электродных потенциалов:  $-0,76$ ;  $-0,14$ ;  $-0,13$ ;  $+0,34$  В для  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$  и  $\text{Cu}$  соответственно. Константа равновесия экспоненциально зависит от разности стандартных электродных потенциалов окислителя и восстановителя.

понимают обычно такие, которые могут быть проведены в обоих направлениях в сопоставимых условиях их проведения (температура и др.), при варьировании только концентраций реагентов и продуктов, а не при существенном изменении способа подвода энергии и температурной области. Аналогично к необратимым относят все реакции горения. Кстати, при помощи электролиза можно осуществить и выделение цинка на меди. Часто реакции, протекающие под действием света, при действии тепла протекают в обратном направлении, например, димеризация антрацена  $2\text{C}_{14}\text{H}_{10} \xrightleftharpoons[kT]{h\nu} \text{C}_{28}\text{H}_{20}$ .

Для реакций в растворах кинетически необратимыми (односторонними) являются обычно такие реакции, в ходе которых хотя бы один из продуктов удаляется из зоны реакции (выпадает в осадок, улетучивается или выделяется в виде малодиссоциированного соединения).

Ещё один важный аспект кинетической необратимости – невозможность достижения положения равновесия из-за слишком низкой (иногда нулевой) скорости реакции в одном из направлений. Так, для реакции разложения гидразина на азот и водород при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$   $\text{N}_2\text{H}_4 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2$   $K = 10^{28}$ \*, и при достижении равновесия никакой гидразин в сколько-нибудь заметных количествах существовать не должен! Однако химики работают с ним, более того, получают ещё менее устойчивые его производные (например, несимметричный диметилгидразин, прозванный совершенно не по номенклатуре «гептилом», давно и успешно применяется в больших количествах как жидкое ракетное топливо). Здесь мы имеем кинетическую необратимость в её классической, незамутнённой форме. Скорость разложения гидразина при температурах, не превышающих комнатные, очень мала, что позволяет этому соединению существовать, а химикам – работать с ним. Такие соединения, как гидразин, заведомо неустойчивые при обычных условиях, иногда называют *неравновесными*, хотя правильней называть их *метастабильными*.

По причине кинетической необратимости можно использовать для изготовления проводов, как конструкционный материал и т. п. металлический алюминий, хотя для реакции его окисления  $2\text{Al} + 3\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$  при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$   $K = 10^{294}$  (294 – не опечатка). Однако образующийся очень быстро и всегда существующий на поверхности металлического алюминия слой оксида толщиной порядка всего сотни Å является препятствием для молекул кислорода (скорость диффузии при комнатных температурах очень мала) и защищает металл от дальнейшего окисления. Такие слои так и называют – защитными. По такому же механизму железо «пассивируется» концентрированной серной кислотой и т. п. Да и вообще «страшно аж жуть» – любые органические соединения, в том числе и те, из которых состоят наши организмы, в присутствии кислорода воздуха в состоянии равновесия должны превратиться в углекислый газ и воду с небольшими добавками азота и прочего... И удерживает

---

\* Разумеется, гидразин получают не по реакции  $\text{N}_2 + 2\text{H}_2 = \text{N}_2\text{H}_4$ , для которой  $K = 10^{-28}$ , а обходным путём, окисляя аммиак гипохлоритом натрия.

весь органический (в том числе и живой) мир от этого положения равновесия только рассмотренная здесь кинетическая необратимость.

5. **Знак теплового эффекта.** Реакции, сопровождающиеся выделением тепла, называются **экзотермическими**, поглощением – **эндотермическими** (от греч. *exo* – вне, наружу, *endon* – внутри и *therme* – теплота). Повышение температуры, согласно принципу Ле Шателье, смещает положение равновесия первых в обратном, а вторых в прямом направлении. Тепловые эффекты химических реакций нашли широчайшее применение. Выделение тепла при экзотермических реакциях (горение) начало использоваться первобытными сообществами задолго до возникновения каких-либо научных представлений, а ныне применяется повсеместно, от тепловых электростанций и до двигателей внутреннего сгорания. Хотя ещё Д. И. Менделеев говорил: «Топить нефтью – всё равно, что топить ассигнациями», и это сравнение вполне может стать из фигурального буквальным (особенно если представить костёр из кучки мелких купюр, равных стоимости бочки нефти)... В различных холодильных устройствах используются эндоэффекты химических процессов.

Для выделения тепла требуется, чтобы образовывались новые химические связи или чтобы энергия связей в продуктах превышала энергию связей в исходных реагентах \*. В обратном случае теплота поглощается, поэтому реакции разложения чаще эндотермические.

6. Способы подвода энергии к реагирующей системе и возбуждения реагентов в активное состояние – **теплота, электромагнитное излучение, механические воздействия, электрический ток, высокоэнергетические частицы, плазма, лазерные пучки, высокие и сверхвысокие давления, ударные волны** и т. п. Реакции, протекающие вследствие воздействия света в видимом или, чаще, ультрафиолетовом диапазоне, называются **фотохимическими**, вследствие действия более коротковолнового рентгеновского или гамма-излучения, высокоэнергетических альфа-, бета- и иных частиц (иногда объединяемых термином ионизирующие излучения) – **радиационно-химическими**; при механических воздействиях, не сводимых к тривиальному преобразованию механической энергии в тепловую – **механохимическими**.

Большинство из нас, нисколько не задумываясь об этом, ежедневно использует для питания сотовых телефонов, ноутбуков и других полезных устройств **электрохимические** реакции. Это окислительно-восстановительные реакции (о которых подробно речь пойдёт далее), которые при определённом образом организованных условиях их проведения преобразуют изменение энергии химических связей при реакции непосредственно в энергию электрическую. Обратный процесс, называемый **электролизом**, преобразует электрическую энергию в химическую. Он происходит при зарядке аккумулято-

---

\* Строго говоря, тепловой эффект реакции  $Q$  в общем случае не равен изменению энергии. Только при изохорном (при постоянном объёме) протекании реакции  $Q_V = \Delta E$ . Но часто  $Q_V = \Delta E \approx Q_P = \Delta H$  (здесь  $\Delta H$  – изменение энтальпии при реакции,  $Q_V$  и  $Q_P$  – изохорный и изобарный тепловые эффекты соответственно).



ров, а также используется в промышленности, в том числе таком многотоннажном производстве, как получение металлического алюминия. Нетепловые реакции – вовсе не редкость или плод фантазии экспериментаторов, решивших показать, что продукты из реагентов можно получать при самых экзотических внешних воздействиях. Само существование феномена жизни на Земле невозможно без постоянно проходящего в растениях фотосинтеза, превращающего воду и  $\text{CO}_2$  в самые разнообразные органические соединения именно за счёт энергии солнечного света, фотонов. Некоторые радиационно-химические и механохимические процессы применяются в промышленности. Известны также **сонохимические** (от лат. *sonos* – звук) реакции, протекающие при действии ультразвуковых колебаний, **плазмохимические** – в плазменном состоянии всех или некоторых реагентов и др.

Огромное большинство используемых и исследуемых реакций являются **тепловыми**, для их протекания необходимо и достаточно тепловой энергии – обычно это подразумевается по умолчанию, если не указаны иные вызывающие протекание реакции факторы. Термин **термолиз** употребляют обычно для указания реакций термического разложения, аналогично термины **фотолиз**, **радиолиз** обозначают разложение под действием света или ионизирующих излучений (образованный подобным образом термин электролиз означает любые реакции вследствие воздействия электричества на электролиты, а не только реакции разложения). Иногда выделяют высоко- и низкотемпературные реакции, но определённых общепринятых границ такая градация не имеет – к высоким температурам могут быть отнесены и сотни градусов для органических реакций, с другой стороны, некоторая реакция получения оксидной керамики может быть названа низкотемпературной, при том, что проводится при температуре за  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  – но по сравнению, скажем, с  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  это действительно более низкая температура (аналогично в физике сверхпроводимости к высокотемпературным отнесены явления при температурах порядка температуры кипения азота,  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). С другой стороны, известны химические реакции, протекающие при температуре жидкого гелия, при нескольких градусах Кельвина.

**7. Характер системы**, в которой протекает реакция. Речь идёт о реакциях в живых и неживых природных системах – такие реакции относят к **биохимическим** (от греч. *bios* – жизнь) и **геохимическим** (от греч. *Ge, Gaia* – Земля) соответственно. Реакции, проводимые в производственных условиях, в промышленных реакторах, иногда называют **мало-** или **многотоннажными**, для противопоставления реакциям, проводимым экспериментаторами в реакторах лабораторных. Разумеется, параметры протекания химической реакции на микроуровне никак не должны зависеть от объёма, формы или иных параметров реактора. Но на макроуровне отличий не будет только в том случае, если в разных реакторах соблюдена одинаковость условий – температуры, давления, концентраций реагентов. На практике в крупномасштабных реакторах, использующихся в многотоннажных производствах, очень трудно создать условия, идентичные существующим в маломасштабных лабораторных

реакторах – из-за трудностей в организации подвода (или отвода) тепла к реагирующей системе, равномерной и однородной подачи реагентов (отвода продуктов), обычно в большей степени присутствующих в производственных условиях загрязнений и т. п. В химической технологии выделяют ещё **непрерывные** и **периодические** процессы, что опять-таки характеризует не сами реакции, а условия их проведения.

Своего рода особенности могут присутствовать и при протекании реакций в живых организмах и в ходе геологических процессов, что может приводить к некоторым отличиям в ходе реакций по сравнению с лабораторными условиями – скажем, иной скорости протекания. Но следует понимать, что такие отличия связаны только с различиями в условиях проведения реакции на макроуровне. На микроуровне разрыв одних химических связей и образование новых (перераспределение электронной плотности валентных электронов) совершенно одинаковы, независимо от того, в каком реакторе, объёмом 10 мкл или 1 м<sup>3</sup>, в живом организме или лабораторной колбе происходит синтез инсулина. Пример из геохимических процессов: при достижении некоторого предельного произведения молярных концентраций ионов кальция и карбоната  $[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$  (произведения растворимости) из раствора осаждается карбонат кальция, независимо от того, происходит ли этот процесс вследствие приливания исследователем раствора соды ( $Na_2CO_3$ ) к раствору  $CaCl_2$  в лабораторной колбе или в пещере при росте сталактита из природного раствора, содержащего разные компоненты, но в том числе ионы  $Ca^{2+}$  и  $CO_3^{2-}$ . Географические координаты, время суток и политический строй также никак не сказываются на продуктах и протекании химических реакций... При этом геохимический процесс может иметь свои особенности – захват примесей образующимся карбонатом кальция, его кристаллизация при определённых условиях не в виде кальцита, а иной кристаллической модификации, арагонита, существенно иная скорость кристаллизации, размер и форма образующихся кристаллов и т. п. Однако в принципе (а для некоторых био- и геохимических процессов это реализовано, синтез алмазов и тысячи других примеров) эти условия протекания процесса, следовательно, и его результат, могут быть созданы искусственно.

**8. Кинетика и механизм реакции.** По механизму (последовательности этапов протекания и природе образующихся при этом промежуточных частиц) различают **элементарные (простые, одностадийные)** и **сложные (многостадийные)** реакции. Элементарные реакции по количеству участвующих в элементарном акте превращения частиц разделяют на **моно-**, **би-** и **тримолекулярные** (продукты реакции образуются при участии одной, двух или трёх исходных микрочастиц соответственно). По способу преодоления активационного энергетического барьера в противоположность обычному механизму, надбарьерному или активационному, выделяют **туннельный, подбарьерный** механизм, характерный для лёгких частиц (электрон, протон)

при низких (1–100 К) температурах, когда тепловой энергии недостаточно для активационного преодоления барьера.

По зависимости скорости реакции от концентрации реагентов гомогенные реакции подразделяют на реакции *первого, второго и т. д. порядка*. По природе образующихся промежуточных частиц реакции делятся на три основных типа: *простые реакции между молекулами; радикальные*, в том числе *цепные* реакции (протекающие через промежуточное образование свободных радикалов, т. е. атомов или молекул с неспаренными электронами); *ионные* (идущие при участии ионов). Существует и более узкая детализация (реакции *нуклеофильного и электрофильного замещения* и др.).

Для *каталитических* реакций необходимо наличие катализатора (вещества, не являющегося ни исходным реагентом, ни конечным продуктом реакции); реакции, в которых роль катализатора играет один из продуктов реакции, называют *автокаталитическими*. Отметим, что катализатор может влиять только на скорость достижения равновесия, но никак не влияет на положение и константу равновесия, т. е. влияние катализаторов – кинетическое, а не термодинамическое. Вещества, замедляющие реакцию, *называются ингибиторами*. Роль катализатора на микроуровне часто состоит в понижении активационного барьера определяющих скорость сложных реакций стадий. Например, в синтезе аммиака участвуют молекулы азота с весьма прочной тройной связью, энергия одностадийного разрыва которой очень велика. Адсорбция молекул  $N_2$  на поверхности катализатора приводит к ослаблению связи между атомами N и облегчению последующего её разрыва.

Сложные реакции могут протекать через *последовательные, параллельные* или *параллельно-последовательные стадии*. В рамках макроскопического подхода (макрокинетики) выделяют *диффузионные реакции*, но правильной говорить о *диффузионном контроле* протекания реакции – когда скорость её протекания определяется процессами массопереноса, подводом реагентов или отводом продуктов (аналогично следовало бы говорить о *тепловом контроле*, если скорость определяется процессами теплопереноса, и *механическом*, для твердофазных реакций, скорость которых определяется релаксацией возникающих при реакции механических напряжений). Диффузионный контроль (режим) подразделяется на *внешнедиффузионный*, когда лимитирует макроскопический массоперенос, например, недостаточна скорость перемешивания реагентов в реакторе, и *внутридиффузионный*, когда лимитирующей является именно диффузия, на микроуровне. Диффузионный режим противопоставляется *кинетическому режиму* (контролю), при котором скорость химической реакции определяется непосредственно самим химическим превращением (химической стадией), т. е. изменением состояния валентных электронов.

В силу ряда существенных особенностей в отдельные классы процессов относят реакции, происходящие при *горении, детонации, взрыве*. Часто встречающийся термин *быстропротекающие процессы* не имеет установленных границ, обычно его следует понимать как относительный. Абсолют-

ный характер имеет не скорость протекания реакции на макроскопическом уровне и связанные с ней временные величины, а время элементарного акта, для тепловых колебаний в молекулах и кристаллах  $\sim 10^{-13}$  с, для электронных процессов  $\sim 10^{-16}$  с – и в современной химии исследуются процессы с характерными временами вплоть до фемтосекундной области, т. е.  $10^{-15}$  с.

**9. Природа частиц, переносимых от реагентов к продуктам в результате химической реакции – протоны (кисотно-основные реакции), электроны (окислительно-восстановительные реакции) или атомно-молекулярные частицы** (среди которых можно выделить *реакции с переносом электронных пар*). В неорганической химии большинство реакций относится всего к двум классам, важность которых трудно переоценить и для систематики, и для изучения предмета химии – кислотно-основным и окислительно-восстановительным процессам. Если дополнить эту классификацию третьей группой реакций, в которых переносимые частицы имеют неподделённые электронные пары, и в результате которых образуются и / или исчезают донорно-акцепторные связи (реакции комплексообразования, диссоциации комплексов, обмена лигандов и т. п.), то такая классификация покрывает почти все неорганические реакции.

**I. Кислотно-основные реакции** – реакции с переносом протона от реагентов к продуктам.

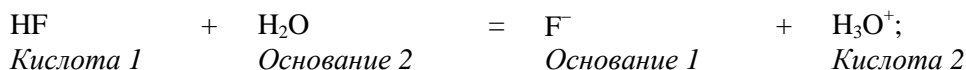
**II. Окислительно-восстановительные реакции** – реакции с переносом электронов от реагентов к продуктам.

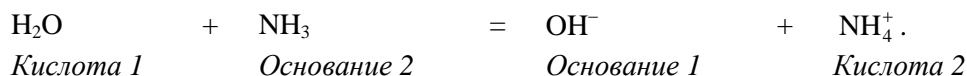
**III. Реакции комплексных соединений** – реакции с переносом частиц, содержащих неподделённые электронные пары.

**IV. Остальные реакции с переносом атомно-молекулярных частиц** отнесём к четвёртому классу. Если рассматривать их не формально, а на микроуровне, то в этот класс попадают самые различные реакции. Здесь мы не будем пытаться детализировать этот класс химический реакций, содержащий гораздо меньше конкретных реакций, чем первые три.

## I. Кислотно-основные реакции

В реакциях этого типа одна частица отдаёт протон (в *теории Брёнстеда* именно такая частица называется **кислотой**), вторая частица протон принимает (она называется **основанием**). В настоящее время эти определения кислот и оснований наиболее распространены. Отдав протон, кислота превращается в основание; приняв протон, основание превращается в кислоту. Таким образом, **кислотная** и **основная формы** (которые называются **кисотно-основной парой**) отличаются по составу на протон, например,  $\text{HF} / \text{F}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  и т. п. В любой кислотно-основной реакции обязательно участвуют **две сопряжённые кислотно-основные пары**, обменивающиеся протоном. Примеры:





По сложившейся традиции, уравнения диссоциации кислот обычно записывают в более краткой форме:



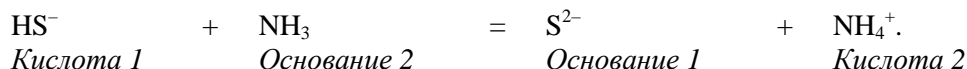
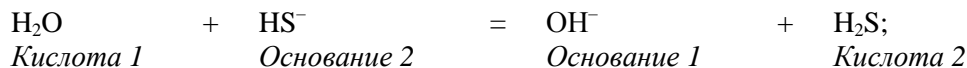
опуская находящуюся в фазе постоянного состава молекулу растворителя и записывая  $\text{H}^+$  вместо реально образующегося катиона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Чем более «охотно» частица расстается со своим протоном, тем большее количество основной формы находится с ней в равновесии в растворе, тем выше ее степень диссоциации. Кислоты делят по степени диссоциации на **сильные** (диссоциируют в растворе практически нацело) и **слабые** (диссоциируют в растворе в незначительной степени) \*. Сила основания чаще определяется не степенью его самодиссоциации на ионы, а тем, в какой степени оно отщепляет протоны от молекулы растворителя. Чем более сильной является кислота, тем слабее соответствующее основание и наоборот. Так,  $\text{HCl}$  – кислота сильная,  $\text{Cl}^-$  – слабое (можно сказать, никакое) основание;  $\text{HCN}$  – довольно слабая кислота  $K_a = 10^{-9}$ ,  $\text{CN}^-$  – довольно сильное основание,  $K_b = 10^{-5}$ , на уровне аммиака,  $\text{NH}_3$ ; соответственно кислотная форма аммиака,  $\text{NH}_4^+$ , – кислота, сопоставимая по силе с  $\text{HCN}$ .

По количеству отдаваемых  $\text{H}^+$  кислоты бывают одно-, двух-, трёхосновные и т. д. Соответственно по количеству отдаваемых  $\text{OH}^-$  (или акцептируемых  $\text{H}^+$ ) основания можно подразделить на **одно-, двух- и т. д. кислотные**.

Нетрудно заметить, что по отношению к некоторым частицам вода является кислотой, а по отношению к другим частицам – основанием. Частицы, способные как отщеплять, так и присоединять протоны, называются **амфотерными**, или **амфолитами**.

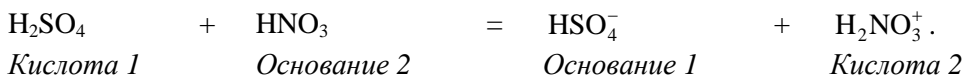
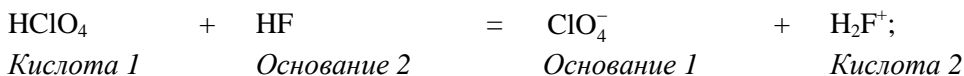
В принципе все многоосновные кислоты, отщепив один протон, превращаются в амфотерную частицу, способную как присоединить протон обратно, так и отщепить второй протон. Примеры:




---

\* Сила кислот и оснований количественно определяется величиной соответствующих констант диссоциации (констант кислотности  $K_a$  и основности  $K_b$ ). Подробнее вопрос о диссоциации кислот и оснований разобран в гл. 6.

Отметим, что слабые и даже довольно сильные по отношению к воде кислоты при растворении в более сильных кислотах, таких как серная, хлорная и другие, часто выступают в роли оснований. Примеры:



Тем не менее, когда говорят о кислотах и основаниях, не уточняя растворитель, имеют в виду, являются ли они донорами или акцепторами протонов по отношению к молекулам воды, которая является растворителем в подавляющем большинстве «растворных» химических процессов с участием неорганических соединений. В основном именно такие кислоты и основания будут встречаться Вам на первом этапе изучения неорганической химии.

Кроме разделения кислот и оснований на сильные – слабые, одноосновные – многоосновные, их классифицируют по химическому составу.

#### **Кислоты:**

- бескислородные (HГ – галогеноводороды, Г = F, Cl, Br, I; H<sub>2</sub>X – халькогеноводороды, X = S, Se, Te; HN<sub>3</sub>, HCN, HSCN – азидо-, циано- и родановодород соответственно);
- гидратированные оксиды неметаллов (HГО<sub>п</sub>, п – 1, 2, 3, 4; H<sub>2</sub>XO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>XO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>; HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HPO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> и другие);
- гидратированные оксиды металлов в степенях окисления +5 и выше (HVO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, HMnO<sub>4</sub>...).

#### **Основания:**

- гидратированные оксиды металлов в степенях окисления +2 и +1 (Cr(OH)<sub>2</sub>, Mn(OH)<sub>2</sub>, CuOH...), среди которых особо следует выделить сильные основания (щелочи) – растворимые гидроксиды металлов I группы (от LiOH до CsOH) и II группы ПС (Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>; Be(OH)<sub>2</sub> и Mg(OH)<sub>2</sub> тоже основания, но не сильные);
- аммиак NH<sub>3</sub> и его производные (гидразин N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, гидроксилламин NH<sub>2</sub>OH, органические амины...);
- анионы, образующиеся из слабых кислот (S<sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> ...).

Подавляющее большинство гидратированных оксидов металлов в степенях окисления +3 и +4 (Al(OH)<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O), за редким исключением, являются амфотерными соединениями – со щелочами реагируют как кислоты, с сильными кислотами – как основания. Амфотерными являются и гидроксиды некоторых металлов в степени окисления +2 (Zn(OH)<sub>2</sub>, Pb(OH)<sub>2</sub>, Sn(OH)<sub>2</sub>, Cu(OH)<sub>2</sub>), но их не очень много.

Кисотно-основные реакции в водном растворе могут протекать либо через непосредственный перенос протона от одной частицы к другой «по эстафете» (механизм Гротгуса, он же эстафетный), либо перемещаясь вместе с частицей, например молекулой воды, которая «перевозит» его (отсюда термин «экипажный» механизм). В любом варианте эти реакции не испытывают кинетических затруднений и протекают очень быстро. Поэтому частица, являющаяся сильной кислотой, в первую очередь будет реагировать с основанием, даже слабым, а уже потом подвергаться следующим превращениям, если они возможны. То же самое касается и сильного основания. По этой причине чаще всего будет грубой ошибкой записывать в качестве одного из продуктов, например, окислительно-восстановительной реакции основание (даже слабое), если среди реагентов есть сильная кислота, или сильное основание, если один из реагентов кислота (даже слабая). И наоборот, даже слабая кислота не получится в реакции, если среди реагентов есть сильное основание, а сильная кислота не получится, если есть слабое основание. В этом случае следует увеличить коэффициент перед соответствующим реагентом и в качестве продукта реакции записать соответствующую соль. Примеры:

Правильно:

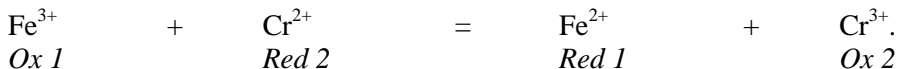
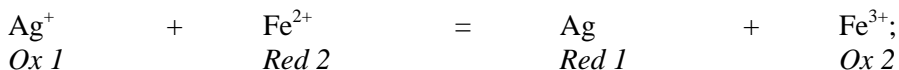
$$3\text{Cl}_2 + 4\text{NH}_3 = \text{NCl}_3 + 4\text{NH}_4\text{Cl}.$$

*Слабое основание* *Соль*

В реакциях этого типа одна частица отдает электрон или несколько электронов (такая частица называется **восстановителем**, сокращенно **Red** от англ. *reduction* – восстановление), вторая частица электроны принимает (она называется **окислителем**, сокращенно **Ox**, от англ. *oxidation* – окисление). Отдав электроны, восстановитель окисляется, превращаясь в окисленную

78

форму; приняв электроны, окислитель восстанавливается, превращаясь в восстановленную форму<sup>\*</sup>. Примеры:



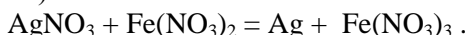
Таким образом, имеется полное формальное совпадение с реакциями I типа, кислотно-основными: как и там, в окислительно-восстановительных реакциях (сокращённо **ОВР**, или **Red-Ox реакции**) обязательно принимают участие две сопряжённые пары. Но если в реакциях I типа происходит перенос протона от кислотной формы 1-й пары к основной форме 2-й, то в ОВР переносятся электроны, от восстановленной формы одной сопряжённой пары ( $\text{Fe}^{2+}$  в первом примере,  $\text{Cr}^{2+}$  во втором) к окисленной форме другой сопряжённой пары ( $\text{Ag}^+$  и  $\text{Fe}^{3+}$  соответственно).

Здесь уместно напомнить определение понятия **степень окисления** – это условный заряд атома в веществе, если считать все связи полностью полярными (ионными).

В любой ОВР можно выделить отдельно процесс **восстановления окислителя (1)** и **окисления восстановителя (2)**:

- 1)  $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$ ; восстановление окислителя (катодный процесс);
- 2)  $\text{Fe}^{2+} - e = \text{Fe}^{3+}$ ; окисление восстановителя (анодный процесс).

Эти **полуреакции** складываются в окислительно-восстановительную реакцию. При протекании ОВР полуреакции протекают параллельно, одновременно и во всём пространстве, например, по всему объёму реакционного сосуда при сливании водных растворов солей серебра(1+) и железа(+2) (выделение фазы металлического серебра, конечно, гетерогенный процесс, но здесь эта особенность не важна):



Однако в специальных устройствах, называемых **гальваническими элементами**, протекание полуреакций восстановления и окисления разделяют в пространстве. Заметим, что знакомые всем батарейки – это и есть разновидность гальванических элементов, а аккумуляторы всевозможных типов и размеров – гальванические элементы с возможностью их многократного использования, т. е. проведения циклов разряда  $\leftrightarrow$  заряда. С точки зрения химии, разряда – самопроизвольное протекание ОВР, химическая энергия которой преобразуется в полезную работу устройства, которое работает от аккумулятора; заряда – принудительное проведение за счёт электрической энергии от электросети обратной ОВР (электролиза), и запасание таким образом химической энергии для новой разрядки. В таком случае полуреакция восстановле-

---

<sup>\*</sup> Полезное мнемоническое правило: слова взять (электроны) и восстановиться – начинаются с одной буквы, как и отдать – окислиться.



ния протекает на катоде, а полуреакция окисления на аноде, и называются они **электродными процессами**. В результате протекания ОВР в электрической цепи гальванического элемента возникает разность потенциалов, и, следовательно, при замыкании цепи течёт электрический ток. Способов преобразования энергии электрического тока в полезную работу известно много, что даёт возможность использовать гальванические элементы (точнее, принцип их работы) в качестве источников тока для различных устройств.

Сила окислителя характеризуется соответствующим **стандартным окислительно-восстановительным** (по более распространённой терминологии – **электродным**) **потенциалом** по отношению к стандартному водородному электроду (пара  $\text{H}^+ / \text{H}_2$ ), потенциал которого принят равным нулю. Чем больше потенциал пары, тем сильнее окислитель и слабее восстановитель, чем потенциал меньше, тем сильнее восстановитель. Например, самый сильный окислитель – это молекулярный фтор,  $\text{F}_2(0)$ , величина стандартного электродного потенциала  $E^\circ(\text{F}_2 / \text{F}^-) = 2,87 \text{ В}$ . Здесь и далее цифрой в скобке после символа элемента указывается его **степень окисления** – условный заряд атома в предположении о полной ионности всех связей. Соответствующая ему восстановленная форма  $\text{F}(-1)$  (в таких соединениях, как  $\text{KF}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{PF}_5$ , и т. п.) является самым слабым восстановителем. Для сравнения приведём несколько значений стандартных электродных потенциалов:  $E^\circ(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В}$ ;  $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,53 \text{ В}$ ;  $E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ В}$ ;  $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$ . Самый сильный восстановитель – металлический литий,  $E^\circ(\text{Li}^+ / \text{Li}) = -3,05 \text{ В}$ . Данные по огромному количеству стандартных электродных потенциалов сведены в справочные издания и базы данных.

Описание ОВР в терминах электродных потенциалов универсально и не зависит от того, каким способом проводят реакцию – в гальваническом элементе с раздельным протеканием восстановительной (катодной) и окислительной (анодной) полуреакций или обычным образом. Энергетические и термодинамические характеристики ОВ реакции не зависят от способа её проведения. Поэтому по величине разности электродных потенциалов сопряжённых пар (иногда называемой электродвижущей силой, ЭДС) можно судить о возможности протекания ОВР. Так, для рассмотренных выше примеров  $\Delta E^\circ = (E^\circ)_1 - (E^\circ)_2 = 0,80 - 0,77 = 0,03 \text{ В}$  и  $\Delta E^\circ = 0,77 - (-0,41) = 1,18 \text{ В}$ .

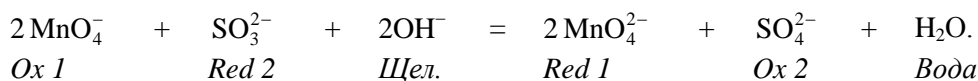
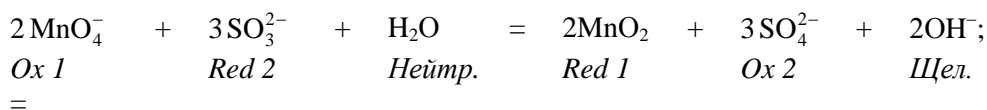
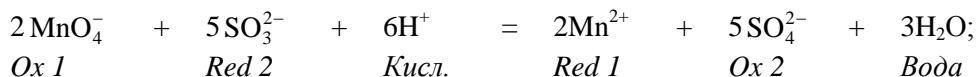
Обратите внимание, что при вычислении разности электродных потенциалов из величины потенциала окислителя вычитается потенциал восстановителя, так как принято использовать уравнения всех полуреакций в катодной форме, восстановления окислителя, чтобы электроны находились в левой части уравнения полуреакции со знаком «плюс». ОВР реакция возможна, если разность электродных потенциалов  $\Delta E > 0$ . Величины электродных потенциалов,  $E$ , и ЭДС,  $\Delta E$ , зависят от концентрации, в отличие от стандартных потенциалов,  $E^\circ$ , и стандартной ЭДС,  $\Delta E^\circ$ . Знак « $^\circ$ » означает стандартное состояние (концентрацию растворённых веществ 1 моль / л в идеальном растворе и парциальное давление 1 бар  $\approx$  1 атм для газообразных веществ). В общем случае  $\Delta E \neq \Delta E^\circ$ , связь между ними задаётся уравнением Нёрнста;  $\Delta E = \Delta E^\circ$

только при всех концентрациях растворённых веществ по 1 моль / л и давлениях газообразных 1 атм.

Окислительно-восстановительные превращения, протекающие в водных растворах, зачастую сопровождаются кислотно-основными взаимодействиями с непосредственным участием молекул воды либо ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Участие этих частиц в окислительно-восстановительных реакциях (т. е. присутствие  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  среди исходных реагентов или продуктов реакции) приводит к двум важным последствиям:

- 1) продукты некоторых ОВР зависят от кислотности среды;
- 2) электродный потенциал некоторых окислителей зависит от кислотности среды (величины pH).

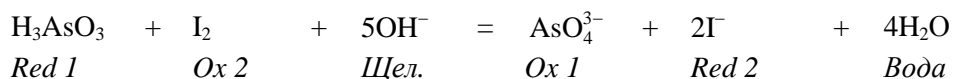
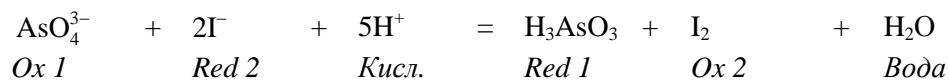
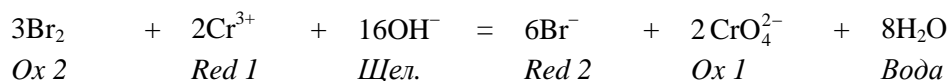
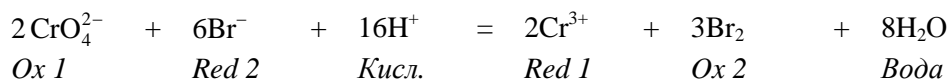
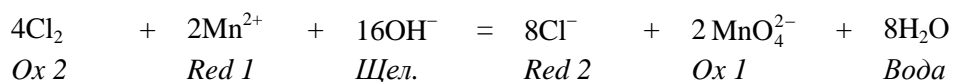
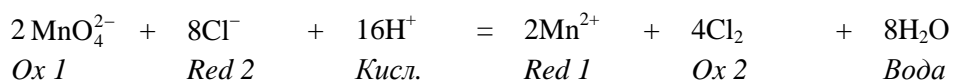
Пример зависимости продуктов ОВР от кислотности среды – восстановление перманганата, в котором марганец находится в степени окисления +7, приводящее в зависимости от среды к продуктам, в которых марганец имеет степень окисления (+2), (+4) или (+6):



Стандартный электродный потенциал восстановления манганата до  $\text{Mn}(+2)$  в кислой среде ( $\text{pH} = 0$ ) равен 1,75 В, а в щелочной ( $\text{pH} = 14$ ) только 0,09 В, уравнение полуреакции  $\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{e} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Собственно, качественно влияние кислотности среды на окислительно-восстановительные свойства следует из принципа Ле Шателье – если в уравнении реакции (полуреакции) в левой части имеются  $\text{H}^+$ , увеличение их концентрации (повышение кислотности среды, понижение pH) сдвигает положение равновесия в сторону продуктов. Для многих распространённых неорганических окислителей, представляющих собой кислородосодержащие анионы элементов в высоких степенях окисления, ситуация именно такая. Поэтому окислительные свойства таких окислителей в большей степени проявляются в кислой среде.

Имеются и окислители, потенциал которых не зависит от кислотности среды – в случае, если в ОВР ни среди исходных реагентов, ни среди продуктов нет ни протонов, ни гидроксид-ионов. К таким окислительно-восстановительным парам относятся галоген / галогенид-ион, катион металла / металл и некоторых другие. Это значит, что мы можем «развернуть» некоторые окислительно-восстановительные процессы в обратном направлении

нии, поменяв среду в растворе. Так, марганат окисляет хлорид-ионы(–1) (например, соляную кислоту) в кислой среде до молекулярного хлора(0),  $\Delta E = 1,75 - 1,36 = 0,39 > 0$ . Но в щелочной среде разность потенциалов марганата и хлора отрицательна,  $\Delta E = 0,09 - 1,36 = -1,27 < 0$ , прямая реакция невозможна, разрешена обратная, для которой  $\Delta E = 1,27 > 0$ , см. первый пример ниже. Такой приём – использование щелочной среды – часто используется для получения сильных окислителей, например:



Приведём здесь самые распространенные неорганические окислители и восстановители, систематизировав их по химическому составу. Разумеется, списки не исчерпывающие.

#### **Окислители:**

- неметаллы – простые вещества ( $\text{F}_2$  – галогены,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2$ ; сера, фосфор и другие неметаллы обладают менее выраженной окислительной способностью по сравнению с фтором и кислородом);
- соединения неметаллов в положительных степенях окисления:  $\text{H}^+$  в  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})}$ ; кислоты  $\text{H}^{+m}\text{O}_n$  где  $m = 1, 3, 5, 7$ ,  $n = 1, 2, 3, 4$  и их соли;  $\text{S}^{+6}$  в  $\text{S}^{+6}\text{O}_3$ ,  $\text{S}^{+6}\text{O}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_{4(\text{конц.})}$ ; азот в разных степенях окисления в  $\text{HN}^{+5}\text{O}_3$ ,  $\text{N}^{+4}\text{O}_2$ ,  $\text{HN}^{+3}\text{O}_2$ ;  $\text{H}_2\text{Se}^{+6}\text{O}_4$ ,  $\text{H}_3\text{As}^{+5}\text{O}_4$  и другие;
- соединения неметаллов в промежуточных отрицательных степенях окисления ( $\text{H}_2\text{O}^{-1}_2$  и другие пероксиды и пероксосоединения,  $\text{KO}^{-0,5}_2$ ,  $\text{KO}^{-0,33}_3$ ,  $\text{HN}^{-0,33}_3$ ,  $(\text{S}^{-1}_2)^{2-}$  и др.);
- соединения переходных металлов в высших и промежуточных степенях окисления ( $\text{Mn}^{+7}\text{O}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{+6}\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{Mn}^{+4}\text{O}_2$ ,  $(\text{Cr}^{+6}_2\text{O}_7)^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{+6}\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  и соли других платиновых металлов и т. д., и т. п.);

- соединения металлов IVA и VA групп в высших степенях окисления ( $\text{Pb}^{+4}\text{O}_2$ ,  $\text{KBi}^{+5}\text{O}_3$ ).

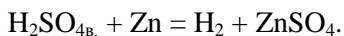
**Восстановители:**

- все металлы – простые вещества;
- соединения переходных металлов в низших степенях окисления ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  и др.);
- соединения переходных металлов в промежуточных степенях окисления ( $\text{Mn}^{+4}\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и др.) – в реакциях с сильными окислителями;
- соединения металлов IVA и VA подгрупп ПС в низших степенях окисления ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ).
- неметаллы – простые вещества:  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}$  (кокс) – проявляющие восстановительные свойства при повышенных температурах, часто используемые для получения металлов из оксидных форм, в том числе из их природных минералов в металлургии; все остальные неметаллы, кроме галогенов и кислорода – по отношению к галогенам и кислороду; галогены – по отношению к  $\text{F}_2$ , бром по отношению к  $\text{F}_2$  и  $\text{Cl}_2$ , иод – ко всем;
- соединения неметаллов в низших отрицательных степенях окисления ( $\text{H}_2\text{S}^{2-}$  и сульфиды,  $\text{N}^3\text{H}_3$  и соли аммония,  $\text{P}^3\text{H}_3$  и фосфиды,  $\text{H}^-$  в гидридах, включая и комплексные,  $\text{CH}_4$  и карбиды,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{Cl}^-$  (последние два аниона – по отношению к сильным окислителям);
- соединения неметаллов в низших положительных степенях окисления ( $\text{C}^{+2}\text{O}$ ,  $\text{N}^{+2}\text{O}$ ,  $\text{HN}^{+3}\text{O}_2$ ,  $\text{S}^{+4}\text{O}_2$ ,  $\text{H}_3\text{P}^{+3}\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{P}^{+1}\text{O}_2$  и др.);
- соединения неметаллов в промежуточных отрицательных степенях окисления ( $\text{H}_2\text{O}^{-1}_2$  и др. пероксиды и пероксосоединения,  $\text{KO}^{-0,5}_2$ ,  $\text{KO}^{-0,33}_3$ ,  $\text{HN}^{-0,33}_3$ ,  $(\text{S}^{-1}_2)^{2-}$  и др.) – в реакциях с сильными окислителями.

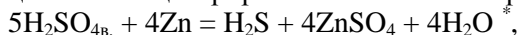
Отметим, что в принципе соединения, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления, могут в реакциях с разными реагентами проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства – в зависимости от окислительно-восстановительных свойств второго реагента. Часто такая двойственность ОВ-свойств проявляется реально: так,  $\text{S}(0)$  сгорает на воздухе, превращаясь в оксид серы (+4),  $\text{SO}_2$ , т. е. реагирует с кислородом как восстановитель. Но в реакции с таким сильным восстановителем, как металлический цинк, сера реагирует как окислитель, превращаясь в сульфид,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{S}(-2)$ . Не могут проявлять восстановительных свойств элементы в высших степенях окисления, для серы (+6):  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  и т. п., так как сера в них уже «отдала» все свои валентные электроны. Не могут проявлять окислительных свойств элементы в низших степенях окисления, для серы это (-2):  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NaHS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$  и т. п.

В одном и том же соединении в зависимости от реагентов и условий проведения реакции окислительно-восстановительные свойства могут проявлять

разные элементы. Например, разбавленная серная кислота реагирует с цинком с выделением водорода:



Здесь окислитель –  $\text{H}^+$ , принимающий электроны от цинка, меняющий степень окисления с (+1) до (0). Сера не изменяет степень окисления (+6). Однако при реакции цинка с концентрированной кислотой продукты другие:



здесь окислитель – не  $\text{H}(+1)$ , а сера (+6).

### III. Реакции комплексообразования

В реакциях этого типа принимают участие частицы, содержащие атомы, имеющие на внешнем (валентном) уровне неподелённые электронные пары, а в результате реакции образуются (или изменяются) донорно-акцепторные связи. Обычно способные к образованию донорно-акцепторных связей неподелённые электронные пары находятся в составе кислотных остатков или нейтральных молекул. Другим реагентом (при реакциях именно образования комплексов) выступают ионы металлов (чаще всего переходных), у которых на валентном уровне есть вакантные орбитали. В ходе таких реакций образуются соединения, называемые координационными или комплексными (комплексами). В широком смысле к этому же типу реакций относятся реакции, обратные комплексообразованию (диссоциация комплексов с разрушением донорно-акцепторных связей), и реакции с изменением этих связей (обмен лигандами и другие).

По сравнению со щелочными и щелочно-земельными металлами переходные элементы имеют заметно более высокую электроотрицательность. В сочетании с наличием вакантных орбиталей это приводит к тому, что ионы переходных элементов обладают свойствами сильных акцепторов электронных пар, т.е. являются кислотами Льюиса. Это даёт им возможность образовывать ковалентные связи с частицами, которые могут быть донорами таких электронных пар, и возможность выступать в качестве некоторого центра притяжения, образующего новую частицу (ион или молекулу). Отметим, что образование связей в этих частицах происходит не по привычному обменному, а по донорно-акцепторному механизму.

Для того чтобы лучше разобраться в том, что же такое **комплексные** (дословно сложные) соединения, обратимся к истории создания координационной теории. В XVIII веке среди полученных соединений стали появляться необычные соли, не подчиняющиеся установленным валентным соотношениям: «прусская голубая соль»  $\text{KCN}\cdot\text{Fe}(\text{CN})_2\cdot\text{Fe}(\text{CN})_3$ , необычный хлорид кобальта, содержащий присоединенный аммиак  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{NH}_3$ , и многие другие. Число таких соединений постоянно росло, расширялся круг элементов, способных их образовывать, но попытки объяснить природу этих соединений не выдерживали испытания временем. От известных кристаллогидратов типа

---

\* Возможно и образование  $\text{SO}_2$ .

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и двойных солей ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) они отличались тем, что при растворении не отщепляли нейтральные молекулы, и не все входящие в состав частицы можно было обнаружить качественными реакциями. Например, соединение  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  не давало осадка с нитратом серебра, а из раствора  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  тот же нитрат серебра осаждал только 2/3 от имеющегося в растворе хлора. Эти соединения, остававшиеся в растворе в виде каких-то сложных, но довольно устойчивых частиц, стали называть комплексами. После того как шведский ученый Сванте Аррениус в 1887 г. сформулировал окончательные положения своей теории электролитической диссоциации, стало ясно, что комплексы в растворе не диссоциируют полностью на все составляющие их ионы. Основная заслуга в создании современных представлений о строении комплексных соединений принадлежит швейцарскому химику Альфреду Вернеру, сформулировавшему в 1893 г. (ему в это время было 26 лет!) основные положения координационной теории. Отметим также, что это событие произошло всего через 6 лет после публикации Сванте Аррениуса, которая придала мощный импульс химикам того времени на пути к пониманию природы комплексных соединений.

При создании координационной теории Вернер руководствовался следующими фактами:

- число нейтральных молекул, присоединяющихся к молекулам соли металла, чаще всего равно 6 или 4;
- если состав двойных солей записать в виде брутто- (валовой) формулы, то число кислотных остатков также равно 6 или 4;
- имеются многочисленные примеры комплексов, сумма нейтральных молекул и кислотных остатков в которых равна 6 или 4.

Из приведенных примеров видно, что числа 6 и 4 характерны для солей различных металлов и в различных степенях окисления. На основании этого Вернер пришел к заключению, что в комплексном соединении имеется **центральный атом (ЦА)** или, как его еще называют, **комплексобразователь** – ион металла, вокруг которого **координируются** (дословно «совместно упорядочиваются») нейтральные молекулы или кислотные остатки. Эти группы называют **лигандами** (от лат. *ligand* – связанный). Число ближайших к комплексобразователю атомов, непосредственно связанных с ним, называется **координационным числом (КЧ)**<sup>\*</sup>. К классическим (Вернеровским) **комплексным соединениям** относят соединения, в которых координационное число центрального атома превышает его формальную степень окисления. Современные определения термина «координационное (комплексное) соединение» или «комплекс» довольно гибки и достаточно громоздки, причем их содержание развивается и изменяется с развитием всей неорганической химии. Так, к комплексам следует отнести анион  $\text{BF}_4^-$  и катион  $\text{NH}_4^+$ . В первом к центральный атом  $\text{B}^{+3}$  акцептирует за счёт своих вакантных орбиталей лиганды

---

<sup>\*</sup> В более широком смысле КЧ – количество ближайших соседних атомов для выделенного атома в веществе.

$F^-$ , являющиеся донорами неподелённых электронных пар. Особенностью катиона аммония является то, что роль донора электронных пар играет центральный атом  $N^+$ , а четыре лиганда  $H^+$  предоставляют для образования донорно-акцепторной связи свои вакантные  $1s$ -АО.

Лиганды бывают как одноатомные, например,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$ , так и многоатомные,  $NH_3$ ,  $H_2N-CH_2CH_2-NH_2$ ,  $CO$ ,  $NO_2^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $H_2N-CH_2-COOH$  и др.; атомы, посредством которых осуществляется связь между ЦА и лигандами, называются **донорными**. По числу донорных атомов в составе различают **монодентатные и полидентатные** лиганды. Последние, например, содержащий два донорных азота этилендиамин  $H_2N-CH_2CH_2-NH_2$ , способны образовывать несколько связей с одним центральным атомом, образуя цикл (**хелат**), или с несколькими центральными атомами, выступая в качестве **мостика** в полиядерных \* соединениях.

Отметим, что при координации изменяются свойства как лигандов, так и иона металла-комплексобразователя. Часто координированные лиганды и ион металла невозможно обнаружить при помощи химических реакций, характерных для них в свободном (некоординированном) состоянии.

Совокупность иона металла и окружающих его лигандов была названа Вернером **внутренней сферой** комплекса. При написании химической формулы ее обычно заключают в квадратные скобки. Остальные частицы в составе координационного соединения, которые не связаны непосредственно с центральным атомом, называются **внешней сферой** и в формуле соединения выносятся за пределы квадратных скобок. Обмен местами частицы из внешней сферы во внутреннюю не приводит к изменению состава соединения, но существенно изменяет его строение и свойства. Таким образом, для комплексных соединений существуют специфические виды изомерии.

Обычно внешнюю сферу составляют ионы, компенсирующие заряд внутренней сферы, а также молекулы воды или другого растворителя, удерживающиеся в структуре кристаллов за счет водородных связей или других нековалентных взаимодействий. Такую воду называют **кристаллизационной**, в отличие от непосредственно связанной с центральным атомом, которую называют **координированной**.

Такая двойственная природа воды, входящей в состав комплекса, приводит к появлению особого типа изомерии – **гидратной**, которую можно рассмотреть на примере соединений  $[Co(NH_3)_5(NO_3)](NO_3)_2 \cdot H_2O$  и  $[Co(NH_3)_5(H_2O)](NO_3)_3$ . Довольно похожим на гидратную, но самостоятельным типом изомерии комплексов является изомерия **ионизационная**, которая присуща, как правило, комплексам катионного типа. Ионизационные изомеры различаются тем, что анион, входящий в состав внешней сферы одного из комплексов, во втором оказывается уже во внутренней сфере и наоборот. В

---

\* Полиядерные соединения – содержащие несколько связанных между собой центральных атомов.

качестве примера можно привести соединения  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$ .

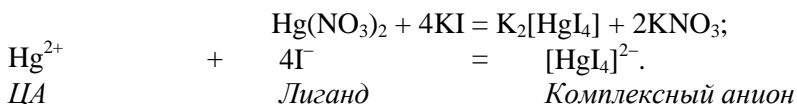
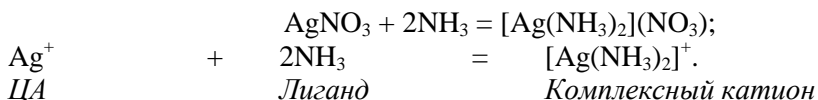
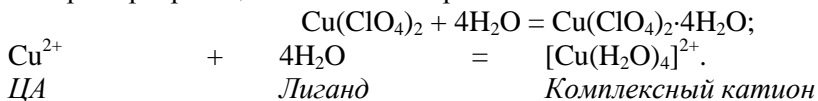
В тех случаях, когда лиганд может координироваться к центральному атому несколькими способами, но является монодентатным, появляется возможность для **связевой** изомерии. Например, нитрит-ион  $\text{NO}_2^-$  может координироваться атомом азота или кислорода, а роданид-ион  $\text{SCN}^-$  – атомом азота или серы. Таким образом, проявление связевой изомерии следует ожидать прежде всего для **амбидентатных** (включающих донорные атомы различных элементов) лигандов.

Еще один тип изомерии комплексных соединений – **геометрическая**, которая является следствием различного расположения лигандов в пространстве вокруг центрального атома. Отметим, что существование всего двух изомеров у комплексных соединений с координационным числом 6 типа  $\text{MA}_4\text{B}_2$  позволило Вернеру из трех вариантов (плоский шестиугольник, тригональная призма и октаэдр) выбрать октаэдрическое строение для таких комплексов. Изомер, в котором лиганды В располагаются на одном ребре октаэдра (рядом, угол В-М-В прямой), называют **цис-изомером** (от лат. *cis* – вместе). Изомер, в котором лиганды В расположены на диагонали (друг напротив друга, угол В-М-В линейный), называют **транс-изомером** (от лат. *trans* – напротив). Помимо октаэдрических, геометрическая изомерия характерна также для квадратных, но не для тетраэдрических комплексов.

Бывают такие соединения, в состав которых входят как комплексные катионы, так и комплексные анионы, в результате чего появляется возможность для проявления **координационной** изомерии, например  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ .

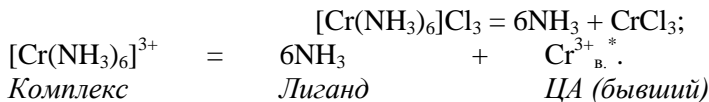
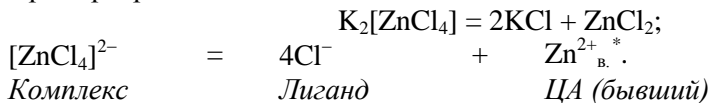
В заключение этого раздела отметим, что практически вся «растворная» химия переходных элементов – это координационная химия, поскольку ионы переходных металлов в водном и других растворах реально существуют в виде комплексов, в которых лигандами являются молекулы растворителя (в случае воды такие комплексы называют аквакомплексами, от греч. *aqua* – вода). Обычно в уравнениях реакций не принято указывать состав аквакомплексов, но по умолчанию  $\text{Cu}^{2+}_{\text{в}}$  – это  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}_{\text{в}}$  – это  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , и т. п.

Примеры реакций комплексообразования:

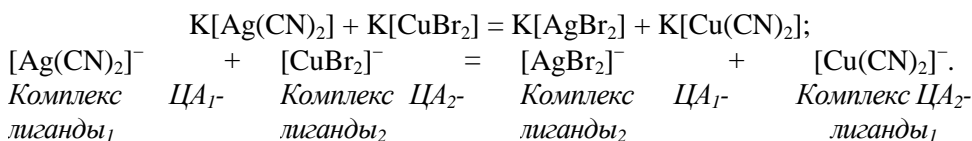
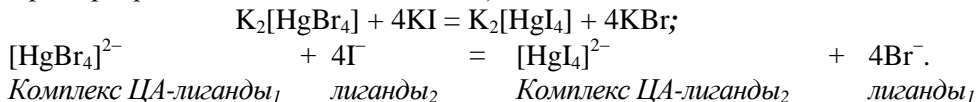




Примеры реакций диссоциации комплексов:



Примеры реакций обмена (замещения) лигандов:



Рассмотренная классификация химических реакций позволяет на её основе перейти к рассмотрению классификации неорганических соединений.

## ГЛАВА 5. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### Классификация неорганических соединений

- Дорогая, ты не подскажешь, где у нас сахар?
- Милый, ну сколько можно повторять: сахар у нас в банке из-под кофе, на которой написано «соль».

*Диалог двух сердец*

Итак, выбрав в качестве классификационного признака способность участвовать в химических превращениях, сопровождающихся переносом определенных частиц (протоны, электроны, электронные пары и, наконец, просто части молекул), можно многие известные неорганические вещества разделить на 10 классов:

Кислоты:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Основания:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$ .

Соли:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Окислители:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Восстановители:  $\text{Zn}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ .

---

\* Реально в водном растворе приведённая реакция является реакцией замещения одних лигандов, ионов  $\text{Cl}^-$  или молекул  $\text{NH}_3$ , на другие, молекулы воды.

Комплексообразователи:  $\text{CuCl}_2$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ),  $\text{PtCl}_4$  ( $\text{Pt}^{4+}$ ).

Лиганды:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Cl}^-$ .

Координационные соединения.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ .

Радикалы:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{ClO}_3$ .

Ассоциаты:  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  и т. д.

Однако для того чтобы пользоваться этой классификацией, необходимо обладать изрядным запасом химических знаний. Очевидно также, что одно и то же химическое соединение (см.  $\text{NH}_3$ ) может вступать в реакции различных типов, поэтому оно оказывается одновременно в нескольких классах, что приводит к размыванию их границ и утрате четкости деления. Этих недостатков лишены схемы, в классификационные признаки которых заложены однозначные качественные или количественные различия. Попробуем составить такую классификацию, в качестве основного признака выбрав число элементов, входящих в состав соединения. Тогда все множество соединений разобьется по крайней мере на три больших класса: простые вещества, двухэлементные (бинарные) и многоэлементные соединения.

Здесь классы строго разграничены, но утрачена общность химических свойств соединений, находящихся в одном классе. Чтобы ее выявить, необходимо последовательно вводить дополнительные классификационные признаки и продолжать систематизацию. Традиционно разделив простые вещества на неметаллы и металлы, выделим среди последних активные (реагирующие с водой), обычные (вытесняющие водород из кислот) и инертные металлы. Признаком в данном случае может служить положение металла в ряду напряжений. Аналогичную классификацию можно провести среди неметаллов, скажем, по их активности по отношению к натрию и железу.

Руководствуясь схожими критериями, бинарные соединения следует разделить на три класса: соединения металлов (интерметаллиды), неметаллов и соединения металл – неметалл, традиционно называемые солями (либо оксидами, если неметалл – кислород). Строго говоря, истинными солями можно считать лишь бинарные соединения металлов в низших степенях окисления, с преимущественно ионным характером связи. Если связь в молекуле такого бинарного соединения в основном ковалентная, что справедливо при высокой степени окисления металла, то по своим физическим и химическим свойствам эти вещества больше похожи на соединения неметаллов.

Самый многочисленный класс в нашей схеме – многоэлементные соединения. Наиболее известные Вам представители этого класса – кислоты, основания и соли, но есть еще координационные (комплексные) соединения, кластеры, соединения включения (клатраты) и другие вещества, подробное рассмотрение которых выходит далеко за рамки нашей достаточно несложной системы классификации.

Продолжая применять все новые и новые признаки, мы приходим к выделению классов соединений с очень близкими химическими свойствами. Однако при этом все более и более возрастает число классов, что в конечном итоге может дискредитировать саму идею классификации.

Результат проведенной нами работы представим в виде классификационной схемы, которая может нам помочь при изучении правил химической номенклатуры, изложенных в следующем разделе.

Рассмотренные примеры классификации неорганических соединений далеко не исчерпывают всех вариантов. Каждый начинающий химик может составить свою собственную схему, классифицировав известные ему химические соединения по наиболее удобным и отчетливым для него признакам. Если Ваша схема получится удачной, она послужит Вам путеводителем в увлекательном мире химии и для Вас не составит проблем отыскать в своей памяти одно устойчивое место (полочку или баночку), в котором находится необходимая Вам соль (сахар или кофе).

### **Номенклатура неорганических соединений**

«Хоть горшком назови, только в печку не ставь».  
«Назвался груздем – полезай в кузов».

*Из поговорок*

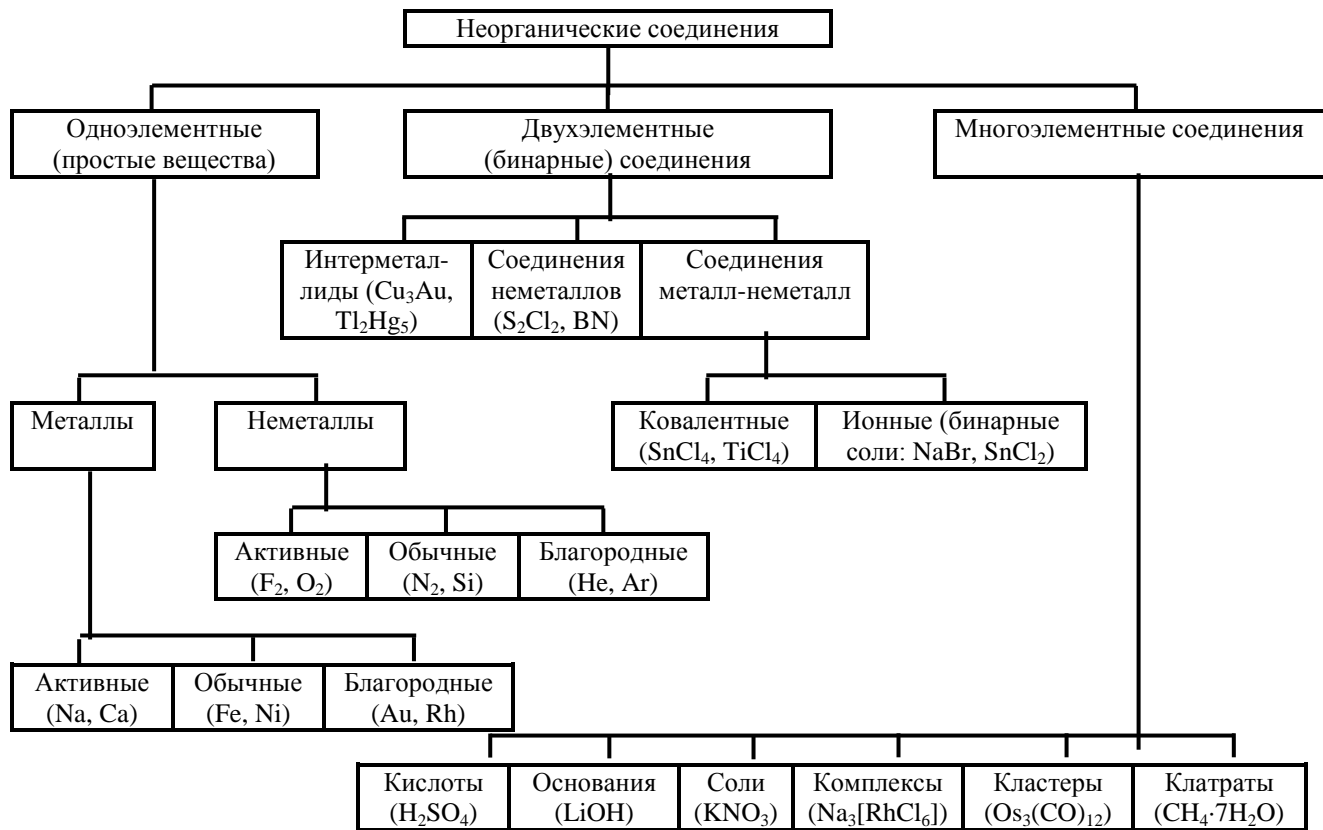
Химия, как и любая наука, имеет свой язык, причем письменная форма химического языка играет более важную роль по сравнению с его устной формой. Основным отличием языка химии от обычных языков является наличие в нем номенклатурных правил, то есть таких правил, руководствуясь которыми можно давать названия элементам, соединениям, методам, аппаратам и теоретическим концепциям. Для химика наиболее важны правила названия огромного числа известных химических соединений.

Целью современной систематической химической номенклатуры является однозначное описание состава и, по мере возможности, строения соединений. Необходимость создания такой номенклатуры определяется растущим объемом химической информации, сложностью ее обработки, хранения и использования с помощью электронной вычислительной техники. Образно говоря, химик в своей деятельности не может руководствоваться первой из приведенных в эпиграфе пословиц. Две объективные причины препятствуют созданию единой систематизированной химической номенклатуры - наличие языковых барьеров (одно и то же вещество может по-разному называться на национальных языках) и сложившиеся традиции в крупных сообществах химиков, работающих в разных странах.

Работа номенклатурной комиссии ИЮПАК<sup>\*</sup> (Международный союз теоретической и прикладной химии) и аналогичных комиссий национальных комитетов химиков направлена на преодоление последствий действия указанных выше причин и выливается в создание принципов и правил для составления названий. В соответствии с этими правилами названия соединений можно разделить на три категории.

---

<sup>\*</sup> IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry.



1. Рекомендованные названия химических соединений, построенные в соответствии с принципами *систематической химической номенклатуры*.

2. *Альтернативные (традиционные)* названия соединений, построенные с нарушением принятых новых принципов номенклатуры, но имеющие широкое распространение.

3. *Неноменклатурные (тривиальные или специальные)* названия, которые подлежат изъятию из языка.

Правила систематической номенклатуры легко осваиваются, она наиболее формализована, не допускает двоякого толкования и особенно важна для описания сложных молекул. Что касается традиционной номенклатуры, то для перехода от ее названий к формулам веществ требуется практический опыт и значительно большее запоминание, однако эти названия зачастую существенно короче систематических и более удобны в обращении. Несмотря на то, что комиссия ИЮПАК признает не все названия, построенные по правилам традиционной номенклатуры, она по-прежнему широко распространена. Для свободного чтения химической литературы, особенно написанной несколько десятилетий назад, необходимо твердое знание ее основных положений, изложенных нами в следующих разделах.

### Названия и символы элементов

Символы химических элементов согласно правилам ИЮПАК приведены в периодической таблице. Впервые эта символика (одна-две буквы латинского названия) была предложена Берцелиусом. Названия химических элементов в большинстве случаев имеют латинские корни. В случае если элемент известен в течение нескольких столетий, в ряде языков он имеет свое собственное, тривиальное название (золото, железо, медь, сера, азот и т. д.).

Все новые элементы должны иметь двухбуквенные символы и, если они относятся к металлам, их названия должны оканчиваться на **-ий**, например Db (Дубний). Все изотопы элемента имеют одно название, кроме изотопов водорода, которые имеют собственные названия и символику ( $^1\text{H}$  – протий,  $^2\text{H} \equiv \text{D}$  – дейтерий,  $^3\text{H} \equiv \text{T}$  – тритий). Надстрочный индекс слева от символа элемента показывает массовое число изотопа, надстрочный индекс справа, обязательно сопровождающийся знаком (+ или –) после цифры, применяется для ионов и показывает их заряд. Число атомов данного элемента в частице (молекуле, ионе) указывают подстрочным индексом справа от символа, атомный номер – подстрочным индексом слева.

Разрешено использовать следующие групповые названия:

– для элементов главных подгрупп: щелочные металлы (IA подгруппа PC), щелочноземельные металлы (IIA, кроме Be и Mg), халькогены (VI A), галогены (VII A), благородные газы (VIII A); не рекомендовано использовать название пниктогены (V A) и его производное – пниктиды;

– для элементов побочных подгрупп: лантаноиды (La – Lu), актиноиды (Ac – Lr), названия лантаниды и актиниды использовать не рекомендовано; редкоземельные металлы (III B, кроме актиноидов); семейство железа (Fe, Co,

Ni); семейство платины (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt); переходные элементы (*d*- и *f*-элементы, то есть все элементы побочных подгрупп).

### Названия простых веществ

Простые вещества называют, как правило, так же, как и соответствующие элементы. Свои собственные названия имеют только аллотропные модификации углерода (алмаз, графит, карбин, фуллерены) и вторая модификация кислорода (озон). При названиях аллотропных модификаций остальных элементов обычно указывают ее буквенное обозначение ( $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe и последующие буквы греческого алфавита), тип кристаллической решетки (сера моноклинная или ромбическая и т. п.) или краткую физическую характеристику (белый, красный, черный фосфор; кристаллическая и пластическая сера; серое и белое олово и т. д.). Подобным образом строятся и названия полиморфных модификаций бинарных и сложных веществ.

### Бинарные соединения

В формулах двухэлементных соединений, состоящих из металла и неметалла, символ металла записывают на первом месте, то есть слева, а символ неметалла – справа. В соединениях из двух металлов или неметаллов первым записывают символ того элемента, который стоит в периоде развернутой Периодической системы левее, а в группе – ниже. Исключение составляют благородные газы, помещаемые как бы в нулевую группу и начинающие этот условный ряд, и водород, который в этом ряду неметаллов традиционно помещают между элементами V и VI групп. Кислород записывают на первом месте только в соединениях со фтором. Примеры:  $\text{MnI}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{FeNi}_3$ ,  $\text{XeO}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{OF}_2$ .

Названия бинарных соединений составляют из двух слов. В русском языке первым словом обозначают более электроотрицательный элемент (реальный или условный анион), составляя его из латинского корня названия элемента с окончанием **-ид**, вторым словом является русское название менее электроотрицательного элемента (реального или условного катиона) в родительном падеже:

|                         |                     |                         |                  |
|-------------------------|---------------------|-------------------------|------------------|
| $\text{NaCl}$           | – хлорид натрия;    | $\text{B}_2\text{O}_3$  | – оксид бора;    |
| $\text{Al}_2\text{S}_3$ | – сульфид алюминия; | $\text{Mg}_3\text{N}_2$ | – нитрид магния. |

В случае если менее электроотрицательный элемент имеет несколько положительных степеней окисления, в названии следует указать либо его степень окисления, либо число атомов аниона, используя числовые приставки:

|                         |                         |                        |                     |
|-------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------|
| $\text{FeCl}_3$         | – хлорид железа(III);   | $\text{FeCl}_2$        | – дихлорид железа;  |
| $\text{SF}_6$           | – гексафторид серы;     | $\text{SF}_4$          | – фторид серы(IV);  |
| $\text{PbO}_2$          | – диоксид свинца;       | $\text{PbO}$           | – оксид свинца(II); |
| $\text{Pb}_3\text{O}_4$ | – оксид свинца(II, IV); | $\text{N}_2\text{O}_4$ | – тетраоксид азота. |

В последнем примере однозначность написания формулы по названию обусловлена отсутствием у азота степени окисления (VIII).

Если соединение содержит катионы нескольких металлов или анионы нескольких неметаллов, то при написании формулы придерживаются того же порядка, как и в случае соответствующих бинарных соединений, а называют вещество справа налево, используя дефис:

$\text{SnBrCl}_3$  – трихлорид-бромид олова;  
 $\text{KNaCl}_2$  – хлорид натрия-калия;  
 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$  – оксид-хлорид меди(II);  
 $\text{CaTiO}_3$  – оксид титана(IV)-кальция;

Кислород, азот, углерод и сера могут образовывать анионы не только в обычных для них отрицательных степенях окисления. Эти анионы имеют собственные названия:

$\text{O}_2^{2-}$  – пероксид;  $\text{O}_2^-$  – надпероксид;  $\text{O}_3^-$  – озонид;  $\text{N}_3^-$  – азид;  
 $\text{C}_2^{2-}$  – ацетиленид;  $\text{S}_2^{2-}$  – дисульфид;  $\text{S}_n^{2-}$  – полисульфид.

Названия некоторых стабильных анионов, состоящих из атомов более чем одного элемента, традиционно также имеют окончания **-ид**:

$\text{OH}^-$  – гидроксид;  $\text{CN}^-$  – цианид;  $\text{CN}_2^{2-}$  – цианамид;  
 $\text{NH}_2^-$  – амид;  $\text{NH}^{2-}$  – имид;  $\text{SCN}^-$  – роданид.

Анион  $\text{OH}^-$  называть гидроксильным ионом не рекомендуется. Название гидроксил оставляют за нейтральной или положительно заряженной группой  $\text{OH}$  вне зависимости от того, свободна она или является заместителем.

Традиционная номенклатура бинарных соединений водорода с металлами подчиняется приведенным правилам и такие соединения называются гидридами, только если при стандартных условиях являются твердыми веществами:

$\text{CaH}_2$  – гидрид кальция;  $\text{UH}_3$  – гидрид урана.

Несколько водородных соединений имеют свои собственные, прочно укоренившиеся названия, которые оставлены за ними во всех вариантах современных номенклатур:

$\text{H}_2\text{O}$  – вода;  $\text{NH}_3$  – аммиак;  
 $\text{H}_2\text{O}_2$  – пероксид водорода;  $\text{N}_2\text{H}_4$  – гидразин.

Газообразные соединения водорода, водные растворы которых проявляют кислотные свойства, называют, присоединяя к корню названия второго элемента слово водород, используя суффикс **-о-**:

$\text{HI}$  – иодоводород;  $\text{H}_2\text{S}$  – сероводород;  
 $\text{HN}_3$  – азидоводород;  $\text{HCN}$  – циановодород.

Сами водные растворы этих газов называют соответствующими **кислотами**:

$\text{HCl}_{\text{водн.}}$  – хлороводородная кислота;  
 $\text{H}_2\text{Te}_{\text{водн.}}$  – теллуроводородная кислота.

Названия летучих водородных соединений элементов VA группы (кроме азота) образуются от латинского корня названия элемента с окончанием **-ин**; для остальных элементов и в случае, если в состав молекулы входит более одного атома элемента V и VI групп, рекомендуется использовать окончание **-ан**:

$\text{PH}_3$  – фосфин;  $\text{BiH}_3$  – висмутин;  
 $\text{SiH}_4$  – силан;  $\text{PbH}_4$  – плюмбан;  
 $\text{Si}_2\text{H}_6$  – дисилан;  $\text{B}_2\text{H}_6$  – диборан;

$P_2H_4$  — дифосфан;  $H_2S_3$  — трисульфид.

Многочисленные соединения водорода с углеродом называют по правилам номенклатуры органических веществ.

Двухэлементные катионы, образованные присоединением протона к бинарному водородному соединению, получают окончание **-оний (-ий)**:

|            |                   |            |                   |
|------------|-------------------|------------|-------------------|
| $NH_4^+$   | — аммоний;        | $H_3O^+$   | — оксоний;        |
| $PH_4^+$   | — фосфоний;       | $AsH_4^+$  | — арсоний;        |
| $N_2H_5^+$ | — гидразиний(1+); | $N_2H_6^+$ | — гидразиний(2+). |

Если в состав условного катиона входит кислород, то он имеет специальное название, оканчивающееся на **-ил**, такое же, как и название аналогичного незаряженного радикала:

|             |                       |              |             |
|-------------|-----------------------|--------------|-------------|
| $NO^+$      | — нитрозил;           | $CO^{2+}$    | — карбонил; |
| $NO_2^+$    | — нитроил (нитронил); | $PO^{3+}$    | — фосфорил; |
| $SO^{2+}$   | — тионил;             | $CrO_2^{2+}$ | — хромил;   |
| $SO_2^{2+}$ | — сульфурил;          | $UO_2^{2+}$  | — уранил.   |

В результате названия некоторых многоэлементных соединений образуются по правилам номенклатуры бинарных веществ:

|           |                     |           |                    |
|-----------|---------------------|-----------|--------------------|
| $NOCl$    | — хлорид нитрозила; | $PH_4Br$  | — бромид фосфония; |
| $SOCl_2$  | — хлорид тионила;   | $NH_4CN$  | — цианид аммония;  |
| $UO_2F_2$ | — фторид уранила;   | $NH_4SCN$ | — роданид аммония. |

В интерметаллических соединениях значения электротрицательностей элементов обычно близки и поэтому разделение формулы на две составляющие было бы неоправданно искусственным. Ввиду этого названия таких соединений образуют из одного слова, в котором названия элементов с соответствующими числовыми приставками разделены дефисом:

|            |                             |
|------------|-----------------------------|
| $Mg_2Sn$   | — олово-димагний;           |
| $NaZn_4$   | — тетрацинк-натрий;         |
| $Rb_7Hg_8$ | — октартуть-гептарубидий;   |
| $MnCu_2Al$ | — алюминий-димедь-марганец. |

### Кислородсодержащие кислоты

Названия этого класса соединений строятся из группового слова «кислота» и прилагательного, которое составляется из русского корня названия элемента, окончания **-ая-** и суффиксов, указывающих, насколько степень окисления кислотообразующего элемента отличается от максимальной.

Для высшей или единственной степени окисления применяют суффиксы **-н-, -ов-, -ев-** :

|            |                           |            |                          |
|------------|---------------------------|------------|--------------------------|
| $H_3BO_3$  | — борная кислота;         | $H_2CO_3$  | — угольная кислота;      |
| $H_2SiO_3$ | — метакремниевая кислота; | $H_2CrO_4$ | — хромовая кислота;      |
| $HNO_3$    | — азотная кислота;        | $HPO_3$    | — метафосфорная кислота; |
| $HReO_4$   | — ренийевая кислота;      | $H_3PO_4$  | — ортофосфорная кислота. |

Приставки **орто-** и **мета-** применяют, чтобы различать названия кислот, молекулы которых отличаются только «содержанием воды».

Если возможны две степени окисления, то для низшей используют суффиксы **-ист-, -овист-**:



$\text{H}_2\text{SeO}_3$  – селенистая кислота;  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  – теллуристая кислота;

$\text{HAsO}_2$  – метамышьяковистая кислота;

$\text{H}_3\text{AsO}_3$  – ортомышьяковистая кислота.

В случае трех возможных степеней окисления кислотообразующего элемента, помимо упомянутых суффиксов, для самой низкой (обычно +1) применяется составной суффикс **-новатист-**:

$\text{H}_3\text{PO}_2$  – фосфорноватистая кислота;

$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  – азотноватистая кислота.

В названиях кислот с четырьмя различными степенями окисления последовательно используют суффиксы **-н-**, **-новат-**, **-ист-** и **-новатист-**:

$\text{HClO}_4$  – хлорная кислота;  $\text{HClO}_3$  – хлорноватая кислота;

$\text{HClO}_2$  – хлористая кислота;  $\text{HClO}$  – хлорноватистая кислота.

Для того чтобы различить кислоты, содержащие разное количество атомов кислотообразующего элемента в одной степени окисления, применяют числовые приставки:

$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – дихромовая кислота;  $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$  – трихромовая кислота;

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$  – дисернистая кислота;  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  – тетраборная кислота.

Оксокислоты, в которых атомы кислорода замещены на атомы серы (частично или полностью) или на пероксогруппы ( $-\text{O}-\text{O}-$ ), получают к своему названию приставку соответственно **тио-** или **пероксо-** (по необходимости, с числовой приставкой):

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$ ) – тиосерная кислота;

$\text{H}_2\text{CS}_3$  – тритиоугольная кислота;

$\text{HNO}_4$  ( $\text{HNO}_2(\text{O}_2)$ ) – пероксоазотная кислота;

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$ ) – пероксодисерная кислота.

### Средние соли кислородсодержащих кислот

Названия средних солей состоят из традиционных названий катионов и анионов. Если элемент в образуемых им оксоанионах проявляет одну степень окисления, то название аниона оканчивается на **-ат**:

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  – карбонат аммония;  $\text{K}_4\text{SiO}_4$  – ортосиликат калия;

$\text{NaBiO}_3$  – висмутат натрия;  $\text{LiBO}_2$  – метаборат лития.

В случае двух степеней окисления ещё используют окончание **-ит**:

$\text{BaSeO}_4$  – селенат бария;  $\text{FeAsO}_4$  – ортоарсенат железа(III);

$\text{BaSeO}_3$  – селенит бария;  $\text{Fe}(\text{AsO}_2)_2$  – метаарсенит железа(II).

Если степеней окисления элемента в анионах может быть более двух, то для самой низкой (обычно +1) применяют приставку **гипо-** с окончанием **-ит**:

$\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$  – гипонитрит натрия;  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  – гипофосфит кальция.

Последнее вещество является средней солью, поскольку в этом анионе два атома водорода присоединены непосредственно к атому фосфора и не проявляют кислых свойств.

Названия анионов, образованных элементом в степени окисления +7, имеют приставку **пер-** и окончание **-ат**:

$(\text{H}_3\text{O})\text{ClO}_4$  – перхлорат оксония;

$\text{KMnO}_4$  – перманганат калия;

$\text{Ag}_5\text{IO}_6$  – ортопериодат серебра;  
 $\text{Sr}(\text{IO}_4)_2$  – метапериодат стронция.

Соли поли-, тию- и пероксокислот называются по тем же правилам, сохраняя соответствующую приставку от названия кислоты:

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  – дифосфат магния;  
 $\text{Cs}_3\text{PO}_2(\text{O}_2)_2$  – дипероксофосфат цезия;  
 $\text{K}_2\text{SO}_3(\text{O}_2)$  – пероксосульфат калия;  
 $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_2$  – тиосульфит рубидия.

### Кислые и основные соли

Если в состав соли входят атомы водорода, которые при реакциях с основаниями проявляют кислотные свойства и могут быть замещены на катионы металлов, то такие соли называются кислыми. Названия таких солей образуют, добавляя к названию аниона соответствующей средней соли приставку **гидро-**, по необходимости добавляя числовую приставку:

$\text{CoHSO}_4$  – гидросульфат кобальта(II);  
 $\text{Ba}(\text{HS})_2$  – гидросульфид бария;  
 $\text{Ba}(\text{HO}_2)_2$  – гидропероксид бария;  
 $\text{CrH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  – дигидродифосфат хрома(II);  
 $\text{Cr}(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7)_3$  – тригидродифосфат хрома(III);  
 $\text{CrHP}_2\text{O}_7$  – гидродифосфат хрома(III).

В случаях когда соль помимо кислотного остатка содержит гидроксид-ионы, такие соли называются основными. Их названия получают к названию аниона приставку **гидроксо-**, также с числовой приставкой по необходимости:

$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  – гидроксокарбонат меди;  
 $\text{FeOHNO}_3$  – гидроксонитрат железа(II);  
 $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$  – дигидроксохлорид алюминия.

Основные соли можно рассматривать как соли и гидроксиды одновременно, тогда это необходимо отражать и в формуле, и в названии; такие названия строятся с применением числовых приставок. Если в названии аниона уже есть приставка или необходимо избежать двусмысленности, применяют умножающие числовые приставки (**бис-**, **трис-**, **тетраксис-**, **пентаксис-** и т.д.):

$\text{Cu}_3\text{CO}_3(\text{OH})_2$  – дигидроксид-карбонат тримеди;  
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  – гидроксид-трис-(фосфат) пентакальция;  
 $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  – гексагидроксид-бис-(сульфат) триалюминия-калия.

### Кристаллогидраты

Названия кристаллогидратов состоят из слова **гидрат** с приставкой, отвечающей числу молекул воды, и традиционного названия вещества:

$\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – гидрат бромата свинца(II);  
 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – дигидрат дигидрофосфата марганца(II);  
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – декагидрат тетрабората натрия;  
 $(\text{UO}_2)_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – додекагидрат ортоарсената уранила;  
 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  – 18-гидрат сульфата хрома(III);  
 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – гидрат гидразина;

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – дигидрат хлорида кальция;  
 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – додекагидрат сульфата алюминия-калия;  
 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – гексагидрат сульфата железа(II)-аммония.

Две последние соли относятся к семействам квасцов и шёнитов соответственно. Групповое название **квасцы** применяется к двойным сульфатам состава  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , **шёниты** – к двойным сульфатам состава  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

### Номенклатура координационных (комплексных) соединений

В соответствии с правилами ИЮПАК каждое координационное соединение получает свое собственное **систематическое** название, полностью отражающее его состав. Называть комплексные соединения по любой другой номенклатуре, кроме систематической, не рекомендуется.

### Формулы и названия лигандов

Если в качестве лигандов выступают **одноэлементные анионы** или **анионы, имеющие специальные названия**, то названия таких лигандов состоят из корня названия или полного названия аниона с соединительной гласной – **о-**; в случае **анионов оксокислот** соединительную гласную добавляют к полному названию аниона:

$\text{F}^-$  – фторо;  $\text{Cl}^-$  – хлоро;  $\text{H}^-$  – гидридо;  $\text{N}^{3-}$  – нитридо;  $\text{N}_3^-$  – азидо;  
 $\text{O}^{2-}$  – оксо;  $\text{O}_2^{2-}$  – пероксо;  $\text{O}_2^-$  – надпероксо;  $\text{O}_3^-$  – озono;  
 $\text{S}_2^{2-}$  – дисульфидо(2-);  $\text{OH}^-$  – гидроксо;  $\text{CN}^-$  – циано;  $\text{NH}_2^-$  – амидо;  
 $\text{NH}^{2-}$  – имидо;  $\text{NO}_3^-$  – нитрато;  $\text{CO}_3^{2-}$  – карбонато;  $\text{SO}_3^{2-}$  – сульфито;  
 $\text{HSO}_4^{2-}$  – гидросульфато;  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  – тиосульфато;  $\text{IO}_6^{5-}$  – ортопериодато.

По традиции **сульфид-** и **гидросульфид-**ионы именуют так:

$\text{S}^{2-}$  – тию;  $\text{HS}^-$  – меркапто.

**Анионы углеводородов** называют как радикалы, не употребляя соединительной гласной:

$\text{CH}_3^-$  – метил;  $\text{C}_6\text{H}_5^-$  – фенил;  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  – циклопентадиенил.

Для обозначения в качестве лигандов **нейтральных групп атомов** (молекул) используют их названия без изменений:

$\text{N}_2$  – диазот;  $\text{CS}_2$  – сероуглерод;  $\text{C}_2\text{H}_4$  – этилен;  $\text{N}_2\text{H}_4$  – гидразин.

Для **некоторых нейтральных лигандов** по традиции применяют **специальные** названия:

$\text{H}_2\text{O}$  – аква;  $\text{NH}_3$  – аммин;  $\text{CO}$  – карбонил;

$\text{CS}$  – тиокарбонил;  $\text{NO}$  – нитрозил;

**Положительно заряженные лиганды**, представляющие собой многоэлементные катионы, сохраняют названия этих катионов с добавлением окончания **-ий**, если в исходном названии его не было:  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  – гидразиний;  $\text{NO}^+$  – нитрозилий;  $\text{NO}_2^+$  – нитроилий.

Традиционное название лиганда  $\text{H}^+$  – гидро.

Многоэлементные лиганды могут быть координированы к комплексообразователю различными своими атомами или несколькими атомами (**полидентатные лиганды**). При наличии информации о координации такого лиганда

ее можно отразить в названии, указав в конце химический символ координируемого атома или атомов (через дефис):

$\text{CN}^-$  – циано-N или циано-C;  $\text{ClO}_3^-$  – хлорато-O или хлорато-O,O.

По традиции **нитрит-ион**, координированный атомом кислорода, называют нитрито, атомом азота – нитро.

### Формулы комплексных соединений

При написании формулы комплексного соединения в основном руководствуются теми же правилами, что и при составлении формул бинарных и других соединений, описанных выше, за исключением записи собственно комплексной частицы. Эту частицу обязательно заключают в квадратные скобки, соблюдая следующий порядок: вначале записывают центральный атом, затем положительно заряженные лиганды, нейтральные и потом отрицательно заряженные. Если в состав комплекса входит несколько одинаковых лигандов, то их количество указывают числовым индексом, заключая формулы многоатомных лигандов в круглые или фигурные скобки. Скобки применяют и в случае одноатомных лигандов, если возможны разночтения, а также для отделения лигандов друг от друга во избежание двусмысленности.

Лиганды, одинаковые по типу заряда, но разные по химическому составу, записывают в соответствии с практическим рядом неметаллов (см. Бинарные соединения), а именно по порядку расположения в этом ряду их первых (слева) элементов независимо от сложности лигандов. Если первые элементы совпадают, то сравнивают вторые и т. д. Среди лигандов, образованных атомами одних и тех же элементов, первым будет записан имеющий меньшее число атомов первого элемента и т. д.

### Названия комплексных соединений

Название комплексного соединения составляют, читая его формулу справа налево, строго соблюдая указанный порядок расположения лигандов.

Систематическое название **соединения без внешней сферы** состоит из одного слова, включающего названия лигандов с числовыми приставками и русское название химического элемента - комплексообразователя в **именительном падеже**:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  – трихлоротриамминкобальт;

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_2)_2]$  – динитротетрааквакобальт<sup>\*</sup>

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$  – динитритотетраамминкобальт<sup>\*\*</sup>;

$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$  – дибензолхром;

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  – тетракарбонилникель;

$[\text{Pt}\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2\text{Cl}_2]$  – дихлоробис(триэтилфосфин)платина.

Название соединения, содержащего **комплексный катион**, формируется из названия внешнесферного аниона в именительном падеже и названия комплексного катиона. Последний называют так же, как и комплекс без внешней

---

<sup>\*</sup> Координация лиганда  $\text{NO}_2^-$  через атом N.

<sup>\*\*</sup> Координация лиганда  $\text{NO}_2^-$  через атом O.

сферы, изменяя падеж названия комплексообразователя на **родительный** и указывая его степень окисления. Названия катиона и аниона пишутся отдельно:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  – гидроксид диамминсеребра(I);

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – гидрат сульфата тетрааквамеди(II);

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$  – перхлорат тетраамминмеди(II);

$[\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]\text{Br}_2$  – бромид дихлородигидразинийплатины(II);

$[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  – хлорид пентааммин(диазот)рутения(II);

$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4(\text{HSO}_3)]\text{Cl}$  – хлорид гидросульфитотетраамминарутения(II);

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_4$  – хлорид дихлоротетраамминплатины(IV)-тетраамминплатины(II);

$[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$  – сульфат гексааквагаллия-гексааква-цезия.

Название соединения с **комплексным анионом** также строится из названия аниона в именительном падеже и катиона в родительном. В названии комплексного аниона используют латинский корень названия комплексообразователя, дополняя его окончанием **-ат** и указывая его степень окисления:

$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  – гексахлороплатинат(IV) аммония;

$\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  – бис(тиосульфато)аргентат(I) натрия;

$\text{Li}[\text{AlH}_4]$  – тетрагидридоалюминат(III) лития;

$\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  – тетрафенилборат(III) калия;

$\text{K}_2[\text{FeNO}(\text{CN})_5]$  – пентацианонитрозилийферрат(III) калия;

$\text{K}_7[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2]$  – бис(ортопериодато)купрат(III) калия;

$\text{H}_2[\text{Mn}(\text{IO}_3)_6]$  – гексаиодатоманганат(IV) водорода;

$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{NO}_3)_4]$  – тетранитратомеркурат(II) калия;

$\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]$  – гексаазидостаннат(IV) натрия;

$\text{K}_2[\text{Re}(\text{CN})_4\text{N}]$  – нитридотетрацианоренат(V) калия;

$\text{Rb}_4[\text{Sb}^{\text{III}}\text{Cl}_6][\text{Sb}^{\text{V}}\text{Cl}_6]$  – гексахлоростибат(V)-гексахлоростибат(III) рубидия.

Названия соединений, содержащих **комплексный катион** и **комплексный анион**, составляются по тем же правилам:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$  – гексахлороплатинат(IV) тетраамминплатины(II);

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_3$  – тетранитродиаамминкобальтат(III) гексаамминкобальта(III).

Для разнолигандных комплексных соединений часто оказывается возможным существование нескольких **геометрических изомеров**. Сведения о точном строении таких комплексов передают специальными приставками к названию (например, **цис-** или **транс-**). В более сложных случаях отмечают каждую из возможных позиций вокруг центрального атома **латинской буквой** или **цифрой** и в названии указывают положение каждого сорта лигандов:

цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  – цис-дихлородиамминплатина;

$[\text{Pt}(\text{b-NH}_3)(\text{d-N}_2\text{H}_4)(\text{c-NH}_2\text{OH})(\text{a-NO}_2)]\text{Cl}$  –

хлорид (а-нитро)(с-гидроксиламин)(d-гидразин)(b-аммин)платины(II).

Систематическая номенклатура координационных соединений в неорганической химии наиболее формализована и последовательна, она позволяет во многих случаях однозначно указывать и состав и строение соединений. Поэтому комиссия ИЮПАК **не запрещает** использовать ее для построения

названий соединений, которые не являются по своей природе комплексными, но формально могут быть представлены как комплексные. Вот так, например, будут выглядеть названия некоторых известных кислот и солей по **систематической номенклатуре**:

$\text{H}_2\text{SO}_4$  – тетраоксосульфат(VI) водорода;

$\text{NaReO}_4$  – тетраоксоренат(VII) натрия;

$(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  – гептаоксодифосфат(V) аммония;

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  – пероксогексаоксодисульфат(VI) калия;

$\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – тиотриоксосульфат(VI) цезия.

Рекомендовано использовать систематические названия для **новых соединений**, не имеющих устоявшихся названий. Замена же всех известных традиционных названий на систематические в настоящее время нежелательна, в первую очередь из-за их громоздкости. Было бы также крайне несправедливо разом отказаться от изящной краткой и емкой традиционной номенклатуры, складывавшейся столетиями и имеющей немалые заслуги перед химическим сообществом.

### Основные принципы русской номенклатуры Бинарные соединения

Как и в других номенклатурах, названия бинарных соединений составляют из двух слов. В русском языке первым словом обозначают более электроотрицательный элемент (реальный или условный анион), составляя его из русского корня названия элемента с добавлением суффикса **–ист** и окончанием **–ый (–ая, –ое)**, вторым словом является русское название менее электроотрицательного элемента (реального или условного катиона) в родительном падеже:

$\text{AgCl}$  – хлористое серебро;

$\text{Al}_2\text{S}_3$  – сернистый алюминий;

$\text{H}_2\text{Te}$  – теллуристый водород;

$\text{NaH}$  – водородистый натрий

$\text{Mg}_3\text{N}_2$  – азотистый магний.

В случае если менее электроотрицательный элемент имеет несколько положительных степеней окисления, для меньшей из них в названии аниона используется суффикс **–ист**, для следующей по возрастанию – суффикс **–н**. Иногда для указания количества присоединенных атомов аниона используют русские числовые приставки, что становится правилом, если существует более двух бинарных соединений одинакового качественного состава:

$\text{FeCl}_2$  – хлористое железо;

$\text{FeCl}_3$  – хлорное железо;

$\text{CuCl}$  – хлористая медь;

$\text{CuCl}_2$  – хлорная (двуххлористая) медь;

$\text{S}_2\text{F}_2$  – однофтористая сера;

$\text{SF}_2$  – двухфтористая сера;

$\text{SF}_4$  – четырехфтористая сера;  
 $\text{SF}_6$  – шестифтористая сера;

Исключением из общего правила являются несколько бинарных водородсодержащих соединений, которые имеют свои собственные, прочно укоренившиеся названия и называются так же, как и по традиционной номенклатуре:

$\text{H}_2\text{O}$  – вода;  
 $\text{NH}_3$  – аммиак;  
 $\text{N}_2\text{H}_4$  – гидразин.

По совершенно иным правилам в русской номенклатуре называют бинарные соединения с кислородом. Анион  $\text{O}^{2-}$  получает название **окись**, анион  $\text{O}_2^{2-}$  - **перекись**, анион  $\text{O}_2^-$  - **суперокись (надперекись)**, и только анион  $\text{O}_3^-$ , по сути являясь соединением с озоном, а не просто с кислородом, называется **озонистый**:

$\text{MgO}$  – окись магния;  
 $\text{BaO}_2$  – перекись бария;  
 $\text{KO}_2$  – суперокись калия;  
 $\text{NaO}_3$  – озонистый натрий.

В случае если менее электроотрицательный элемент имеет несколько положительных степеней окисления, для меньшей из них в названии соединения с кислородом используется слово **закись**, для следующей – **окись**, затем используют числовые приставки:

$\text{FeO}$  – закись железа;  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – окись железа;  
 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – закись-окись железа;  
 $\text{CrO}$  – закись хрома;  
 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – окись хрома;  
 $\text{CrO}_3$  – трехокись хрома;  
 $\text{N}_2\text{O}$  – закись азота;  
 $\text{NO}$  – окись азота;  
 $\text{N}_2\text{O}_3$  – трехокись азота;  
 $\text{NO}_2$  – двуокись азота;  
 $\text{N}_2\text{O}_4$  – четырехокись азота;  
 $\text{N}_2\text{O}_5$  – пятиокись азота.

Несмотря на то что названия анионов в трехокисях хрома и азота звучат одинаково, подразумевается, что всякий химик знает, что не бывает азота в степени окисления (+6). Поэтому в состав одной молекулы трехокиси (а также четырехокиси и пятиокиси) азота входят два атома азота.

Окиси, при взаимодействии которых с водой образуются кислородсодержащие кислоты, в русской номенклатуре еще называют соответствующими **ангидридами**, заменив лишь окончание в названии образуемой этим оксидом кислоты:

|           |   |  |
|-----------|---|--|
| $P_2O_3$  | – | фосфористый ангидрид (ангидрид фосфористой кислоты); |
| $P_2O_5$  | – | фосфорный ангидрид;                                  |
| $B_2O_3$  | – | борный ангидрид;                                     |
| $CrO_3$   | – | хромовый ангидрид;                                   |
| $SO_3$    | – | серный ангидрид;                                     |
| $CO_2$    | – | угольный ангидрид;                                   |
| $N_2O_3$  | – | азотистый ангидрид;                                  |
| $N_2O_5$  | – | азотный ангидрид;                                    |
| $I_2O_5$  | – | иодноватый ангидрид;                                 |
| $Cl_2O_7$ | – | хлорный ангидрид;                                    |
| $Mn_2O_7$ | – | марганцевый ангидрид.                                |

Названия большинства самих кислородсодержащих кислот в русской номенклатуре совпадают с традиционными, поскольку при составлении русского варианта традиционных названий кислот мы пользовались правилами русской номенклатуры. Надо лишь латинские числовые приставки заменить на русские, а для **пероксокислот** использовать приставку **над-**:

|                                  |   |                        |
|----------------------------------|---|------------------------|
| $H_2Cr_2O_7$                     | – | двуххромовая кислота;  |
| $H_2Cr_3O_{10}$                  | – | треххромовая кислота;  |
| $H_2S_2O_5$                      | – | двусернистая кислота;  |
| $H_2B_4O_7$                      | – | четырехборная кислота; |
| $HNO_4$ ( $HNO_2(O_2)$ )         | – | надазотная кислота;    |
| $H_2S_2O_8$ ( $H_2S_2O_6(O_2)$ ) | – | наддвусерная кислота.  |

Водные растворы бинарных водородсодержащих соединений, являющиеся кислотами, называют почти так же, как и по традиционной номенклатуре, но с добавлением суффикса **-ист** после русского корня названия аниона:

|                |   |                               |
|----------------|---|-------------------------------|
| $HCl$ (водн)   | – | хлористоводородная кислота;   |
| $H_2Te$ (водн) | – | теллуристоводородная кислота; |
| $HN_3$ (водн)  | – | азотистоводородная кислота.   |

Если в состав молекулы бескислородной кислоты входит еще один элемент в положительной степени окисления, то ее название начинается с его корня с добавлением соединительной гласной:

|             |   |                                    |
|-------------|---|------------------------------------|
| $H_2SiF_6$  | – | кремнефтористоводородная кислота;  |
| $HAuCl_4$   | – | золотохлористоводородная кислота;  |
| $H_2PtCl_6$ | – | платинохлористоводородная кислота; |
| $H_2CS_3$   | – | углесернистоводородная кислота;    |



## Средние соли кислородсодержащих кислот

Названия средних солей состоят из русских названий катионов и анионов, причем название чаще всего начинают с катиона. Чтобы правильно назвать соль по русской номенклатуре, следует вспомнить название соответствующей кислоты. Для анионов бескислородных кислот от названия кислоты отбрасывается слово **водородная** и соединительная гласная **о (е)** и добавляется окончание **-ый (-ая, -ое)**:

$\text{Li}_2\text{SiF}_6$  – литий кремнефтористый;  
 $\text{AgAuCl}_4$  – серебро золотохлористое;  
 $\text{CuPtCl}_6$  – медь платинохлористая;  
 $\text{CaCS}_3$  – кальций углесернистый;

Для анионов кислородсодержащих кислот от названия кислоты отбрасывается окончание **-ая**, и через соединительную гласную **о** к остатку присоединяется слово **кислый (-ая, -ое)**:

$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  – барий хлорнокислый;  
 $\text{K}_4\text{SiO}_4$  – калий ортокремниевокислый;  
 $\text{NaBiO}_3$  – натрий висмутовокислый;  
 $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  – барий хлорноватокислый;  
 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  – аммоний углекислый (угольнокислый);  
 $\text{CaSeO}_3$  – кальций селенистокислый;  
 $\text{LiBO}_2$  – литий метаборнокислый;  
 $\text{NaClO}_2$  – натрий хлористокислый;  
 $\text{CsClO}$  – цезий хлорноватистокислый.

Если имеется неоднозначность трактовки заряда катиона, т.е. существует два катиона одного металла с разными зарядами, обращаются к названию исходного оксида, содержащего этот катион (закись либо окись) и к названию соли добавляется соответствующее слово:

$\text{FeAsO}_4$  – железо ортомышьяковокислое окисное;  
 $\text{Fe}(\text{AsO}_2)_2$  – железо метамышьяковистокислое закисное;  
 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  – ртуть азотнокислая закисная;  
 $\text{HgSO}_4$  – ртуть сернокислая окисная.

Соли поли- и пероксокислот называются по тем же правилам, сохраняя соответствующую приставку от названия кислоты:

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  – магний двуфосфорнокислый;  
 $\text{K}_2\text{SO}_3(\text{O}_2)$  – калий надсернокислый;  
 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$  – калий наддвусернокислый;  
 $\text{Cs}_3\text{PO}_2(\text{O}_2)_2$  – цезий двунадфосфорнокислый.

## Кислые и основные соли

Названия таких солей образуют, добавляя к названию соответствующей средней соли слово **кислый (-ая, -ое)**, или **основной (-ая, -ое)**:

$\text{Ba}(\text{HS})_2$  – барий сернистый кислый;  
 $\text{CoHSO}_4$  – кобальт сернокислый кислый закисный;  
 $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  – медь углекислая основная;

$(\text{FeOH})\text{NO}_3$  – железо азотнокислое основное закисное.

В тех случаях, когда исходная кислота содержит более двух кислых атомов водорода, т.е. является более чем двухосновной, а исходное основание содержит более двух гидроксидных групп, т.е. является более чем двухкислотным, в названии таких солей дополнительно указывается количество **замещенных** атомов водорода или гидроксидных групп.

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  – кальций фосфорнокислый кислый однозамещенный;

$\text{CrH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  – хром двуфосфорнокислый кислый закисный двузамещенный;

$\text{Cr}(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7)_3$  – хром двуфосфорнокислый кислый окисный однозамещенный;

$\text{CrHP}_2\text{O}_7$  – хром двуфосфорнокислый кислый окисный трехзамещенный;

$\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$  – алюминий хлористый основной однозамещенный;

$(\text{FeOH})\text{SO}_4$  – железо сернокислое основное окисное двузамещенное.

### Кристаллогидраты

К названиям кристаллогидратов в русской номенклатуре добавляют слово **водный (-ая, -ое)** с числовой приставкой, отвечающей числу молекул воды, и традиционного названия вещества:

$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  – кальций сернокислый полуводный;

$\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – свинец бромноватокислый одноводный;

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – кальций хлористый двуводный;

$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – марганец фосфорнокислый кислый закисный однозамещенный двуводный;

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – натрий четырехборнокислый десятиводный;

$(\text{UO}_2)_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – уранил ортомышьяковокислый двенадцативодный;

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  – хром сернокислый окисный восемнадцативодный;

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – калий-алюминий сернокислый двенадцативодный (квасцы алюмокалиевые);

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – аммоний-железо сернокислый закисный шестиводный (шёнит железоаммонийный).

\* \* \*

Классификация химических реакций и неорганических соединений и их номенклатура – это грамматика языка химии. Как полное освоение иностранного языка невозможно без владения грамматикой, так и полное усвоение химии невозможно без понимания и активного владения химической классификацией и номенклатурой, даже при обширном «словарном запасе», т. е. запоминании многих конкретных химических реакций. Изложенный в этой главе материал даёт читателю такую «грамматику» для усвоения языка неорганической химии.

## ГЛАВА 6. РАСТВОРЫ. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

### Основные понятия

**Растворы** – однородные системы, состоящие из двух или более соединений (веществ), могут быть газовые, жидкие или твердые. Одно из веществ (обычно то, которое в индивидуальном состоянии находится в том же агрегатном состоянии, что и образующийся раствор, или то, содержание которого в растворе наибольшее) называют **растворителем**, остальные – **растворёнными** (иногда выбор растворителя условен). Содержание растворённых веществ в растворе характеризуют **концентрацией**. Концентрацию выражают различными способами.

**Массовая доля**  $i$ -го вещества  $\omega_i = m_i / m$ , от 0 до 1, или **массовая концентрация**  $\omega_i = (m_i / m) \cdot 100 \%$ , от 0 до 100 % – это процентное содержание растворённого вещества по массе в долях или процентах, где  $m_i$  – масса растворённого вещества,  $m$  – масса раствора. Размерность  $\omega_i$  мас. %. **Молярная концентрация**  $C_i$  (или молярность) – количество молей растворённого вещества в 1 л раствора:  $C_i = \nu_i / V$ , где  $\nu_i$  – количество молей  $i$ -го вещества в растворе,  $V$  – объем раствора, выраженный в литрах, размерность моль / л.

Напомним, что растворённых веществ может быть много. Если хотят подчеркнуть молярную концентрацию одного конкретного растворённого вещества (молярность раствора), обозначают ее заглавной буквой **М**, например, 2 М раствор хлорида натрия – это раствор с молярной концентрацией NaCl, равной 2 моль / л.

Иногда (чаще для растворов газов) выражают концентрацию в **молярных (мольных) долях**:  $x_i = \nu_i / \Sigma \nu_i$ , где  $\Sigma \nu_i$  – общее количество моль всех растворённых веществ, включая растворитель,  $x_i$  – молярная доля, величина безразмерная.

Растворы с большой концентрацией растворённых веществ называют **концентрированными**, с малой – **разбавленными**, но четких критериев, отделяющих первые от вторых, нет.

Раствор, находящийся в равновесии с растворённым веществом, называется **насыщенным раствором**; концентрация вещества в таком растворе называется **растворимостью**  $L$  (или  $S$ ); дальнейшее добавление растворяемого вещества к насыщенному раствору обычно не приводит к увеличению концентрации растворённого вещества; раствор, в котором концентрация меньше растворимости, называется **ненасыщенным**, при добавлении растворяемого вещества происходит дальнейшее растворение, вплоть до достижения значения  $L$ , т. е. образования насыщенного раствора. Из насыщенного (и т. н. пересыщенного, с концентрацией больше  $L$ ) раствора возможен процесс, обратный растворению, – кристаллизация растворённого вещества.

По величине растворимости вещества разделяются на **хорошо растворимые и труднорастворимые**. Четких критериев этого разделения нет, но обычно к труднорастворимым относят вещества с  $L < 10^{-2} \div 10^{-3}$  моль / л, а к

хорошо растворимым с концентрацией более чем десятые доли моль / л (промежуточные по растворимости вещества иногда называют малорастворимыми). Обычно растворимости хорошо и труднорастворимых веществ в справочниках приводят в различных таблицах и выражают по-разному: для первых приводят значения растворимостей (различной размерности, часто как  $S$  [г растворенного вещества / 100 г растворителя], указывая температуру), для вторых приводят не растворимости, а так называемые произведения растворимости, в выражение для которого входят молярные концентрации ионов.

Многие важнейшие химические свойства (в особенности катионы, включая гидролиз солей) трудно понять без понимания строения растворов и происходящих при растворении процессов. Заметим, что термин «растворение» применяют и в более широком смысле, например, переход твердого вещества, цинка, в растворенное соединение – хлорид цинка, при химической реакции цинка с соляной кислотой.

В данной главе под растворением подразумевается именно и только обратимый процесс образования раствора данного вещества без изменения его химической индивидуальности.

### **Представление о строении растворов: сольватация, электролиты и неэлектролиты**

Давно было известно, что «подобное растворяется в подобном» – полярные вещества в полярных растворителях, неполярные в неполярных. Почему?

При растворении твердого или жидкого вещества происходит разрыв связей между частицами: ионных связей между ионами в ионных соединениях или межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) связей между молекулами для молекулярных кристаллов. Разрыв этих связей требует определенных затрат энергии, которые компенсируются возникающими взаимодействиями между частицами растворенного вещества и растворителя, что называют **сольватацией** растворенных частиц. Сольватация позволяет в достаточной степени компенсировать затраты энергии на разрушение растворяемого кристалла или жидкости, когда растворенное вещество и растворитель имеют одинаковую природу. Отсюда хорошо известное правило: «подобное растворяется в подобном».

Поэтому молекулярные кристаллы  $Q$ , как правило, хорошо растворимы в жидкостях  $S$ , которые при затвердевании также образуют молекулярные кристаллы (здесь сольватация – замена одних слабых межмолекулярных связей,  $S-S$  и  $Q-Q$ , на другие такие же,  $Q-S$ ). Например, иод или парафины хорошо растворимы в бензоле, жиры – в углеводородах, а загрязненные солидолом или другой «органикой» руки отмывают бензином или керосином.

Многие металлы хорошо растворимы друг в друге и образуют сплавы – затвердевшие растворы, так как связи между атомами однотипные – металлические. Например, для двух металлов  $M_1$  и  $M_2$  замена связей  $M_1-M_1 + M_2-M_2$  на  $M_1-M_2$  может дать выигрыш в энергии и привести к образованию сплава.

Вещества с ионными связями часто хорошо растворимы в полярных жидкостях, из которых самой распространенной и важной является вода. В этом случае разрыв ионных связей  $M^+-X^-$  компенсируется тем, что полярные молекулы воды окружают ионы, причем молекулы  $H_2O$  ориентируются относительно катионов и анионов по-разному, отрицательными и положительными полюсами своих диполей соответственно, образуя сольватную оболочку ионов:  $M^+(OH_2)_x$  и  $X^-(H_2O)_y$ ; здесь  $x$  и  $y$  не являются стехиометрическими коэффициентами, но означают наличие некоторого, в среднем довольно постоянного, хотя и изменяющегося в конкретные моменты времени присутствия нескольких молекул воды вокруг растворенных частиц.

При растворении в воде веществ полярных, но все же не до конца ионных, состоящих из молекул  $A^{\delta+}-B^{\delta-}$ , где  $0 < \delta < 1$ , часть молекул АВ под действием полярных молекул воды переходит в раствор в недиссоциированной форме, т. е. в форме сольватированных молекул  $(H_2O)_x A^+-B^-(H_2O)_y$ , а часть «разрывается» на ионы  $A^+(OH_2)_x$  и  $B^-(H_2O)_y$ , т. е. диссоциирует.

Поскольку *сольватная оболочка* (в случае воды – *гидратная оболочка*) имеет нефиксированное, переменное значение числа молекул растворителя  $x$ ,  $y$ , то его не включают в запись уравнений процессов, происходящих при растворении и заменяют индексом (р.) или (*solv.*) – растворенный. Для водных растворов его заменяют на (в.) или (*aq.*) – водный или вообще опускают. В такой символике три описанных выше примера выглядят следующим образом:

1)  $Q(тв.) = Q(р.)$ , в растворе твердого вещества Q находятся сольватированные молекулы Q,  $L = [Q]$ ; это неэлектролит; константа равновесия  $K = [Q] = L$ ;

2)  $MX(тв.) = M^+(р.) + X^-(р.)$ , в растворе находятся ионы, молекул нет,  $L = [M^+] = [X^-]$ ; сильный электролит; чтобы подчеркнуть отсутствие молекул в растворе, уравнение растворения (сольватации) запишем как  $MX(тв.) \rightarrow M^+(р.) + X^-(р.)$ ; константа равновесия  $K = [M^+] \cdot [X^-]$  представляет собой произведение молярных концентраций, отсюда термин «*произведение растворимости*». Следует понимать, что эта величина имеет смысл только для труднорастворимых веществ, обозначается в современной химической литературе как  $K_s$  или  $K_L$ . Справочные значения произведения растворимости используются при расчете растворимости труднорастворимых электролитов разной стехиометрии в воде при постоянной температуре.

3)  $AB(тв.) = AB(р.)$ , равновесие твердое вещество – сольватированные молекулы;  $AB(р.) = A^+(р.) + B^-(р.)$ , равновесие диссоциации; часть молекул находится в диссоциированной форме,  $L = [AB] + [A^+]$ , это слабый электролит.

Для процесса диссоциации  $K_{дисс.} = [A^+] \cdot [B^-] / [AB]$ .

Итак, при растворении некоторые вещества (1) не диссоциируют, а другие (2), (3) могут полностью или частично диссоциировать на ионы. Соответственно, растворы первых не способны проводить электрический ток, так как не содержат заряженных частиц. Растворы диссоциирующих при растворении веществ в той или иной мере способны проводить ток при приложении электрического потенциала посредством преимущественного перемещения

катионов к катоду и анионов к аноду. Вещества первого типа называют *неэлектролитами*, второго типа – *электролитами*, процесс образования ионов растворенного вещества в растворе при растворении – *электролитической диссоциацией*.

Вещества, диссоциирующие при растворении полностью, называют *сильными электролитами*, диссоциирующие частично – *слабыми электролитами*. В растворах сильных электролитов нет молекул растворенного вещества, только ионы. В растворах слабых совместно содержатся молекулы и ионы. Количественной мерой диссоциации служит константа равновесия и связанная с ней *степень диссоциации  $\alpha$* , определяемая как отношение количества продиссоциировавших молекул к исходному количеству растворенных молекул. Ясно, что  $\alpha$  изменяется в пределах от 0 (неэлектролиты) до 1 (сильные электролиты). Константы диссоциации сильных электролитов настолько велики, что иногда можно считать для них  $K_{\text{дисс.}} \rightarrow \infty$ ; в этой главе используется именно это приближение.

Отметим, что однозначной классификации электролитов по их силе нет. Иногда к сильным относят электролиты, для которых  $\alpha > 0,9$ , к средним –  $0,3 < \alpha < 0,9$ , к слабым –  $\alpha < 0,3$ . Здесь под сильными электролитами, как указано выше, подразумеваются электролиты, растворы которых содержат только ионы (количество молекул очень мало), т. е.  $\alpha \rightarrow 1$ . Для большинства слабых электролитов  $\alpha \ll 1$  ( $\alpha \rightarrow 0$ ), и только ограниченное количество веществ можно отнести к электролитам «средней» силы.

Все вышесказанное применимо к растворению не только твердых веществ. По типу (1) растворяются и иод в спирте, и сахароза в воде, и пентан в гексане, и метан в бензоле – это неэлектролиты. По типу (2) – все ионные соединения в полярных растворителях, в том числе в воде: твердый хлорид натрия и почти все соли в воде, и некоторые молекулярные соединения, имеющие полярные связи, например, жидкая серная кислота и газообразный хлороводород в воде. Слабые электролиты, например, жидкая уксусная кислота в воде, газообразный сероводород в воде – растворяются по типу (3).

Далее речь пойдет только о водных растворах, в которых растворитель – вода, растворенные вещества в их индивидуальном состоянии твердые, жидкие или газообразные.

Итак, мы пришли к важному выводу – поскольку подавляющее большинство солей представляют собой соединения с преимущественно ионной связью между катионами и анионами, они будут сильными электролитами (исключения – некоторые соли кадмия, ртути). Следовательно, в 1 л 0,3 М раствора NaCl содержится по 0,3 моль ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , в 1 л 0,3 М раствора  $\text{AlCl}_3$  – 0,3 моль ионов  $\text{Al}^{3+}$  и 0,9 моль ионов  $\text{Cl}^-$ .

Перейдем к рассмотрению кислотно-основных свойств соединений в водных растворах.

## Кислоты и основания

Слова «кислота» и «основание» – это функциональные определения, а не этикетки с названиями. Они скорее указывают на что способно вещество, чем что оно собой представляет.

*Р. фон Хандлер*

– это реакции с переносом протона. Существует два несколько различающихся, отражающих различные аспекты кислотности, определения кислот и оснований – по И. Бренстеду и по С. Аррениусу.

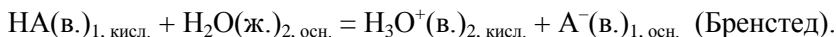
– , основанный на электронном строении веществ, предложен в 1923 г. Г. Льюисом. Все эти определения систематизированы в таблице.

Если **по Аррениусу кислоты** – соединения, способные отщеплять протон:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  и т. п., то **по Бренстеду кислотами** являются частицы – протон  $\text{H}^+$ , молекулы и ионы  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  и т. п.). Отметим, что водные растворы кислот действительно имеют кислый вкус (но пробовать их на язык категорически нельзя!).

Понятия «кислота» и «основание»

| Теория       | Кислота  | Основание  |
|--------------|--|--|
| По Аррениусу | Вещество, диссоциирующее с образованием $\text{H}^+$ :<br>$\text{HCl}$ , $\text{HCOOH}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,<br>$\text{KH}_2\text{PO}_4$ , $\text{H}_2\text{O}$ | Вещество, диссоциирующее с образованием $\text{OH}^-$ :<br>$\text{KOH}$ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,<br>$\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ , $\text{H}_2\text{O}$        |
| По Бренстеду | Частица – донор $\text{H}^+$ :<br>$\text{H}_3\text{O}^+$ , $\text{HCOOH}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,<br>$\text{HCO}_3^-$ , $\text{H}_2\text{O}$                               | Частица – акцептор $\text{H}^+$ :<br>$\text{OH}^-$ , $\text{NH}_3$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{HCO}_3^-$ ,<br>$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ |
| По Льюису    | Частица – акцептор электронной пары:<br>$\text{H}^+$ , $\text{BF}_3$ , $\text{AlCl}_3$ , $\text{Ag}^+$   | Частица – донор электронной пары:<br>$\text{OH}^-$ , $\text{NH}_3$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{H}_2\text{O}$   |

(Н – водород, А – кислотный остаток) записываются по-разному:



Здесь и далее *ж* означает находящийся в жидком состоянии, *в* – в водном растворе; процесс растворения опущен, рассматриваются только процессы в

кислота / основание, отличающиеся по составу на протон; сам процесс – это перенос протона от кислот - 2-й (в данном случае – от  $\text{HA}$  к  $\text{H}_2\text{O}$ ); поскольку э - (  $\text{HA} / \text{A}^-$  и  $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_3\text{O}^+$  - о-цессах, их называют *сопряженными*.

В последнем уравнении  $\text{H}_3\text{O}^+$  – протон, прочно связанный донорно-акцепторной связью с молекулой воды (катион гидроксония). Фактически в водных растворах протоны находятся именно в таком, связанном виде, так как свободный протон из-за сверхмалых размеров обладал бы гигантским поляризующим действием и буквально срывал бы электроны с ближайших частиц. Так что, хотя в первом уравнении и фигурирует  $\text{H}^+$ , его следует рассматривать как сокращенную форму записи второго уравнения.

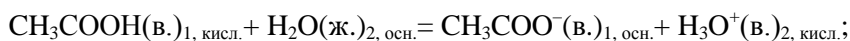
Далее мы будем использовать сокращенную форму записи уравнения кислотной диссоциации



Следовательно, *константу равновесия кислотной диссоциации*  $K_a$  (индекс  $a$  от англ. *acid* – кислота, употребляют и термин «*константа кислотности*») через равновесные концентрации ионов и недиссоциированных молекул кислоты можно выразить так:

$$K_a = [\text{H}^+]\cdot[\text{A}^-] / [\text{HA}].$$

Чем больше величина  $K_a$ , тем сильнее кислота. Например, для уксусной кислоты



или сокращенно  $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ , протон переносится от молекулы уксусной кислоты к молекуле воды (вода – основание),  $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$  (везде приводятся округленные значения констант).

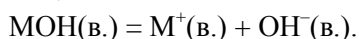
Кислотой является и ион аммония  $\text{NH}_4^+$  (здесь  $\text{A} = \text{NH}_3$ ):



и гидратированные катионы, например,  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{HA} = (\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O})$ , где  $\text{A} = \text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ):  $(\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , что очень важно для понимания гидролиза солей слабых оснований.

Итак, в двух подходах к кислотности особой разницы нет. Несколько иначе обстоит дело с основаниями.

**Основания по Аррениусу** – гидроксиды  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и другие, способные отщеплять гидроксид-ион в растворе. В общем случае для основания  $\text{MOH}$  ( $\text{OH}$  – гидроксид,  $\text{M}$  – основной остаток, не обязательно металл):

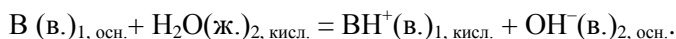


а-ка, аминов и некоторых других соединений, которую решают предположени-



ем о существовании в водных растворах неустойчивых оснований типа  $\text{NH}_4\text{OH}$  (заметим, что реально таких молекул в растворах не существует).

**Основания по Бренстеду** – частицы, способные в растворе присоединять протон: гидроксид-ион  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ . По Бренстеду не обязательно наличие  $\text{OH}$ -группы для проявления оснований, необходим лишь источник протонов, которые в водных растворах с избытком поставляет вода. В общем случае уравнение диссоциации основания В (В – любая частица, способная присоединять протон в растворе):



Например,



Сопряженные пары –  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ , но, в отличие от примера с уксусной кислотой, с аммиаком вода ведет себя как кислота – отдает протон молекуле аммиака.

**Константа основности  $K_b$**  основания В (от англ. *base* – основание)

$$K_b = [\text{ВH}^+][\text{OH}^-] / [\text{В}].$$

Для аммиака  $K_b = [\text{ВH}^+][\text{OH}^-] / [\text{В}] = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] / [\text{NH}_3] = 2 \cdot 10^{-5}$ .

Основаниями являются и кислотные остатки  $\text{A}^-$ , т. е. анионы:



По количеству способных образоваться при диссоциации ионов  $\text{H}^+$  кислоты раз, например  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; , например  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ; ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}(\text{COOH})\text{-CH}_2\text{-COOH}$  и другие) и т. п. Как говорилось в гл. 4, такие кислоты способны образовывать не только средние, но и кислые соли:  $\text{Na}_2(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COO})$  и  $\text{Na}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})$ ,  $\text{K}_2\text{S}$  и  $\text{KHS}$ ,  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ .

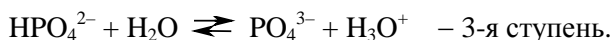
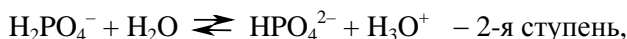
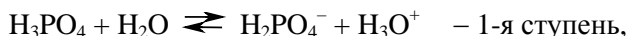
Соответственно по количеству способных образоваться в растворе гидроксид-ионов (или, по Бренстеду, присоединенных протонов)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  можно назвать двухкислотными,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$

:  $[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}(\text{OH})(\text{SO}_4)$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ;

$(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{Cl}$  и  $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{Cl}_2$  и т. д.

ы-

вают степенями (индексы, указывающие на принадлежность частиц к раствору, для сокращения опущены, как это принято обычно в литературе):



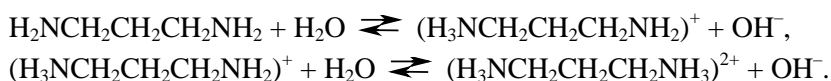
Каждая ступень кислотной диссоциации ортофосфорной кислоты характеризуется собственной константой равновесия:

$$K_{a1} = [\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{H}_3\text{PO}_4] = 7 \cdot 10^{-3};$$

$$K_{a2} = [\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 6 \cdot 10^{-8};$$

$$K_{a3} = [\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}] / [\text{HPO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-13}.$$

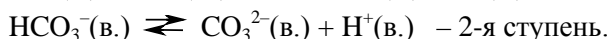
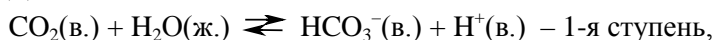
Обратите внимание, что каждая последующая константа кислотности на несколько порядков меньше предыдущей – это общее явление для всех неорганических кислот.



В некоторых случаях кислотными свойствами обладает не сама частица, а частица совместно с водой. Наиболее распространенный пример – это кислотные свойства водных растворов углекислого газа (известно, что угольная кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$  неустойчива).

Растворение:  $\text{CO}_2(\text{газ}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{в.})$ .

Диссоциация:



Некоторые частицы могут п

Такие частицы (по Аррениусу – соединения), называют **амфотерными**.

свойства некоторых амфотерных частиц.

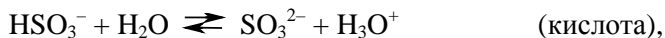
Простейшая аминокислота глицин содержит как «кислую» карбоксильную группу и соответственно проявляет и кислот-



Возможно и образование цвиттер-иона, когда перенос протона происходит от карбоксильной группы не на молекулу растворителя, а на аминогруппу:  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons {}^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$ .

Пример с глицином относится к ограниченному числу соединений, в составе ко

свойствами группы. Гораздо более распространенные примеры амфотерных частиц – это анионы кислых солей:



К амфотерным соединениям относится и вода, что имеет важнейшее зна-

## Вода. Ионное произведение

ых процессах. Из последних примеров видно, что она проявляет кислотно-основные свойства, в зависимости от того, какие вещества в ней растворены. С уксусной кислотой, забирая от нее протоны; с аммиаком, наоборот, отдает ему протоны, проявляя кислотные свойства, вследствие чего в растворе оказываются гидроксид-ионы.

Ничего удивительного в этих свойствах воды нет. Как говорилось в гл. 1, кислотность (способность отщепить протон) определяется прочностью и полярностью связи О–Н, которая в  $\text{H}_2\text{O}$  достаточно велика. Основность (способность присоединить протон) обусловлена наличием у атома кислорода неподеленных электронных пар, одна из которых акцептирует протон с образованием донорно-акцепторной связи, в результате образуется достаточно прочный гидроксоний-ион  $\text{H}_3\text{O}^+$ , способный к передаче протона от одних молекул другим даже при отсутствии растворенных веществ, что можно выразить следующим уравнением:



и  $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$ .

Далее мы при записи уравнений для сокращения будем опускать все индексы, указывающие на состояние частиц (твердые, растворенные и т. п.) и принадлежность их к той или иной кислотно-основной паре, однако для понимания происходящих процессов нужно обязательно четко представлять, к чему относится фигурирующая в уравнении формула – к исходному, нерастворенному веществу (твердому, жидкому, газообразному) или к растворенному. Кроме того, как это часто делают, вместо гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  будем писать просто символ протона,  $\text{H}^+$ , подразумевая, что это – гидратированный гидроксоний.

Тогда приведенное выше уравнение самодиссоциации воды запишется так:  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ . Этот процесс протекает в очень незначительной степени. Удобно характеризовать его константой этого равновесия, получившей название **ионное произведение воды** и обозначение  $K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ . При стандартных условиях ( $25^\circ\text{C}$ )  $K_W = 1,0 \cdot 10^{-14}$ , и нетрудно вычислить (проверьте это самостоятельно!), что для воды при стандартных условиях и в отсутствие растворенных веществ  $\alpha \approx 1,8 \cdot 10^{-9}$ , т. е. диссоциировано примерно 2 молекулы из миллиарда.

Смысл константы  $K_W$  в том, что она остается постоянной в любых водных растворах (строго говоря, в любых не слишком концентрированных растворах), независимо от того, что растворено в воде – кислоты, основания, соли. Это дает возможность вычислять концентрацию гидроксид-ионов в водных растворах, если известна концентрация протонов, и наоборот.

Например, для 0,1 М раствора любой сильной одноосновной кислоты концентрация протонов  $[H^+] = 0,1$  моль / л,  $[OH^-] = K_w / [H^+] = 1 \cdot 10^{-13}$  моль / л. Если в 0,1 М растворе аммиака  $[OH^-] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль / л, то  $[H^+] = 1 \cdot 10^{-11}$  моль / л.

При изменении температуры  $K_w$  меняется, увеличиваясь примерно на порядок при увеличении температуры до 60 °С и достигая величины  $5,5 \cdot 10^{-13}$  при 100 °С.

### Водородный показатель рН

Водородный показатель (рН) водных растворов выбрана не концентрация протонов, а ее отрицательный десятичный логарифм, названный **водородным показателем**, или  $pH = -\lg[H^+]$  (рН читается как «пэ аш»).

Легко вычислить, что при стандартных условиях для воды в отсутствие растворенных веществ  $pH = 7,0$ ; для 0,1 М раствора HCl  $pH = 1$ . Для 0,1 М NaOH  $NaOH = Na^+ + OH^-$ ,  $[Na^+] = [OH^-] = 0,1$  моль / л,  $pOH = 1$ ,  $pH = 13$ . Для любого раствора  $pH + pOH = 14$ .

Растворы, в которых  $[H^+] > [OH^-]$ , называют кислыми, если  $[H^+] < [OH^-]$  – щелочными. Для стандартных условий растворы кислые, если  $pH < 7$ , и щелочные, если  $pH > 7$ . При повышении температуры значение рН нейтрального раствора понижается вследствие роста  $K_w$  с температурой.

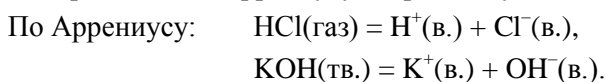
### Расчёт концентраций частиц и рН в растворах кислот и оснований

**Сильные кислоты и сильные основания** имеют очень большие константы диссоциации и диссоциируют в растворах полностью ( $\alpha \rightarrow 1$ ), **слабые кислоты и основания** имеют константы кислотности/основности от  $10^{-15}$  до  $10^{-2}$  и диссоциируют частично ( $\alpha < 1$ ). Как правило, подавляющее большинство молекул слабых кислот и оснований находится в растворе в недиссоциированной форме и только их незначительная доля ( $\alpha \ll 1$ ) диссоциирует на ионы. Иногда выделяют еще промежуточную группу, средние по силе кислоты, в которых концентрация ионов и недиссоциированных молекул сопоставима, но четких критериев такой классификации нет.

Как известно, к сильным кислотам относятся соляная (раствор HCl в воде), растворы HBr, HI, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (по первой ступени, по второй – «средней» силы), к сильным основаниям – щелочи MOH (M – щелочные металлы) и, с некоторой долей условности, гидроксиды щелочноземельных металлов Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>.

Все остальные кислоты (HCN, HClO, CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> и т. д.) и основания (CuOH, Mg(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Sn(OH)<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и т. д.) – слабые!

Рассмотрим происходящие при растворении сильных кислот и оснований в воде процессы по Аррениусу и Бренстеду.



Напомним еще раз, что в растворах сильных электролитов, к которым относятся сильные кислоты, сильные основания и почти все соли, содержатся только ионы растворенных веществ и молекулы растворителя и нет молекул растворенных веществ.

Приведенные выше уравнения отражают главное: в растворах кислот существуют гидратированные протоны, в растворах оснований – гидратированные гидроксид-ионы.

По Бренстеду, ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  – сильная кислота:



Для щелочей по Бренстеду основаниями являются не гидроксиды металлов, а сами гидроксид-ионы:

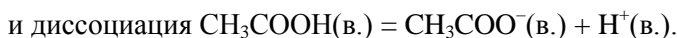


Для сильных кислот и оснований концентрации протонов или гидроксид-ионов соответственно равны начальной концентрации кислоты или основания в растворе.

Например, для 0,02 М раствора КОН  $[\text{OH}^-] = 0,02$  моль / л,  $\text{pOH} = 1,7$ ,  $\text{pH} = 12,3$ ; для 0,005 М Ва(ОН)<sub>2</sub>  $[\text{OH}^-] = 0,01$  моль / л,  $\text{pOH} = 2$ ,  $\text{pH} = 12$ .

Чем больше концентрация сильной кислоты (основания), тем больше (причём прямо пропорционально) концентрация  $\text{H}^+$  ( $\text{OH}^-$ ).

Отличие слабых кислот от сильных состоит в том, что в растворе они существуют главным образом в виде молекул и лишь незначительная доля диссоциирует на ионы, например:



Концентрации  $\text{H}^+$ , аниона и недиссоциированных молекул кислоты несложно вычислить, если известны значения констант кислотности, которые измерены или вычислены для очень многих кислот и оснований и приводятся в справочной литературе.

Рассчитаем эти концентрации для 0,1 М раствора уксусной кислоты ( $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$ ).

Обозначим  $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = x$ . Тогда  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - x$ ,

$K_a = 1,74 \cdot 10^{-5} = x^2 / (0,1 - x)$ . Задача сводится в общем виде к решению квадратного уравнения, здесь:  $x^2 + 0,0000174x - 0,00000174 = 0$ . Понятно, что при таких значениях коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $c$  можно не решать его точно,  $x \approx (0,1 \cdot 1,74 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 1,32 \cdot 10^{-3}$  моль / л (точное значение  $1,31 \cdot 10^{-3}$ ). Итак,  $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,32 \cdot 10^{-3}$  моль / л,  $\text{pH} = 2,9$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,0987$  моль / л,  $\alpha = [\text{CH}_3\text{COO}^-] / 0,1 \approx 0,013$ .

В нашем примере степень диссоциации  $\alpha \leq 0,01$ , так что равновесная концентрация недиссоциированной кислоты  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  приблизительно равна начальной концентрации  $C^0 = 0,1$  моль / л. В таких случаях  $K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}] \approx [\text{H}^+][\text{A}^-] / C_{\text{HA}}^0 = x^2 / C_{\text{HA}}^0$  и  $x \approx (K_a C_{\text{HA}}^0)^{1/2} = [\text{H}^+] = [\text{A}^-]$ .

Например, для более слабой, чем уксусная, синильной кислоты HCN ( $K_a \approx 10^{-9}$ ) и для её 0,1 М раствора  $[H^+] = [CN^-] = 10^{-5}$  моль / л, pH = 5 – раствор менее кислый,  $\alpha = 10^{-5} / 0,1 = 10^{-4}$ .

Если кислота достаточно сильная, её начальная концентрация не слишком большая, степень диссоциации не настолько мала, чтобы можно было считать большую часть молекул кислоты недиссоциированными. В этом случае следует составить и решить квадратное уравнение. Например, вычислим концентрацию всех частиц в 0,1 М растворе  $HIO_3$  ( $K_a = 0,169$ ):

$$K_a = 0,169 = x^2 / (0,1 - x), \text{ откуда } x^2 + 0,169x - 0,0169 = 0.$$

Отсюда  $x = [H^+] = [IO_3^-] = 0,0705$  моль / л – более кислый раствор, чем растворы HCN и  $CH_3COOH$  такой же концентрации;  $\alpha = 0,705 \approx 71 \%$ ,  $[HIO_3] = 0,0295$  моль / л, pH = 1,2.

В общем виде для расчетов  $K_a = x^2 / (C_{HA}^0 - x)$ , где  $x = [H^+] = [A^-]$ .

Итак, чем больше  $K_a$ , тем больше концентрация ионов при одинаковой начальной концентрации, тем больше в растворе  $H^+$ , тем раствор кислее – кислота тем сильнее, чем больше константа её диссоциации.

Для слабых кислот  $[H^+]$  также уменьшается с уменьшением начальной концентрации кислоты, но, в отличие от сильных кислот, не прямо пропорционально. Если уменьшить начальную концентрацию HCN по сравнению с рассмотренным примером в 100 раз, до 0,001 моль / л, то  $[H^+] \approx (10^{-9} \cdot 0,001)^{1/2} = 10^{-6}$  моль / л – концентрация  $H^+$  уменьшилась не в 100, а только в 10 раз. А степень диссоциации с уменьшением  $C_{HA}^0$ , наоборот, возрастает – в рассмотренном примере  $\alpha \approx 10^{-6} / 0,001 = 10^{-3}$  (для 0,1 М раствора  $\alpha = 10^{-4}$ ).

Для слабых оснований расчет концентраций и  $\alpha$  совершенно аналогичен рассмотренному для слабых кислот. Попробуйте рассчитать концентрации  $[OH^-]$ ,  $[NH_4^+]$ ,  $[NH_3]$  и  $[H^+]$  для различных начальных концентраций водного раствора  $NH_3$  ( $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$ ): 0,3 моль / л и 0,03 моль / л.

Степень диссоциации увеличивается для растворов данной концентрации с ростом температуры (что мы уже рассматривали на примере воды).

Для многоосновных неорганических кислот константы кислотности каждой последующей ступени обычно значительно меньше, чем предыдущей, иначе говоря, в ряду  $H_3PO_4 - H_2PO_4^- - HPO_4^{2-}$  кислотность уменьшается. Поэтому концентрация  $H^+$  и pH раствора для многоосновных кислот, как правило, определяется первой ступенью диссоциации и соответствующей константой. Это применимо и к многокислотным основаниям.

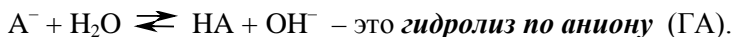
### Гидролиз солей

Из вышеизложенного можно заключить, что анионы слабых кислот и ка-

- и-  
модействия (реакции с переносом протона). Такое взаимодействие солей с водой называется *гидролизом*. Часто термин «гидролиз» понимают в более

широком смысле, как взаимодействие с водой вообще, а не только кислотно-основное, но здесь мы придерживаемся приведенной узкой трактовки.

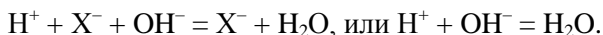
Итак, для любой слабой кислоты НА представляющий сопряженную ос-нион способен принимать от молекул воды протон:



Запишем выражение для константы равновесия гидролиза по аниону,  $K_h$  (от англ. *hydrolysis* – гидролиз):

$$K_h = [HA] \cdot [OH^-] / [A^-].$$

Сразу отметим, что для сильных кислот этот процесс не происходит, наоборот, для них характерен процесс, обратный написанному, т. е. для сильной кислоты НХ протекает нейтрализация



Соответственно **гидролиз по катиону** – гидролиз солей слабых оснований и сильных кислот:



$$\text{Для гидролиза по катиону } K_h = [H^+] \cdot [B] / [BH^+].$$

Соли сильных оснований не гидролизуются из-за протекания процесса  $OH^- + H_3O^+ = 2H_2O$ .

Важный вывод: анионы сильных кислот и катионы сильных оснований не гидролизуются!

Найдём связь между гидролизом по аниону и константой (силой) соответствующей кислоты. Для этого домножим числитель и знаменатель уравнения ГА на одно и то же число – концентрацию  $H^+$  в растворе:

$$K_h = [HA] \cdot [OH^-] \cdot [H^+] / ([A^-] \cdot [H^+]) = K_w / K_a.$$

Полученное уравнение справедливо не только для гидролиза и имеет более общий характер: оно связывает константу кислотности кислоты НА с константой основности сопряжённого основания  $A^-$ ; всегда произведение этих констант сопряжённых форм равно  $K_w$ ! Чем слабее кислота, тем сильнее сопряжённое основание – тем сильнее будет гидролизован анион.

Теперь легко найти константы гидролиза  $CN^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $IO_3^-$ :

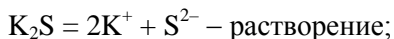
$$K_h(CN^-) = 10^{-14} / 10^{-9} = 10^{-5}; K_h(CH_3COO^-) = 10^{-14} / 2 \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-10};$$

$$K_h(IO_3^-) \approx 10^{-14} / 0,2 = 5 \cdot 10^{-14}.$$

Итак, чем слабее кислота, тем сильнее гидролизован соответствующий анион. Для кислоты довольно сильной,  $HIO_3$ , константа гидролиза очень мала – таким гидролизом обычно можно пренебречь. Впрочем, интересующиеся могут сами вычислить концентрации частиц, степень гидролиза  $\alpha_h$  и pH среды для разных концентраций различных солей слабых кислот. Ограничимся одним примером: для 0,1 М раствора цианида любого сильного основания (например, KCN)  $[OH^-] = [HCN] = 0,001$  моль / л, pH = 11.

Для любой соли слабой кислоты и сильного основания вследствие гидролиза аниона образуется некоторое количество сопряженной кислотной формы – недиссоциированной кислоты и равное количество гидроксид-ионов. Среда при гидролизе по аниону – щелочная!

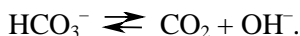
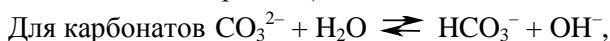
Если анион образован от многоосновной кислоты, то возможно несколько ступеней гидролиза. Например, рассмотрим процессы, происходящие при растворении сульфидов и карбонатов с катионами, соответствующими сильным основаниям. Известно, что для  $\text{H}_2\text{S}$   $K_{a1} \approx 10^{-7}$ ,  $K_{a2} \approx 10^{-13}$ . Тогда для сульфида калия



$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$  – 1-я ступень гидролиза с константой  $K_{h1} = 10^{-14}/10^{-13} = 10^{-1}$ ;

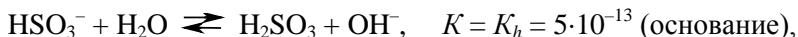
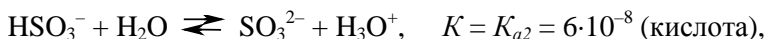
$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$  – 2-я ступень гидролиза с константой  $K_{h2} = 10^{-14} / 10^{-7} = 10^{-7}$ .

При первой ступени гидролиза имеется сопряженная кислотно-основная пара  $\text{HS}^- / \text{S}^{2-}$ , при второй –  $\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-$ . Поскольку гидросульфид  $\text{HS}^-$  более слабая кислота ( $K_{a2} \approx 10^{-13}$ ), чем сероводород ( $K_{a1} \approx 10^{-7}$ ), то сопряженное гидросульфиду основание – сульфид-ион  $\text{S}^{2-}$  – является более сильным основанием, чем  $\text{HS}^-$ , сопряженный более сильной кислоте – сероводороду. Следовательно, первая ступень гидролиза протекает всегда в большей степени, чем последующие (как было и для ступеней диссоциации многоосновных кислот по той же самой причине).



ей степени, чем вторая, и pH раствора карбонатов определяется первой ступенью гидролиза.

В растворах кислых солей значение кислотности среды можно определить только из значений соответствующих констант кислотности. Например, для  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , кислоты «средней» силы ( $K_{a1} = 2 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_{a2} = 6 \cdot 10^{-8}$ ), – в растворах гидросульфитов среда кислая:



Сравнение приведенных констант показывает, что преобладают кислотные свойства гидросульфита.

Для более слабой угольной кислоты ( $K_{a1} = 4 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-11}$ ) ситуация оказывается обратной – растворы гидрокарбонатов дают щелочную среду (хотя это кислые соли по классификации), потому что гидролиз гидрокарбоната  $\text{HCO}_3^- = \text{CO}_2 + \text{OH}^-$  ( $K_h = 2,5 \cdot 10^{-8}$ ) преобладает над его кислотной диссоциацией  $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$  ( $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-11}$ ).

Рассмотрение гидролиза солей слабых оснований и сильных кислот совершенно аналогично. Приведем два примера.

Нитрат аммония:



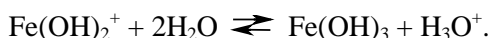
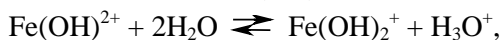
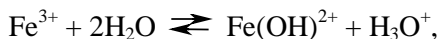
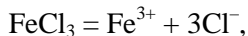




среда кислая. Можете для тренировки рассчитать pH для различных концентраций соли. Так, для 0,1 М раствора солей аммония:

$$\alpha_h \approx 2 \cdot 10^{-4}, [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-5}, [\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-10}, \text{pH} = 9,3).$$

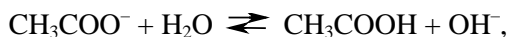
Хлорид железа(III):



Здесь также в наибольшей степени протекает гидролиз по первой ступени, в наименьшей – по третьей.

Среда при гидролизе по катиону – кислая!

Наконец, в случае соли слабого основания и слабой кислоты гидролизуются и катион, и анион, например, в ацетате аммония:



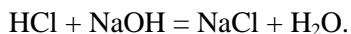
Значение кислотности среды определяется той константой гидролиза (катиона или аниона), которая больше. Но даже если они совпадают и pH такого раствора оказывается нейтральным, это не означает отсутствие гидролиза! Наоборот, гидролиз протекает и по аниону, и по катиону, образуются недиссоциированные и кислота, и основание, хотя среда при этом может быть и нейтральной.

В некоторых случаях гидролиз солей слабого основания и слабой кислоты может происходить до конца, необратимо, но об этом – в следующем разделе. Степень гидролиза увеличивается с уменьшением концентрации соли и увеличением температуры. Уменьшить протекание гидролиза или даже предотвратить его можно изменением значения pH раствора за счет добавления сильной кислоты или щелочи.

### Обменные реакции

Обменные реакции – это реакции без изменения степеней окисления, при которых происходит обмен определенными атомами (или группами атомов).

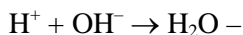
Например, реакция нейтрализации



Существуют две формы записи уравнений реакций: *молекулярная и ионная*. Выше приведена реакция нейтрализации в молекулярной форме, однако фактически, как мы теперь знаем, сильные электролиты находятся в растворах в виде ионов, а не молекул:



Понятно, что ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$  не участвуют в реакции и не претерпевают после нее изменений; для ионной формы записи уравнений можно формально привести подобные члены, как и для математического уравнения; тогда в сокращенной форме уравнение реакции



реакция, обратная самодиссоциации воды, её константа равновесия равна  $1 / K_w = 10^{14}$  и очень велика – реакция нейтрализации сильной кислоты сильным основанием практически необратима.

Если заменить соляную кислоту на любую другую сильную кислоту и  $\text{NaOH}$  на любое другое сильное основание, уравнение нейтрализации в ионной форме не изменится – это будет образование воды из  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  (строго говоря, из  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ ).

При записи уравнения реакции в ионной форме сильные электролиты (все соли, сильные кислоты и основания) приводят в виде тех ионов, которые находятся в растворе (исключение – вместо гидроксония обычно записывают протон  $\text{H}^+$ ), а неэлектролиты и слабые электролиты (неважно, твердые, жидкие или газообразные) – в молекулярной.

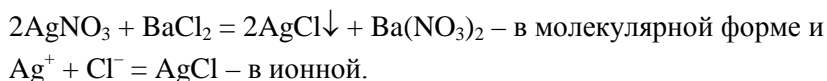
Реакция между слабой кислотой и сильным основанием – это уже другая реакция, например  $\text{HCN} + \text{OH}^- = \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O}$ , представляющая собой реакцию, обратную гидролизу цианида, рассмотренную выше. Используя приведенную выше  $K_a$  для  $\text{HCN}$  и  $K_w$ , можете сами убедиться, что при сливании равных объемов 0,2 М растворов  $\text{HCN}$  и  $\text{KOH}$  степень протекания реакции  $\alpha \approx 0,99$ , т. е. остается непрореагировавших  $\text{HCN}$  и  $\text{KOH}$  примерно 0,001 моль / л или 1 %. В случае более сильной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{KOH}$  (при тех же концентрациях) их останется примерно  $10^{-4}$  моль / л или 0,01 % соответственно. Так что реакции нейтрализации с участием сильной кислоты / основания можно рассматривать как практически необратимые.

Иное дело – реакции между слабыми кислотами и основаниями, например,  $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ .

В зависимости от констант диссоциации соответствующих кислоты и основания такие реакции могут протекать существенно не до конца, т. е. до  $\alpha \approx 0,5$  и даже менее для очень слабых кислот и оснований.

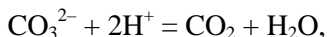
В случае многоосновной кислоты ее реакция со слабым основанием может не доходить до стадии средней соли; в зависимости от молярного соотношения кислоты и основания и значений их констант кислотности / основности, преобладающими продуктами могут быть одно- или двузамещенная соль, а в общем случае образуется смесь солей.

Необратимы ( $\alpha \rightarrow 1$ ) и реакции с образованием труднорастворимых веществ (выпадением осадков, как говорят химики), например:



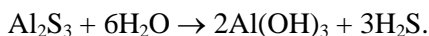
Понятно, что реакция фактически одинакова независимо от того, какой хлорид использовать – бария, натрия или соляную кислоту.

Еще один пример – реакция сильной кислоты (не важно, какой именно) с карбонатами, приводящая к вытеснению более слабой угольной и в итоге вследствие неустойчивости угольной кислоты к выделению углекислого газа; в ионной форме записи для двух разных карбонатов, растворимого (тогда катион не важен) и нерастворимого  $\text{MgCO}_3$ :

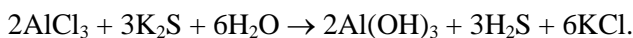
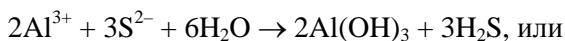


Когда и кислота, и основание являются очень слабыми, такие соли могут полностью гидролизываться в водных растворах, особенно если реакция гидролиза сопровождается выделением некоторых продуктов в твердую (труднорастворимые гидроксиды двух- и трехвалентных металлов) и / или газовую фазу ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и др.).

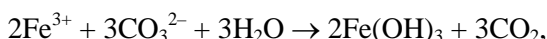
К этому случаю относятся хрестоматийные примеры полного гидролиза сульфидов алюминия, хрома, когда гидролиз  $\text{M}^{3+}$  не ограничивается первой или второй ступенью, как и гидролиз сульфид-иона, а протекает до  $\alpha_n \approx 1$ :



Заметим, что для этого уравнения ионная форма не отличается от молекулярной, так как ни среди реагентов, ни среди продуктов нет сильных электролитов. Попытки получить такие гидролизующиеся сульфиды обменными реакциями из водных растворов заканчиваются осаждением гидроксидов, например:



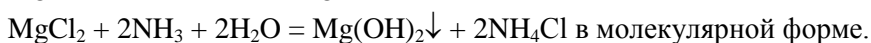
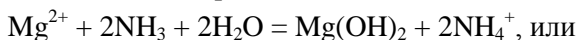
Аналогично заканчиваются попытки осаждения карбоната  $\text{Fe}^{3+}$ :



но в этом случае о гидролизе можно говорить только гипотетически, так как карбонат железа(III), в отличие от сульфидов алюминия и хрома, синтезированных в результате твердофазных реакций  $\text{M} + \text{S}$ , пока не получен; хотя можно с уверенностью сказать, что если он будет получен, то окажется полностью гидролизующимся в водных растворах по рассмотренным причинам.

Из-за полного гидролиза нельзя получить в водных растворах такие соли слабых оснований и слабых кислот, как силикаты аммония и многих двух- и трехвалентных металлов.

Любопытный промежуточный случай между частичным и полным гидролизом, обратимым и необратимым протеканием обменных реакций представляет осаждение гидроксида магния аммиаком:



В этой реакции выпадающий при добавлении аммиака к соли магния осадок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  можно снова растворить добавлением незначительного избытка соли аммония, опять осадить аммиаком  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и т. д.

Отметим, что повышение температуры, как правило, способствует полному гидролизу и соответствующим обменным реакциям.

\* \* \*

Основное содержание материала, изложенного в данной главе, кратко можно обобщить следующим образом.

Для физико-химических свойств растворов важно различать растворы электролитов (имеются ионы) и неэлектролитов (не диссоциируют).

Соли, кислоты и основания в водных растворах диссоциируют; соли, сильные кислоты и основания – полностью (сильные электролиты), слабые кислоты и основания – частично.

- с-

- о-

дит перен

- , одна из которых – вода ( $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_3\text{O}^+$  или  $\text{OH}^- / \text{H}_2\text{O}$ ).

Вода является источником и регулятором содержания протонов и гидроксид-ионов в растворах за счет равновесия  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ , константу равновесия которого, называемую ионным произведением воды, стоит запомнить:  $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$  (при стандартных условиях). Показатель кислотности (основности) раствора  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ . В кислых растворах преобладают  $\text{H}^+$  ( $\text{pH} < 7$ ), в щелочных  $\text{OH}^-$  ( $\text{pH} > 7$ ).

Чем слабее кислота, тем сильнее сопряженное основание (ее анион) – соли слабых кислот с сильными основаниями гидролизуются по аниону с образованием  $\text{OH}^-$ ; чем слабее основание, тем сильнее сопряженная кислота (его катион) – соли таких оснований с сильными кислотами гидролизуются по катиону с подкислением среды. Соли сильных кислот и оснований не гидролизуются. Соли слабых кислот со слабыми основаниями гидролизуются и по аниону, и по катиону.

Правильное понимание процесса гидролиза позволяет химику регулировать его протекание изменением условий: концентрации, температуры, pH.

При рассмотрении обменных реакций в водных растворах удобнее и правильнее использовать краткую ионную форму записи уравнений реакций, когда сильные электролиты записывают в виде ионов, а слабые и неэлектролиты – в молекулярной форме.

### РАЗДЕЛ III. ВОПРОСЫ, ЗАДАНИЯ И ЗАДАЧИ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

#### Электронная конфигурация атома. Периодическая система элементов

1. Укажите состав соединений фосфора с водородом и фосфора с фтором. Объясните их различие на основании положения элементов в Периодической системе и электронного строения атомов. Приведите структурные формулы всех известных вам кислородосодержащих кислот фосфора и назовите их.

2. Элемент имеет электронную конфигурацию  $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^1$ , а свойства его ближайшего соседа по подгруппе вы хорошо знаете. На основании положения этого элемента в Периодической системе дайте краткую характеристику его химических свойств (уравнения реакций), приведите примеры его соединений, относящихся к различным классам, и назовите их.

3. В каких атомах и ионах реализуется электронная конфигурация  $1s^22s^22p^63s^23p^6$ ? Приведите формулы соединений с этими ионами и названия соединений.

4. Приведите примеры соединений самого легкого металла VIII группы со всеми возможными для него степенями окисления. Укажите электронные конфигурации и число неспаренных электронов для атома и ионов этого металла. Напишите уравнения реакций для последовательных превращений этого металла от низшей к высшей степени окисления, укажите условия проведения этих реакций и назовите все соединения.

5. Сравните электронную конфигурацию атомов азота и фосфора. Какую валентность и степени окисления они проявляют в химических соединениях? Приведите формулы и названия соединений этих элементов, где они имеют отрицательную степень окисления. Как образуется химическая связь в молекуле аммиака? Напишите уравнения реакций, характеризующие химические свойства аммиака.

6. Напишите электронную конфигурацию атома марганца. Укажите известные Вам степени окисления этого элемента и приведите примеры соответствующих соединений с названиями. Приведите два уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием соединений марганца.

7. Приведите электронную конфигурацию атома цинка и его двухзарядного иона. Почему цинк относят к переходным металлам? Напишите уравнения реакций, отражающие амфотерные свойства его гидроксида.

8. С помощью таблицы Д. И. Менделеева и знаний по электронному строению атомов укажите состав соединений теллура с водородом и кислородом и его кислородосодержащих кислот. Приведите примеры солей этих кислот (формулы и названия).

9. Соединения какого состава образует элемент с электронной конфигурацией  $[\text{Ar}]3d^64s^2$ : а) с серой; б) с кислородом? Приведите их структурные формулы, названия и укажите степени окисления этого элемента в них. Какую еще степень окисления проявляет этот элемент (приведите пример соединения)?

10. Запишите электронные конфигурации атомов фосфора и мышьяка. Зная химические свойства фосфора, для мышьяка укажите стехиометрию его соединений с водородом, кислородом и фтором. Напишите уравнения реакций оксидов мышьяка с водным раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Назовите все соединения.

11. Напишите электронные конфигурации для элементов 3-го периода, формулы всех возможных кислородных соединений и укажите степени окисления атомов в этих соединениях. Как и почему меняются кислотно-основные свойства высших оксидов элементов внутри периода и их соответствующих гидроксидов (оксокислот)? Напишите уравнения реакций, подтверждающие эти закономерности.

12. Запишите электронные конфигурации атомов серы и селена. Зная химические свойства серы, укажите стехиометрический состав соединений селена с элементами: а) водородом; б) кислородом; в) алюминием. Какие процессы протекают при взаимодействии с водой этих соединений селена? Напишите уравнения реакций и назовите все соединения.

13. Запишите электронные конфигурации элементов подгруппы VIIA. Объясните различие химических свойств фтора и брома на примере их кислородосодержащих соединений. Укажите их состав и назовите их. К каким классам они относятся?

14. Исходя из электронной конфигурации атомов, представьте стехиометрические и структурные формулы соединений хлора и фтора с кислородом и назовите их. В чем причина отличия в их составе? К какому классу соединений они относятся?

15. Приведите электронную конфигурацию атома кремния. Назовите его соединения:  $\text{SiCl}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ . К каким классам они относятся? Укажите тип гибридизации атомных орбиталей кремния в первых двух соединениях.

16. Приведите электронную конфигурацию атома алюминия и дайте краткую характеристику химической связи в соединениях: сульфат алюминия, тетрагидридоалюминат лития, гексафтороалюминат аммония, карбид алюминия. Какие процессы будут происходить при действии воды на эти соединения (уравнения реакций)?

17. Какие валентности и степени окисления проявляет химический элемент с порядковым номером 34? Как это связано с его электронной конфигурацией? Напишите формулу его соединения с водородом и сравните его хи-

мические свойства с аналогичными соединениями элементов в подгруппе (уравнения химических реакций, типы образуемых соединений, их названия).

18. Приведите химические формулы и названия соединений кальция с первыми тремя членами подгруппы азота. Как и почему меняется химическая связь в этом ряду? Напишите уравнения реакций взаимодействия этих соединений с водой и назовите продукты.

19. Элемент имеет электронную конфигурацию внешнего электронного слоя  $3s^23p^1$ . Какими квантовыми числами характеризуются внешние электроны? Назовите этот элемент и укажите его положение в Периодической системе. С какими гидратированными оксидами элементов (в высшей степени окисления) этого же периода будет реагировать гидроксид этого элемента и почему? Напишите все уравнения реакций.

20. Для элемента с электронной конфигурацией внешнего слоя  $3s^23p^4$  укажите все возможные степени окисления и приведите для них примеры химических соединений. Сравните химические свойства двух известных вам кислородсодержащих кислот, образованных этим элементом (уравнения реакций). В чем их сходство и различие?

21. Как и почему меняется размер атома в V группе Периодической системы от N до Bi (главная подгруппа)? Как это влияет на изменение кислотно-основных свойств гидратированных оксидов Э(III) в данном ряду?

22. Какие степени окисления характерны для элемента с конфигурацией внешнего электронного слоя  $5s^25p^5$ ? Приведите примеры соединений с этими степенями окисления и назовите их. Напишите два уравнения реакций, в которых меняется степень окисления этого элемента.

23. Какое положение в Периодической системе элементов занимают переходные металлы? В чем состоят особенности их электронного строения и химических свойств? Для любого переходного металла 4-го периода укажите электронную конфигурацию атома, характерные степени окисления и сравните кислотно-основные свойства его кислородных соединений с различной степенью окисления (приведите уравнения реакций, поясняющие ответ на последний вопрос).

24. Укажите электронную конфигурацию атомов углерода и кремния, их характерные степени окисления и приведите формулы соответствующих соединений с названиями. Какие типы гибридизации атомных орбиталей возможны для этих элементов и почему? Сравните физические и химические свойства (приведите уравнения реакций) кислородных соединений углерода и кремния и укажите, в чем их сходство и различие. Что вы знаете о кремнийорганических соединениях?

25. Сравните химические свойства в ряду галогенов и объясните наблюдающиеся закономерности. Приведите уравнения реакций с условиями про-

ведения, названия продуктов и степени окисления галогена в них. Могут ли галогены взаимодействовать между собой?

26. Как меняются физические и химические свойства галогеноводородов (HГ) в ряду Г = F, Cl, Br, I? Объясните причины наблюдающихся закономерностей.

27. Какие элементарные частицы входят в состав атома? Укажите для них значения массы (а. е. м.) и заряда. Приведите состав атомов любых изотопов: а) азота; б) хлора; в) алюминия. Совпадают ли значения массового числа и атомной массы элементов, приведенной в Периодической системе? Ответ поясните.

28. Содержание угарного газа в смеси оксидов углерода составляет 33,3 об. %. Сколько электронов находится в 16,8 л (н. у.) этой смеси?

29. Определите количество протонов, нейтронов и электронов в частицах: а)  $^{32}\text{S}^{+}$ ; б)  $^{36}\text{Cl}^{-}$ ; в)  $^{38}\text{Ar}$ ; г)  $^{59}\text{Ni}$ . Для указанных атомов и ионов приведите значение суммарного спина.

30. а) Какая частица состоит из 9 протонов, 10 нейтронов и 10 электронов? б) Сколько электронов и протонов содержится в 1,0 л жидкого водорода (плотность 0,071 г / см<sup>3</sup>)?

31. Гексагидрат галогенида металла содержит только ионы с конфигурацией внешнего электронного слоя  $3s^23p^6$ , а содержание в нем воды в 2,7 раза больше, чем содержание металла (мас. %). Определите его химическую формулу.

32. Масса одной формульной единицы («молекулы») гексагидрата нитрата трехвалентного металла равна  $5,81 \cdot 10^{-22}$  г. Установите его химический состав. Сколько d-электронов содержится в 1,75 г этого соединения?

33. Масса формульной единицы гексагидрата хлорида трехвалентного металла равна  $4,01 \cdot 10^{-22}$  г. Установите химический состав этого соединения. Сколько электронов содержит 1 моль этого соединения?

34. Рассчитайте количество электронов, содержащихся в 46,8 г тетрагидрата хромата натрия.

35. Сколько электронов содержится в 5,56 г гептагидрата сульфата железа(II)?

36. В 188 г кристаллогидрата карбоната натрия содержится  $6,02 \cdot 10^{25}$  электронов. Определите его стехиометрический состав (с округлением результата до целочисленного).

### **Классификация и номенклатура неорганических соединений**

37. Указанные брутто-формулы соединений представьте в общепринятом виде, который позволит отнести их к определенному классу неорганических соединений, и назовите их по правилам химической номенклатуры:  $\text{AlH}_{24}\text{S}_2\text{KO}_{20}$ ;  $\text{H}_4\text{N}_2\text{CS}$ ;  $\text{NH}_5\text{O}_3\text{C}$ ;  $\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Ca}$ ;  $\text{H}_2\text{Cu}_2\text{O}_5\text{C}$ .



38. Определите степени окисления всех атомов в соединениях состава  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{HReO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Назовите эти соединения по химической номенклатуре и укажите, к какому классу они относятся.

39. Представьте структурные формулы следующих анионов: перхлорат, хлорат, перманганат, манганат, перренат, хромат, дихромат. Укажите для них электронную конфигурацию центрального атома и его степень окисления. Напишите по одному уравнению реакции, характеризующему химические свойства солей калия: хлората, манганата, дихромата.

40. К какому классу относятся соединения, имеющие тривиальные названия: *соль Мора* –  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и *железоаммонийные квасцы* –  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ? Назовите их по химической номенклатуре. С какими из химических реагентов будут реагировать растворы этих соединений:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ? Напишите уравнения реакций в ионной форме. С помощью каких из этих реакций можно различить растворы квасцов и соли Мора?

41. К каким классам относятся следующие кислородные соединения:  $\text{NO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{OF}_2$ ? Напишите уравнения реакций, подтверждающие Вашу классификацию.

42. К какому из классов относятся следующие бинарные соединения водорода:  $\text{PH}_3$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{NH}_3$ ? Для каждого соединения приведите характерные химические реакции, подтверждающие Вашу классификацию.

43. Назовите следующие соединения:  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{FeHPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ . Определите в них степени окисления железа, приведите электронные конфигурации атома и ионов железа.

44. Приведите структурные формулы угольной кислоты и ее солей (с названиями). Напишите уравнения реакций, отражающие химические свойства угольной кислоты и ее солей. В чем отличие этой кислоты от других минеральных кислот? Укажите не менее трех способов получения солей угольной кислоты. Какие минералы, являющиеся солями угольной кислоты, вы знаете?

45. Для органических соединений характерно наличие связи между атомами одного типа, например углеродными. Известны ли вам соединения с наличием связи между атомами одного типа в неорганической химии? Приведите их структурные формулы и названия. Для одного из них напишите уравнения реакций, характеризующие его химические свойства.

46. Указанные брутто-формулы соединений представьте в общепринятом виде, который позволит отнести их к определенному классу неорганических соединений:  $\text{H}_4\text{CaSO}_6$ ;  $\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{CuN}_4$ ;  $\text{PH}_9\text{N}_2\text{O}_4$ ;  $\text{CH}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . Назовите эти соединения по правилам химической номенклатуры.

47. Представьте структурные формулы средней, кислой и основной с олей, назовите их. Для каждой соли предложите не менее двух способов ее получения (уравнения реакций).

48. Изобразите структурные формулы следующих соединений: а) азотистая кислота; б) пероксид водорода; в) фторид кислорода. Укажите степени окисления всех элементов.

49. Нарисуйте структурную формулу молекулы азота и объясните причины ее химической инертности. Какими способами получают оксиды азота? Приведите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

50. Анионом какой кислоты является частица  $\text{ЭO}_4^{2-}$ , если в ней содержится 58 электронов? Укажите степень окисления и электронную конфигурацию атома Э. В какую кислоту она превращается при подкислении водного раствора (уравнение реакции)? Приведите структурные формулы этих кислот.

51. Напишите формулы следующих соединений: дигидроксохлорид алюминия, дигидрат дигидрофосфата железа(II), гидросульфид бария, гидроксид диамминсеребра(I).

52. Приведите химические формулы и названия известных вам оксидов железа. Сравните кислотно-основные свойства соответствующих им гидроксидов (уравнения реакций).

53. Приведите структурные формулы и названия всех кислородсодержащих кислот хлора и укажите для них степень окисления и электронную конфигурацию атома хлора.

54. Приведите структурные формулы известных Вам оксидов серы и кислот, им соответствующих. Укажите степени окисления в них серы. Сравните их химические свойства (уравнения реакций).

55. Приведите структурные формулы, названия и укажите степени окисления атомов для следующих соединений:  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{BaMnO}_4$ ,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ .

56. Напишите формулы всех известных Вам водородных и кислородных соединений фосфора. Приведите их названия и укажите степень окисления атома фосфора.

57. Известняк в качестве источника кальция используется для получения гашеной, негашеной и белильной (хлорной) извести, гипса, двойного суперфосфата и карбида кальция. Напишите формулы указанных соединений и замените тривиальные названия на принятые по химической номенклатуре. Для любых трех из этих соединений напишите уравнения реакций их получения из известняка с указанием условий проведения, назовите области их применения.

58. Приведите химические формулы соединений, которые известны под исторически сложившимися тривиальными названиями, которые использу-

ются до сих пор: алхимическое золото, свинцовые белила, купоросное масло, нашатырный спирт, веселящий газ, уксусная кислота, желтая кровяная соль, бертолетова соль, квасцы (алюмокалиевые, железоммонийные и др.), серебряная амальгама, аспирин, болотный газ, ляпис, фосген, хромпик, глинозем, поташ, пергидроль, сухой лед, хлорная известь. Назовите их по химической номенклатуре и укажите, к каким классам они относятся.

59. Нарисуйте структурные формулы всех аммонийных солей ортофосфорной кислоты и назовите их. Для любой из этих солей напишите два уравнения реакций ее получения, используя разные исходные вещества.

60. Назовите следующие соединения:  $\text{MnS}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ . Определите в них степени окисления марганца и укажите электронную конфигурацию его иона.

61. Определите число молекул кристаллизационной воды в кристаллогидрате сульфата алюминия, если в 6,66 г этого соединения содержится  $1,806 \cdot 10^{23}$  атомов кислорода.

62. В каком из трех кубиков одинакового размера (один – из алюминия, второй – из золота, третий – из льда) содержится большее число атомов? Во сколько раз они отличаются? *Указание:* значения плотности равны 2,7; 19,3; 0,91 г / см<sup>3</sup> соответственно.

63. Кристаллическую решетку элемента полония можно представить состоящей из повторяющихся в пространстве кубиков (их называют элементарными ячейками), в вершинах которых располагаются атомы. Определите количество атомов в 1 см<sup>3</sup> кристалла, размер ребра кубической элементарной ячейки и атомный радиус  $R_0$  в кристалле. *Указание:* плотность полония равна 9,4 г / см<sup>3</sup>.

### Газовые законы

64. В минерале шабазите состава  $x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2 \cdot u\text{H}_2\text{O}$  содержание алюминия составляет 10,7 мас. %. Для установления его точного химического состава образец массой 0,506 г прокалывают, а получившийся дегидратированный образец массой 0,398 г нагревают с избытком плавиковой кислоты, при этом выделяется 89,6 мл тетрафторида кремния (н. у.). Определите состав минерала (значения  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $u$ ).

65. Образец состоит из смеси сульфата аммония и кристаллогидрата сульфата натрия. При действии на 0,586 г этой смеси концентрированной щелочью при нагревании выделяется 89,6 мл аммиака (н. у.). При действии на водный раствор точно такого же количества смеси избытком раствора хлорида бария получается 0,699 г осадка. Определите состав кристаллогидрата.

66. Вычислите среднюю массу одной молекулы газа, получающегося при взаимодействии карбида кальция с «тяжелой водой», в которой атомное соотношение  $D / H = 0,200$ .

67. Плотность гидрида лития составляет  $0,78 \text{ г / см}^3$ . Какой объем LiH содержит такое же количество атомов H, как 1 моль молекулярного водорода? Какое давление создает 1 моль молекулярного водорода в данном объеме при  $T = 0^\circ\text{C}$ , если считать, что для него в этом состоянии выполняются законы идеальных газов?

68. Сколько атомов содержится в 1,0 л жидкого водорода (плотность  $0,071 \text{ г / см}^3$ )? Какую массу порошкообразного палладия (палладиевая чернь) можно насытить этим количеством водорода при переведении его в газообразное состояние при атмосферном давлении и температуре  $19^\circ\text{C}$ , если известно, что 1 объем черни (плотность  $12,02 \text{ г / см}^3$ ) в этих условиях поглощает 850 объемов водорода? Сколько атомов водорода приходится на один атом палладия в полученном насыщенном водородом порошке?

69. В баллоне объемом 50 л под давлением 10 атм при  $T = 25^\circ\text{C}$  находится смесь озона и кислорода массой 737 г. Рассчитайте содержание озона в смеси (мол. % и мас. %).

70. Сколько молекул диоксида углерода находится в помещении заданного Вами объема, полностью заполненного выдыхаемым людьми воздухом, в котором содержание диоксида углерода составляет 3 мас. % (н. у.)? *Указание:* средняя молярная масса этого воздуха примерно  $29 \text{ г / моль}$ .

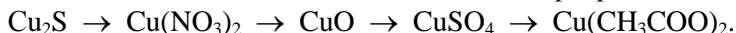
71. Какой объем при н. у. занимает бутен-1, в котором содержится  $2,41 \cdot 10^{26}$  атомов водорода? Как изменится этот объем при повышении температуры до  $50^\circ\text{C}$  и уменьшении давления до 0,50 атм?

### Химические свойства неорганических соединений

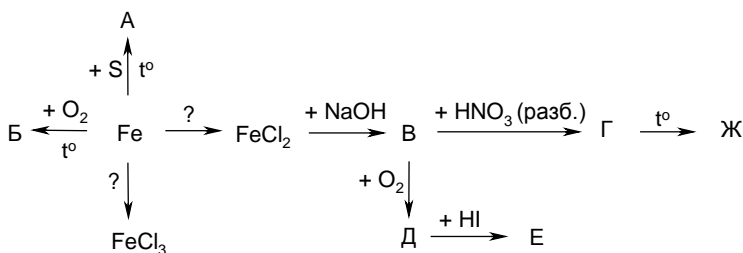
72. Какие из перечисленных веществ могут взаимодействовать попарно при обычных условиях: S(тв.), Fe(тв.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (разбавл.),  $\text{K}_2\text{CO}_3$ (раствор),  $\text{ZnSO}_4$ (раствор)? Напишите уравнения реакций. Как нужно изменить условия, чтобы увеличить число протекающих реакций?

73. Для обезвоживания аммиака, диоксида углерода и кислорода вам предлагаются следующие осушители:  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ),  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaO}$ . Какой из осушителей Вы выберете для каждого из трех газов? Запишите уравнения реакций, обосновывающие правильность вашего выбора и принцип действия этих осушителей.

74. Напишите полные уравнения реакций с указанием условий и названиями всех веществ для последовательности превращений:



75. Напишите полные уравнения реакций превращения железа и его соединений, заменив знаки вопроса и обозначения А, Б, В, Г, Д, Е, Ж на химические формулы:



76. Что такое «кислотный дождь» и как он образуется? Приведите уравнения реакций.

77. Опишите химическими реакциями механизм образования озона в стратосфере. Что является причиной истощения озонового слоя Земли?

78. Напишите уравнения всех окислительно-восстановительных реакций, которые могут протекать попарно между указанными веществами:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{C}$  (графит),  $\text{HNO}_3$  (конц.). Укажите условия их проведения.

79. Нерастворимые сульфиды большинства металлов обычно получают при добавлении сульфидов щелочных металлов к раствору соли металла. В случае алюминия и хрома вместо сульфидов при этом образуются осадки других соединений. Объясните этот факт и предложите другой способ получения этих сульфидов. Что происходит при действии воды на эти сульфиды? Напишите все уравнения реакций.

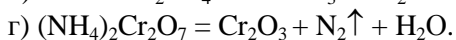
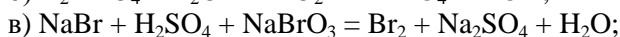
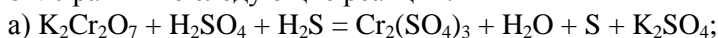
80. Почему при действии концентрированной серной кислоты на бромиды металлов выделяется диоксид серы, а на иодиды – сероводород? Напишите уравнения реакций.

81. Для позолоты используют не только «настоящее золото», но и сульфиды золотистого цвета:  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{SnS}_2$ . Попробуйте удалить позолоту с двух изделий, одно из которых имеет настоящее золотое покрытие, а второе – из любого указанного сульфида. В вашем распоряжении любые химические реагенты. Напишите уравнения реакций. *Указание:* сами изделия устойчивы к действию химических реагентов.

82. Почему реакции взаимодействия многих простых и сложных веществ с фтором называют «горением»? Приведите примеры таких реакций. К какому типу они относятся?

83. Приведите пример амфотерного неорганического соединения. Напишите уравнения реакций, подтверждающие его амфотерные свойства.

84. Уравняйте следующие реакции:



Что общего у перечисленных реакций и чем они отличаются?

85. Смесь, содержащую эквимольные количества карбоната и гидрокарбоната двухвалентного металла, нагрели до полного прекращения выделения газа, при этом масса полученного сухого остатка в 2,34 раза меньше массы исходной смеси. Определите, соли какого металла использованы для опыта?

86. Получите из металлической меди соединение  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ , назовите его. Напишите реакцию его диссоциации в водном растворе.

87. Напишите пять уравнений реакций с участием азотной кислоты, в каждой из которых степень окисления азота меняется по-разному.

88. Получите максимально возможное число соединений из  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и продуктов их взаимодействия, не используя электрический ток и другие реагенты (кроме катализаторов). Напишите все уравнения реакций и укажите их условия.

89. Напишите уравнения реакций, которые будут протекать при взаимодействии алюминия с:

- а) углеродом при нагревании;
- б) концентрированной серной кислотой при нагревании;
- в) водным раствором щелочи;
- г) разбавленной азотной кислотой.

90. Получите максимально возможное число веществ из серы, кислорода и водорода, используя их реакции между собой и продуктами их взаимодействия. Не разрешается применение электрического тока и других реагентов (кроме катализаторов). Напишите уравнения реакций с указанием условий их проведения.

91. Для получения «серебряной» краски в качестве пигмента используют мелкодисперсный порошок серебра или алюминиевую пудру. Предложите способ перевода этих пигментов в раствор и с помощью химических реакций установите их состав. Напишите уравнения реакций и укажите их характерные признаки, по которым можно различить пигменты.

92. Напишите уравнения реакций, протекающих при пропускании следующих газов через взятые в избытке растворы:

- а) аммиака в раствор серной кислоты;
- б) углекислого газа в раствор карбоната натрия;
- в) сероводорода в раствор перманганата калия;
- г) диоксида серы в раствор щелочи с добавлением пероксида водорода.

Назовите образующиеся при этом соединения.

93. Разделите с помощью химических превращений механическую смесь металлических меди, железа и цинка и получите в результате растворы сульфатов этих металлов.

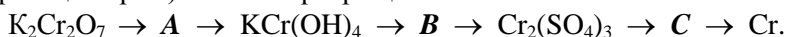
94. Из имеющихся у вас растворов хлорида магния, гидроксида натрия и фосфорной кислоты с помощью химических реакций получите максимальное число других соединений. Напишите все уравнения реакций и назовите полученные продукты.

95. Напишите уравнения реакций термического разложения следующих солей: гидрокарбонат калия, нитрат аммония, хлорат калия, перманганат калия, хлорид аммония, дихромат аммония, карбонат серебра. Какие из этих реакций являются окислительно-восстановительными? По каким признакам и с помощью каких химических реакций можно установить состав образующихся при этом газообразных продуктов (уравнения реакций)?

96. Какую из перечисленных калиевых солей – дихромат, хлорат (с катализатором  $\text{MnO}_2$ ), нитрат, перманганат – вы возьмете для получения из 100 г этой соли максимального количества кислорода? Напишите уравнения реакций. Какие соединения других классов, кроме солей, можно использовать для получения кислорода (уравнения реакций)?

97. Напишите уравнения реакций растворения цинка в концентрированной и разбавленной азотной и серной кислотах. К каким типам относятся указанные реакции?

98. Напишите все уравнения реакций и определите вещества  $A$ ,  $B$ ,  $C$  (содержащие хром) в схеме превращений:



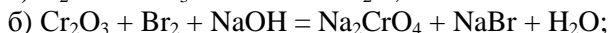
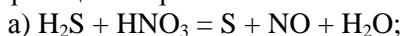
99. Какие химические превращения протекают при пропускании через водные суспензии (взвеси) разных карбонатов: а) кальция; б) железа(II); газообразных: 1) кислорода; 2) диоксида углерода; 3) бромоводорода? Напишите для каждого из шести вариантов уравнения реакций и укажите их внешние признаки.

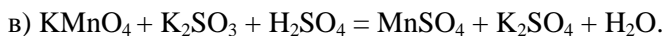
100. Напишите уравнения реакций для схемы превращений соединений азота:  $\text{N}^0 \rightarrow \text{N}^{-3} \rightarrow \text{N}^{+2} \rightarrow \text{N}^{+4} \rightarrow \text{N}^{+5} \rightarrow \text{N}^{+2}$ . Укажите условия реакций и названия продуктов.

101. Для перевода в растворимое состояние минералов предлагаются следующие химические операции: а) для  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (малахит) – растворение в  $\text{HCl}$ ; б) для  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (нефелин) – сплавление со щелочью; в) для  $\text{ZnS}$  (сфалерит) – растворение в концентрированной серной кислоте. Напишите соответствующие уравнения реакций.

102. В чем сходство и различие физических и химических свойств хлорида аммония и хлоридов щелочных металлов? Приведите уравнения реакций.

103. Укажите окислители и восстановители в каждой из приведенных ниже реакций и проставьте в них стехиометрические коэффициенты:



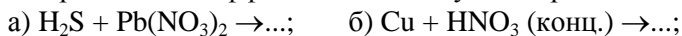


Приведите пример химической реакции, в которой  $\text{Br}_2$  является восстановителем.

104. Какие **два** реагента вступили в реакцию, если при этом образовались **только** следующие вещества (стехиометрические коэффициенты не указаны): а)  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaCl} + \text{CO}_2$ ; б)  $\text{FeCl}_2 + \text{I}_2 + \text{HCl}$ ; в)  $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$ ? Напишите уравнения реакций и укажите их условия.

105. Какие **два** реагента вступили в реакцию, в результате которой образовались **только** следующие вещества (стехиометрические коэффициенты не указаны): а)  $\text{NO}_2$ ; б)  $\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ ; в)  $\text{CaHPO}_4 + \text{CaSO}_4$ ; г)  $\text{Fe} + \text{CO}_2$ ? Напишите уравнения реакций и укажите их условия. Как эти реакции используются в промышленности?

106. Укажите состав конечных продуктов, назовите их и расставьте стехиометрические коэффициенты в следующих реакциях:



Опишите внешние признаки этих реакций.

107. Почему кремний не растворяется в азотной кислоте, хотя и окисляется ею? Обычно для растворения кремния используют смесь азотной и плавиковой кислот. Напишите уравнения реакций, объясняющие этот факт. Предложите другой способ перевода кремния в раствор.

108. Осуществите следующие превращения:

$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaAlO}_2 \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ . Напишите уравнения реакций с указанием условий проведения.

109. Укажите максимально возможное число способов получения кислорода (уравнения реакций с указанием условий проведения).

110. Напишите уравнения реакций, протекающих между следующими парами веществ, и опишите визуальные признаки реакций:

а) сульфид цинка и соляная кислота;

б) железо и азотная кислота;

в) нитрат серебра и цинк;

г) гидрокарбонат меди и азотная кислота.

111. В Вашем распоряжении только сера, натрий, вода и воздух. Используя химические реакции с участием этих веществ, получите максимальное количество соединений серы. Напишите уравнения реакций с условиями их проведения и назовите все соединения.

112. Приведите по две реакции получения: а) кислых; б) основных; в) средних солей любых неорганических кислот. Назовите эти соли.



113. Напишите уравнения реакций растворения цинка в концентрированной и разбавленной азотной и серной кислотах. К каким типам относятся указанные реакции?

114. Напишите максимальное количество уравнений реакций, приводящих к образованию газообразных продуктов, используя только следующие соединения: гидроксид натрия, нитрат серебра, ацетат натрия, гидрофторид (кислый фторид) калия, хлорид аммония, вода. Разрешается использовать нагревание и электролиз.

115. Химический комбинат потребляет в качестве сырья природный газ (основной компонент – метан), воду и воздух. Назовите не менее трех неорганических продуктов, которые он может производить. Напишите для них уравнения реакций с указанием условий.

116. Напишите химические реакции (укажите их тип), описывающие следующие процессы:

а) входящие в состав спичек сера и сульфид сурьмы(III) при высокой температуре взаимодействуют с хлоратом калия с выделением газа с характерным запахом;

б) старинные картины темнеют за счет взаимодействия свинцовых белил (гидроксокарбонат свинца) с сероводородом атмосферы, а при их реставрации краски осветляют раствором пероксида водорода;

в) для предотвращения потери азота к навозному компосту добавляют двойной суперфосфат, при этом выделяющийся при разложении мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  водой аммиак превращается в еще одно удобрение (назовите его).

117. Почему до сих пор при окраске стен кухни наиболее гигиенически оптимальной является известковая побелка?

118. Почему при добыче серного колчедана в шахте возникает опасность самопроизвольного образования серной кислоты в результате его взаимодействия с кислородом и водой?

119. Напишите уравнения химических реакций, описывающие следующие процессы:

а) обработка раствором аммиака кожных покровов при химических ожогах бромом;

б) обработка поверхностей раствором хлорного железа для ликвидации следов пролитой ртути;

в) удаление пятен перманганата калия действием уксуснокислого раствора сульфита натрия;

г) растворение посудной эмали, содержащей оксиды алюминия, цинка и кремния, в щелочной среде при нагревании.

120. Напишите уравнения реакций, которые протекают при действии воды на следующие соединения:  $\text{SO}_2$ ;  $\text{H}_2\text{Se}$ ;  $\text{CO}$ ;  $\text{CaCl}_2$ ;  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ;  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CaC}_2$ .

121. В Вашем распоряжении серебряный порошок и растворы кислот и оснований, обычно имеющиеся в химической лаборатории. Напишите уравнения реакций, приводящих к получению соединения состава  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ . К какому классу оно относится и как называется? Сколько граммов порошка металла (нерастворимые в кислотах примеси составляют 5,0 мас. %) потребуется для получения 20 г этого соединения?

122. Какие процессы протекают при растворении в воде: а) пентаоксида фосфора; б) фосфата натрия? Какие частицы присутствуют в полученных растворах? Напишите уравнения реакций. В каком интервале находятся значения pH этих растворов?

123. Из порошкообразной смеси, содержащей гидрокарбонат натрия, железо, алюминий и сульфат бария, выделите все соединения в индивидуальном виде (уравнения реакций с указанием условий).

124. В трех пробирках находятся водные растворы нитратов трех разных металлов с равной молярной концентрацией катионов, которые имеют одну и ту же электронную конфигурацию  $[\text{Ne}]$ . Различаются ли pH этих растворов? Как с помощью только одного химического реагента различить эти растворы? Ответы обоснуйте уравнениями реакций.

125. Лаборанту дали указание использовать для поглощения образующихся в химических опытах газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) четыре склянки с растворами: а)  $\text{KMnO}_4$  (подкисленный); б)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ; в)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; г)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Надеюсь на его химическую грамотность, не назвали, какие растворы для каких газов предназначены. Помогите лаборанту правильно выбрать поглотители и обоснуйте все предложенные вами варианты уравнениями химических реакций.

126. В трех разных пробирках находятся растворы поваренной соли, пищевой соды и аммиачной селитры. Как можно различить эти растворы, не проводя химические реакции? Свой ответ обоснуйте с химической точки зрения. Пробовать и нюхать растворы нельзя!

127. Предложите химический способ очистки метана от примесей диоксида углерода и триметиламина (уравнения реакций).

128. С помощью каких химических реакций можно различить следующие минералы: известняк  $\text{CaCO}_3$ , малахит  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , пирит  $\text{FeS}_2$ ? Напишите уравнения реакций и укажите внешние признаки этих реакций.

129. Предложите способ разделения и выделения чистых металлов из смеси порошкообразных золота, меди, магния и цинка. Напишите все уравнения реакций с указанием условий их проведения.

130. Не имея в своем распоряжении никаких реагентов, различите этиловый спирт, воду, водный раствор гидрокарбоната кальция и бензол, находя-

щиеся в четырех сосудах без этикеток. Опишите Ваши действия. Нюхать и пробовать на вкус растворы запрещено.

131. В Вашем распоряжении водные растворы сероводорода, перманганата калия (подкислен серной кислотой), бромоводорода, сульфата железа(II), нитрата бария. Напишите уравнения всех реакций, протекающих попарно между этими веществами. Укажите визуальные признаки этих реакций.

132. Имея в своем распоряжении только кальций, фосфор, воздух и воду, с помощью химических реакций получите максимальное количество соединений кальция. Напишите уравнения реакций с условиями их проведения и назовите эти соединения.

133. В трех стаканах находится водный раствор перманганата калия. В первый стакан добавили серной кислоты, во второй – гидроксид калия. Что произойдет при добавлении избытка сульфита калия в каждый из трех стаканов? Объясните Ваши наблюдения уравнениями реакций.

### **Расчеты по закону стехиометрии и уравнениям реакций**

134. Содержание кремния и кислорода в земной коре составляет 27,6 и 47,2 мас. % соответственно. Каких атомов – кремния или кислорода – больше в земной коре и во сколько раз? Рассчитайте, какая часть кислорода связана с кремнием в виде диоксида.

135. Сколько атомов кислорода и водорода содержится в 5,00 г медного купороса?

136. Приведите структурную формулу и название кислоты, в которой содержание селена составляет 61,22 мас. %, а кислорода – 37,22 мас. %.

137. Минерал содержит 80 мас. % пирита  $\text{FeS}_2$  и 5 мас. % халькопирита  $\text{CuFeS}_2$ . Сколько литров 95 мас. %-й серной кислоты (плотность 1,83 г / мл) можно получить из одной тонны минерала, если ее выход составляет 70 % от теоретического?

138. Минерал изумруд содержит в виде оксидов следующие элементы, в мас. %: Be – 5,0; Al – 10,0; Si – 31,0. Хром, ответственный за зеленую окраску изумруда, содержится в нем в незначительных количествах и его можно не принимать в расчет. Напишите химическую формулу изумруда.

139. Содержание кислорода в соли состава  $\text{CaЭ}_2\text{O}_2$  составляет 22,4 мас. %. Установите химическую формулу соли и назовите ее. Какая кислота ей соответствует? Предложите способ получения этой соли (уравнения реакций).

140. Химический элемент кремний имеет три стабильных изотопа:  $^{30}\text{Si}$  (3,05 мол. %),  $^{29}\text{Si}$  и  $^{28}\text{Si}$ . Вычислите содержание (мол. %) самого распространенного изотопа кремния. Укажите, какие элементарные частицы и в каких количествах входят в состав атома каждого из изотопов этого элемента. Как будут отличаться молярные массы диоксида кремния, имеющего

разный изотопный состав, если учесть, что кислород имеет три стабильных изотопа с массовыми числами 16, 17, 18?

141. Порошкообразный титан (плотность  $4,5 \text{ г/см}^3$ ) способен поглотить при  $20^\circ\text{C}$  и  $P = 1 \text{ атм}$  до 1 800 объемов водорода. Рассчитайте содержание водорода (мас. %) и атомное соотношение  $\text{H/Ti}$  в порошке титана, насыщенном водородом при этих условиях.

142. Для определения точного химического состава глинистого минерала каолинита  $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  его образец массой 0,258 г полностью дегидратируют, а получившийся образец массой 0,222 г обрабатывают избытком плавиковой кислоты при нагревании, при этом выделяется 0,0448 л тетрафторида кремния (н. у.). Установите состав минерала.

143. В асбесте содержатся элементы, в мас. %:  $\text{Ca} - 9,6$ ;  $\text{Mg} - 17,3$ ;  $\text{Si} - 26,9$ . Установите мольное отношение оксидов в этом минерале и запишите его эмпирическую формулу.

144. В катализаторах окисления  $\text{SrFe}_{(1-x)}\text{Mo}_{0,5x}\text{O}_{3-z}$  со структурой перовскита атомы железа имеют разные степени окисления, +3 и +4. Рассчитайте их атомное соотношение и значение  $z$  для образца катализатора с  $x = 0,20$  и содержанием кислорода 23,3 мас. %. Каким степеням окисления железа соответствует минимально и максимально возможное содержание кислорода в этих катализаторах? *Указание:* степень окисления молибдена +6.

145. В минерале браунмиллерите состава  $\text{SrFeO}_{3-z}$  атомы железа находятся в двух степенях окисления, +3 и +4. Установите их атомное соотношение и значение  $z$  для образца минерала, в котором содержание кислорода равно 23,7 мас. %. Каким степеням окисления железа соответствует минимально и максимально возможное содержание кислорода в минерале?

146. Минерал ковеллин, используемый как сырье для получения меди, содержит 80 мас. %  $\text{CuS}$  и 20 мас. % не реагирующих с водородом примесей. При реакции гидрида магния с водой выделяется 25,0 л водорода ( $32^\circ\text{C}$ , 1,00 атм). Какое количество ковеллина можно восстановить указанным количеством водорода, если для количественного протекания реакции требуется 20 %-й избыток водорода по сравнению со стехиометрией реакции? Напишите все уравнения реакций.

147. При завершении электролиза 400 мл раствора нитрата меди масса одного из инертных электродов увеличилась на 1,28 г. Рассчитайте pH получившегося раствора и объем 0,200 М раствора  $\text{NaOH}$ , необходимый для его полной нейтрализации. *Указание:* объем раствора при электролизе не меняется.

148. Напишите уравнения реакций, протекающих при электролизе с использованием инертных (угольных) электродов: а) раствора сульфата калия; б) раствора бромида кальция; в) раствора хлорида меди; г) расплава гидроксида натрия. Как меняется значение pH раствора вблизи электродов в процессе электролиза растворов а, б, в?

149. Сравните процессы электролиза на инертных электродах: I) водных растворов и II) расплавов для следующих соединений: а) гидроксида калия; б) хлорида лития; в) фторида серебра.

Приведите уравнения реакций и дайте пояснение.

150. Напишите уравнения реакций, протекающих при электролизе с инертными электродами следующих солей: а) нитрата серебра; б) хлорида меди(II); в) бромида кальция (водные растворы); г) оксида алюминия; д) хлорида бария (расплавы).

151. Газ, образующийся при электролизе расплава 69,0 г смеси бромидов натрия и калия, взятых в молярном отношении 1 : 3, пропускают в раствор ароматического амина  $R_2N-C_6H_5$  (R – алкил). В результате реакции образуется 28,6 г конечного продукта, что составляет 80 % от теоретического. Определите химический состав амина и назовите его.

152. При электролизе 188 г «тяжелой воды», обогащенной дейтерием, протекающем количественно, выделившийся на катоде газ при 100 °С и давлении  $2,03 \cdot 10^5$  Па занимает объем 153 л. В каком молярном соотношении находятся изотопы водорода в «тяжелой воде»?

153. При полном растворении 18,4 г смеси металлического железа и оксида железа (II) в избытке разбавленной HCl выделяется газ, занимающий при температуре 60 °С и давлении 2,00 атм объем 2,73 л. Сколько чистого металлического железа можно получить из этого раствора, подвергнув его электролизу с инертными электродами, если выход равен 90 % от теоретического?

154. Электролиз 400 г 8,5 мас. %-го раствора нитрата серебра проводили до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 25,0 г. Определите качественный состав и концентрацию полученного при этом раствора и массу веществ, выделившихся на инертных электродах.

155. При электролизе (с инертными электродами) 250 мл водного раствора, содержащего соляную кислоту и хлорид меди(II), масса катода увеличилась на 1,28 г, а на аноде выделилось 6,50 л газа (н. у.). В полученном после электролиза растворе концентрация соляной кислоты составляет 0,10 моль / л. Определите молярные концентрации компонентов в исходном растворе и объем (н. у.) газа, выделившегося на катоде. *Указание:* объем раствора не изменился.

156. Водный раствор минерала сильвинита  $KClNaCl$  объемом 100 мл подвергают электролизу с инертными электродами, в результате чего на аноде выделяется 112 мл хлора (н. у.). Рассчитайте молярную концентрацию соли в исходном растворе и значение pH раствора после электролиза. Какой объем 0,250 М раствора серной кислоты требуется для его полной нейтрализации? *Указание:* объем раствора при электролизе не меняется.

157. Газ, образующийся при термическом разложении 44 г минерала, содержащего малахит  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  и примесь оксида меди (II), пропускают через известковую воду, образующийся осадок отделяют и прокаливают до полного разложения, при этом масса твердого остатка составляет 8,4 г. Определите содержание примеси в минерале (мас. %).

158. Полученные при термическом разложении 1,0 моль нитрита аммония, 2,0 моль нитрата аммония и 3,0 моль нитрата железа(II) газообразные продукты осушили и поместили в баллон объемом 40 л при температуре 30 °С. Напишите уравнения всех реакций. Рассчитайте давление в баллоне с газовой смесью и ее среднюю молярную массу.

159. Рассчитайте соотношение объемов (при одинаковых температуре и давлении) всех газообразных продуктов термического разложения 1,0 моль следующих солей: дихромата аммония, гидрокарбоната аммония, нитрата аммония, нитрата меди(II).

160. Полученные при термическом разложении 1,0 моль гидрокарбоната натрия, 1,0 моль гидрокарбоната кальция 1,0 моль карбоната кальция газообразные продукты пропустили через осушитель и поместили в баллон объемом 50 л при температуре 20 °С. Напишите уравнения реакций разложения и рассчитайте давление в баллоне с газовой смесью.

161. Осадок, образующийся при сливании 1 000 мл 10 %-го раствора (плотность 1,10 г / мл) хлорида бария и 200 мл 20 %-го раствора (плотность 1,14 г / мл) серной кислоты, отфильтровывают, а фильтрат осторожно упаривают до образования сухого кристаллического остатка. Рассчитайте массу полученного при этом дигидрата хлорида бария.

162. При гидролизе хлорида фосфора(V) образовалось 2,5 моль хлороводорода. Рассчитайте массу осадка, образующегося при добавлении к полученному при гидролизе раствору избытка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

163. При проведении твердофазного синтеза смесь порошков алюминия и серы нагрели в атмосфере аргона до полного протекания реакции, охладили и разделили на две равные по массе части. На одну часть действовали раствором щелочи (в избытке), а на другую – раствором соляной кислоты (в избытке), при этом соотношение объемов выделившихся газообразных продуктов оказалось равным 1,00 : 3,00. Напишите все уравнения реакций и определите содержание компонентов в исходной смеси (мол. % и мас. %).

164. Определите массовую долю основного вещества в образце мрамора (природного  $\text{CaCO}_3$ ), если при термическом разложении его навески массой 7,85 г выделилось 1,52 л диоксида углерода (н. у.).

165. После выдерживания цинковой пластинки массой 80,0 г в растворе  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ее масса увеличилась до 94,2 г. Сколько граммов свинца выделилось на пластинке?

166. Химический состав минерала мирабилита соответствует формуле  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Доставленный в лабораторию образец содержит кроме мирабилита нерастворимые в воде и нелетучие примеси. После растворения части этого образца массой 0,8050 г в воде и отделения примесей фильтрованием к раствору добавлен избыток хлорида бария, масса полученного при этом осадка составляет 0,4560 г. Рассчитайте массу воды, образующейся при прокаливании 1,000 г этого образца до безводного состояния.

167. При растворении в воде некоторого количества пероксида натрия получено 400 мл раствора с  $\text{pH} = 14$ . Вычислите объем выделившегося при этом газа при температуре 30 °С и давлении 2 атм.

168. Напишите уравнения химических реакций с указанием условий их проведения:  $\text{NH}_4\text{X}$  (X – галоген)  $\rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ . Какой галогенид используется в этой схеме превращений в качестве исходного, если из 588 г  $\text{NH}_4\text{X}$  получается 1,00 л 50,0 %-й азотной кислоты (плотность 1,30 г / мл), выход которой составляет 65 % от теоретического.

169. Газ, образовавшийся в результате химической реакции 2,00 г водорода с 2,00 г хлора, поглощается в 560 мл воды (без изменения объема). Рассчитайте  $\text{pH}$  полученного раствора. Как сместится равновесие этой экзотермической реакции при повышении давления и понижении температуры? Что вы знаете об условиях и механизме протекания этой реакции?

170. Ядовитый газ состоит только из серы и углерода и имеет плотность по воздуху 2,62. Газы, образующиеся при полном сгорании 0,100 моль этого газа, пропускают в 500 мл раствора 10,0 %-го гидроксида калия с плотностью 1,12 г / мл. Определите качественный и количественный (мас. %) состав получившегося раствора.

171. Для очистки 10,0 г технического иода, содержащего нелетучие примеси, его возгоняют в вакууме, при этом объем полученной газовой фазы, содержащей только молекулярный иод, составляет 2,78 л при 200 °С и давлении  $5 \cdot 10^4$  Па. При нагревании иода в том же объеме до 850 °С происходит частичная диссоциация его на атомы, при этом давление увеличивается в 2,5 раза. Определите: а) процентное содержание примеси в препарате; б) степень диссоциации иода при 850 °С.

172. В металлическом герметичном сосуде («бомбе») при температуре 125 °С находятся пропан и кислород, парциальные давления которых равны 0,1 и 0,8 атм соответственно. После инициирования реакции горения, которая протекает до конца, «бомбу» охлаждают до начальной температуры. Рассчитайте состав газовой смеси (в мольных и массовых процентах) и давление в бомбе после реакции.

173. Рассчитайте максимальный объем хлора (н. у.), который можно получить, если в вашем распоряжении 10 г хлорида калия, 2,0 г перманганата калия, 20 мл 94 %-й серной кислоты (плотность 1,83 г / мл).

174. Газообразные продукты полного термического разложения 97,2 г образца, состоящего из смеси минералов  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  (доломита) и  $\text{MgCO}_3$  (магнезита), пропускают в известковую воду, при этом образуется 55,0 г карбоната и 44,6 г гидрокарбоната кальция. Определите содержание минералов в образце (мас. %).

175. Смесь этана и этилена занимает при н. у. объем 10,0 л. К ней добавляют газ, выделяющийся при взаимодействии 13,5 г алюминия с избытком раствора щелочи, и полученную газовую смесь нагревают в реакторе с Pd-катализатором. После завершения реакции ее объем уменьшается до 20,0 л (н. у.).

а) Определите состав исходной смеси углеводородов (объемные %).

б) Сколько моль полиэтилена со средней степенью полимеризации  $n = 1000$  можно получить из  $1\,000\text{ м}^3$  исходной смеси этана и этилена, считая выход продукта равным теоретическому?

176. При приготовлении платинового катализатора 2,00 кг гранул оксида алюминия, содержащего 10,0 мас. % воды, полностью впитывают раствор, полученный разбавлением 5,0 мл 10,0 %-го раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (плотность  $1,05\text{ г / см}^3$ ). После прокаливании гранул в токе водорода на поверхности безводного оксида алюминия образуется тонкая пленка металлической платины. Сколько атомов алюминия приходится на один атом платины в полученном катализаторе?

177. Рассчитайте концентрации кислот, полученных при количественном взаимодействии 100 мл 0,01 М водного раствора сероводорода с газообразным хлором, который при давлении 1 атм и температуре  $25\text{ }^\circ\text{C}$  занимает объем 97,8 мл. *Указание:* объем раствора не меняется.

178. Три соли аммония – дихромат, нитрат и карбонат, в количестве 0,1 моль каждой независимо подвергаются полному термическому разложению. Образующиеся газообразные продукты пропускают сначала через раствор известковой воды, затем – через раствор серной кислоты и, наконец, через трубку, заполненную прокаленным оксидом кальция. Напишите уравнения реакций и рассчитайте, какой объем занимает оставшаяся газовая смесь при  $40\text{ }^\circ\text{C}$  и  $P = 2\text{ атм}$ .

179. Для получения железа из руды, содержащей 32,0 мас. % оксида железа(III) и 11,6 мас. %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , в качестве восстановителя используют оксид углерода(II), который требуется в 20 %-м избытке. Сколько баллонов этого газа объемом 50,0 л каждый необходимо для получения металла из 1,00 т этой руды, если при температуре  $30\text{ }^\circ\text{C}$  давление в баллоне составляет 150 атм?

180. Образец лунного грунта содержит 16,2 мас. % кальция, 22,5 мас. % железа, а также кремний и кислород. При обработке 5,00 г этого образца фтороводородной кислотой при нагревании выделяется 0,896 л (н. у.) газообразного продукта. Установите химический состав (эмпирическую формулу) лунного минерала.



181. Газ, выделяющийся при обработке 22,9 г двойного оксида марганца  $x\text{MnO} \cdot y\text{MnO}_2$  избытком концентрированной соляной кислоты, при температуре 100 °С и атмосферном давлении занимает объем 3,06 л. Установите состав оксида.

182. При обработке 1,18 г двойного оксида марганца  $x\text{MnO} \cdot y\text{MnO}_2$  избытком концентрированной соляной кислоты при нагревании выделяется 0,168 л газа (н. у.). Установите состав оксида.

183. Герметичный толстостенный сосуд заполняют смесью трех газов, полученных следующими способами:

- а) разложение 24,5 г  $\text{KClO}_3$  в присутствии диоксида марганца;
- б) электролиз расплава 11,9 г  $\text{KBr}$ ;
- в) растворение 65,4 г цинка в растворе серной кислоты. Смесью взрывают, охлаждают. Рассчитайте концентрацию (мас. %) получившегося при этом раствора кислоты.

184. «Бомбу» заполняют смесью трех газов, полученных следующими способами:

- а) разложение 60,6 г нитрата калия;
  - б) электролиз расплава 4,76 г  $\text{KBr}$ ;
  - в) растворение 27,0 г алюминия в растворе щелочи.
- Смесью взрывают и охлаждают. Рассчитайте концентрацию (мас. %) полученного раствора кислоты.

185. Минералы сфалерит  $\text{ZnS}$  и галенит  $\text{PbS}$  часто присутствуют в рудах совместно. Для установления точного состава минерала образец обожгли на воздухе и получили 1,57 л (н. у.) газообразного продукта, а оставшийся твердый остаток растворили в азотной кислоте. Из полученного раствора действием серной кислоты выделен белый кристаллический осадок массой 6,06 г. Определите мольное отношение минералов в руде.

### **Растворы. Равновесия в растворах электролитов**

186. Напишите уравнения реакций, характеризующие кислотно-основные свойства воды. Что такое ионное произведение воды? Какие процессы протекают при растворении в воде неорганических солей различного типа (уравнения реакций)?

187. Приведите примеры обратимого и необратимого гидролиза солей (по два уравнения реакций). Какие факторы способствуют протеканию гидролиза? Как можно его предотвратить?

188. Какие химические реакции протекают при длительном хранении на воздухе в открытых сосудах водных растворов: а) карбоната натрия; б) сульфита калия; в) иодида калия? Как при этом меняются значения pH растворов по сравнению с исходными?

189. Какие процессы протекают при растворении в воде: а) сахарозы; б) фосфорной кислоты; в) хлорида калия; г) ацетата калия; д) нитрата аммония? Напишите уравнения реакций и дайте пояснение.

190. Расположите 0,01 М растворы следующих веществ в порядке повышения значений pH:  $K_2CO_3$ , NaOH, NaCl,  $NH_4Cl$ ,  $HNO_3$ ,  $Na_2CO_3$ . Ответ поясните уравнениями реакций.

191. Сравните степень гидролиза и pH (качественно) в растворах:

- а) 0,1 М ацетата калия и 0,1 М цианида калия;
- б) 0,1 М нитрата аммония и 0,1 М нитрата триэтиламмония.

Напишите уравнения реакций, происходящих в растворах. Изменением каких условий можно уменьшить степень гидролиза или вообще его предотвратить (уравнения реакций)? *Указание:* циановодородная кислота слабее уксусной.

192. Сравните степень гидролиза и pH (качественно) в водных растворах:

- а) 0,1 М ацетата натрия и 0,4 М ацетата натрия;
- б) 0,1 М ацетата натрия и 0,1 М формиата натрия;
- в) 0,1 М хлорида аммония и 0,1 М хлорида диэтиламмония;
- г) 0,1 М раствора хлорида железа (III) при 20 и 60 °С.

Напишите уравнения реакций, происходящих в растворах. Изменением каких условий можно уменьшить степень гидролиза или вообще его предотвратить (уравнения реакций)? *Указание:* а) сравнить только степень гидролиза; б) муравьиная кислота сильнее уксусной.

193. Напишите уравнения реакций, происходящих при сливании равных объемов 1 М растворов следующих веществ:

- а)  $NH_3 + HCl$ ; б)  $NaOH + H_2SO_4$ ; в)  $NaOH + NaHCO_3$ ; г)  $BaCl_2 + NaOH$ .

В какой области будут находиться значения pH полученных растворов? Ответ обоснуйте. Назовите вещества, которые получаются при осторожном испарении воды из этих растворов. К какому классу они относятся? Какова природа химических связей в этих соединениях?

194. Напишите уравнения реакций, протекающих при растворении в воде:

- а) сульфата натрия; б) гидросульфата натрия; в) гидросульфита натрия;
- г) сульфита натрия; д) сульфата аммония. В чем отличие этих процессов? Какие частицы присутствуют в растворах?

195. Какие из перечисленных частиц могут проявлять в водном растворе свойства кислот (сильных или слабых) или оснований (сильных или слабых):  $HS^-$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $NH_3$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $H_2O$ , HF,  $Al(OH)_3$ ,  $SO_2$ ? Напишите уравнения реакций, доказывающие ваше утверждение.

196. Какие процессы происходят при растворении в воде и чем они отличаются для следующих пар веществ: а) глюкоза и хлорид натрия; б) хлорид натрия и хлорид аммония; в) хлорид натрия и карбонат натрия; г) фосфорная кислота и хлороводород? Напишите уравнения реакций.

197. Оксид азота(II), сульфид алюминия, хлор, оксид кальция, нитрид кальция, гидрид натрия, оксид мышьяка(V). Какие из этих веществ взаимодействуют с водой? Напишите уравнения всех химических реакций и назовите продукты реакций.

198. В 200 мл раствора NaOH содержится  $1,204 \cdot 10^{21}$  ионов натрия. Рассчитайте pH этого раствора. Как изменится значение pH при добавлении к этому раствору 100 мл 0,05 М раствора HCl?

199. К 100 мл 0,01 М раствора HCl добавляют: а) 100 мл воды; б) 100 мл 0,02 М раствора NaOH; в) 100 мл 0,01 М раствора NaOH; г) 100 мл 0,01 М раствора HI. Для каждого из четырех вариантов укажите, какие ионы и в каких количествах присутствуют в получившихся после смешения растворах. Как изменится их значение pH по сравнению с исходным раствором?

200. К 100 мл раствора 0,10 М раствора щелочи последовательно прибавляют:

I) 200 мл 0,20 М раствора гидрокарбоната натрия;

II) 5,72 г кристаллической соды (декагидрат карбоната натрия);

III) 100 мл 2,0 М раствора соляной кислоты.

На стадии IV полученный раствор нагревают до полного удаления газообразного продукта. Напишите уравнения реакций, протекающих на всех стадиях процесса: I – IV. Определите молярные концентрации **всех** частиц в растворе после всех четырех стадий. *Указание:* на стадиях II и IV изменения объема не происходит.

201. В двух стаканах находится по 1,0 л 0,03 М HCl. В одном из них растворили 0,02 моль  $\text{CaCl}_2$ , во втором – 0,01 моль металлического цинка. Какие частицы и в каких количествах (моль) находятся в каждом стакане?

202. Сколько ионов натрия содержится в 200 мл раствора NaOH с  $\text{pH} = 13$ ? Сколько мл 5 %-го раствора серной кислоты с плотностью  $1,03 \text{ г / см}^3$  потребуется для реакции с этим раствором до образования кислой соли?

203. Сколько мл 0,5 М HCl нужно добавить к раствору, полученному смешением 150 мл 0,8 %-го раствора NaOH (плотность  $1,0 \text{ г / см}^3$ ) и 50 мл 0,2 М раствора HCl, чтобы получить раствор с  $\text{pH} = 7$ ?

204. Рассчитайте pH раствора сильной кислоты  $\text{HClO}_4$ , в 50 мл которого содержится  $3,01 \cdot 10^{21}$  атомов хлора. Какой объем 0,20 М раствора KOH потребуется для его полной нейтрализации?

205. К 50 мл 13,5 % раствора нитрата магния (плотность  $1,1 \text{ г / см}^3$ ) добавили 2,03 г гексагидрата хлорида магния и 2,46 г гептагидрата сульфата магния.

а) Рассчитайте молярную концентрацию ионов магния в полученном растворе.

б) Сколько мл раствора NaOH с  $\text{pH} = 14$  нужно добавить к данному раствору для количественного осаждения гидроксида магния, если для этого требуется полуторакратный избыток щелочи по сравнению со стехиометрическим количеством? *Указание:* объем раствора при добавлении солей не меняется.

206. Рассчитайте pH и степень диссоциации слабого однокислотного основания в 0,01 М растворе, если в его 100 мл содержится  $1,2 \cdot 10^{19}$  ионов.

207. Газ, образующийся при прокаливании смеси 192 г натриевой соли пропановой кислоты с избытком гидроксида натрия, хлорируют на свету (в условиях дефицита по хлору) до образования монохлорпроизводного (обе реакции протекают количественно). Образующуюся в результате реакции хлорирования газовую смесь пропускают через раствор КОН с концентрацией 0,50 моль / л и объемом 4,0 л, при этом pH раствора-поглотителя уменьшается на единицу, а объем не меняется. Рассчитайте степень превращения в реакции хлорирования.

208. К 400 мл раствора хлороводородной и азотной кислот с pH = 2,0 добавляют избыток нитрата серебра и получают 0,429 г осадка. Рассчитайте молярные концентрации каждой из кислот в исходном растворе.

209. Гексагидрат хлорида кальция массой 4,38 г растворили в 100 мл 0,20 М раствора соляной кислоты. Рассчитайте молярную концентрацию всех частиц в полученном растворе. *Указание:* изменение объема при растворении не учитывать.

210. Гексагидрат хлорида железа (III) массой 5,4 г растворили в 300 мл 0,20 М раствора соляной кислоты. К полученному раствору прибавили 100 мл 0,10 М раствора гидроксида натрия. Рассчитайте молярную концентрацию **всех** частиц в полученном растворе. *Указание:* при растворении соли объем не меняется.

211. К 100 мл 1,0 М раствора серной кислоты добавлено 300 мл 7,0 %-го раствора гидроксида натрия (плотность 1,143 г / мл). Какие ионы находятся в получившемся растворе? Рассчитайте pH и молярную концентрацию иона с наибольшим содержанием.

212. При открывании бутылки с газировкой выделилось 0,489 л углекислого газа (1 атм, 25 °С), который поступает в поглотительную склянку с 200 г раствора NaOH с концентрацией 1,60 мас. %.

а) Укажите интервал значений pH газированной воды. Как это значение меняется после открывания бутылки?

б) Почему при открывании бутылки выделяется газ и как можно уменьшить его количество?

в) Какие частицы и в каком количестве (моль) будут находиться в поглотителе после пропускания газа?

213. К 200 мл 1 М раствора хлорида кальция с плотностью 1,10 г / мл добавили 70 г кристаллогидрата состава  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Рассчитайте процентное содержание хлорида кальция в полученном растворе.

214. Растворимость сульфата железа(II) при 70 °С равна 3 моль / л (плотность 1,35 г / см<sup>3</sup>). При 0 °С его растворимость составляет 15,65 г безводной соли на 100 г воды, а соль кристаллизуется с семью молекулами воды.

Сколько граммов гептагидрата сульфата железа (железного купороса) можно получить при охлаждении 100 мл насыщенного при 70 °С раствора до 0 °С?

215. В 10 мл 5 %-го раствора (плотность 1,10 г / мл) сильной одноосновной кислоты  $\text{HЭО}_3$  содержится  $7,84 \cdot 10^{21}$  ионов. Назовите эту кислоту.

216. Имеется два 0,03 М раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$  по 1,0 л. К одному из них добавляют 1,0 л 0,08 М раствора  $\text{HCl}$ , ко второму – 1,0 л 0,02 М раствора  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . После этого растворы нагревают для полноты протекания реакций. Какие частицы и в каких количествах находятся в каждом растворе?

217. Растворимость дихромата аммония при 30 °С составляет 46,5 г на 100 г воды, а при 0 °С – 18,2 г на 100 г воды. Раствор этой соли, насыщенный при 30 °С, массой 500 г охлаждают до 0 °С, отделяют образовавшийся осадок и действуют на него щелочью при нагревании. Образующийся газ поглощают минимальным объемом воды (при н. у. 1 объем воды поглощает 1 170 объемов газа) и получают раствор плотностью 0,85 г / мл. Рассчитайте его объем и молярную концентрацию.

218. К каждому из трех 0,010 М водных растворов: а)  $\text{HNO}_3$ ; б)  $\text{HCOOH}$ ; в)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , объемом 10 мл, добавляют по 1,0 мл раствора  $\text{NaOH}$  с концентрацией 0,10 моль / л. В какой области значений находится pH полученных растворов? Напишите уравнения реакций.

219. Навеску 12,2 г дигидрата хлорида бария растворили в 300 мл воды, после чего добавили к раствору 200 мл 0,20 М раствора серной кислоты (плотность 1,01 г /  $\text{см}^3$ ). Рассчитайте концентрацию  $\text{BaCl}_2$  (мас. %) в получившемся растворе.

220. Как приготовить 200 г 5 %-го раствора хлористого кальция, исходя из кристаллогидрата состава  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ?

221. Сколько ионов содержится в 2,00 л идеально чистой воды при 25 °С?

222. Растворимость сульфата калия при 30 °С составляет 13,0 г на 100 г воды, а при 0 °С она уменьшается в 1,76 раза. Сколько граммов осадка получается при охлаждении 200 мл раствора этой соли (плотность 1,25 г / мл), насыщенного при 30 °С, до температуры 0 °С?

223. Рассчитайте концентрацию нитрата серебра (мас. %) в растворе, полученном сливанием 300 мл 1,50 М раствора  $\text{AgNO}_3$  (плотность 1,20 г /  $\text{см}^3$ ) и 200 мл 5,37 % раствора соляной кислоты (плотность 1,02 г /  $\text{см}^3$ ).

224. К 250 мл раствора 0,800 М азотной кислоты, содержащей примесь серной кислоты, добавляют избыток хлорида бария, при этом образуется осадок массой 5,82 г. Рассчитайте концентрацию серной кислоты в исходном растворе (моль / л) и pH оставшегося после осаждения раствора. *Указание:* изменением объема при добавлении реагента и образовании осадка пренебречь.

225. Сколько граммов натрия необходимо растворить в 1 л воды, чтобы получить раствор с содержанием гидроксида натрия 10,0 мас. %? Что Вы будете наблюдать при приготовлении этого раствора?

226. Смесь четырех солей массой 10,0 г, содержащую гексагидрат, тетрагидрат, дигидрат и безводный хлорид кальция в мольном соотношении 1 : 2 : 3 : 4, растворяют в 190 г воды. Рассчитайте концентрацию  $\text{CaCl}_2$  в этом растворе: а) мас. %; б) моль / л. *Указание:* плотность раствора 1,1 г / мл.

### **Химические процессы в реальной жизни (быт, промышленность, медицина, окружающая среда)**

227. Юный химик решил помочь бабушке, которая забыла взять на дачу соль для засолки. Он растворил 46 г металлического натрия в 2 л воды, проверил его pH по универсальной индикаторной бумаге и понял, что ошибся! Сколько мл 4 М раствора соляной кислоты нужно добавить к этому раствору, чтобы его можно было использовать для засолки? Чему равны концентрации веществ (моль / л) и pH «неправильного» и «правильного» растворов? *Указание:* изменением объема при растворении натрия пренебречь.

228. Для получения матового покрытия 2 000 стеклянных бутылок подвергают химическому травлению водным раствором объемом 10 л с плотностью 1,2 г /  $\text{см}^3$ , содержащим 35 мас. % HF и 25 мас. %  $\text{NH}_4\text{F}$ , при этом масса каждой бутылки за счет перехода в раствор диоксида кремния уменьшается в среднем на 1,0 г. а) Как изменится после этого качественный и количественный состав (мас. %) травильного раствора? б) Сколько килограммов технической кальцинированной соды (содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 90 мас. %) требуется для его полной нейтрализации при утилизации (конечные продукты – фториды натрия, аммония, диоксид кремния)?

229. Получение азотной кислоты в промышленности – многостадийный процесс, в котором одним из промежуточных продуктов является диоксид азота. Сколько диоксида азота (моль) получится из 100 моль азота, если выход на каждой стадии процесса составляет 80 %? Напишите уравнения реакций диоксида азота: а) с холодной водой; б) с горячей водой в присутствии кислорода.

230. Мелкодисперсный алюминиевый порошок состоит из алюминиевых шариков примерно одинакового размера, покрытых очень тонкой пленкой оксида. Общая поверхность этих частиц составляет 10  $\text{м}^2$  на 1,0 г порошка. Для определения содержания металлического алюминия в порошке его образец массой 60 мг обрабатывают раствором щелочи и измеряют объем выделившегося газа, который при  $P = 1,013 \cdot 10^5$  Па и  $T = 35$  °C составляет 76 мл. а) Рассчитайте процентное содержание металла в порошке. б) Оцените среднюю толщину оксидной пленки, если ее плотность составляет 4,0 г /  $\text{см}^3$ .

231. Реакция гидрида лития с водой используется для получения водорода при наполнении аэростатов, спасательных лодок и т. п. Рассчитайте минимально необходимое количество LiH для наполнения водородом (н. у.):

а) аэростата грузоподъемностью 100 кг; б) спасательной лодки такой же грузоподъемности. *Указание:* вспомните закон Архимеда. Массы лодки и аэростата входят в указанную грузоподъемность. При расчете можно принять, что воздух содержит только азот и кислород в мольном соотношении 3,0 : 1,0.

232. Бургундская жидкость (антигрибковый препарат для растений) представляет собой суспензию соединения меди состава  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Ее получают взаимодействием водных растворов медного купороса (пентагидрат сульфата меди(II)) и соды, которая берется в 25 % избытке по сравнению со стехиометрией реакции, что необходимо для обеспечения устойчивости суспензии. Рассчитайте массу технической соды (декагидрата карбоната натрия), необходимую для превращения 1 кг медного купороса, и массу образующегося при этом соединения меди.

233. В лаборатории благородных металлов в течение полугода хранился баллон с водородом объемом 10,0 л, предназначенный для проведения реакции восстановления соединений золота (III) до металла. Первоначально давление в нем при 25 °С было равно 100 атм. Позднее обнаружилось, что за счет микротрещины из баллона происходила утечка газа со средней скоростью  $1 \cdot 10^{18}$  молекул / с. Как изменилось давление газа в баллоне через полгода? Рассчитайте массу золота, которое можно получить, используя оставшийся в баллоне газ, если для количественного протекания реакции необходим двукратный избыток водорода.

234. В 450 г 20 %-го раствора глюкозы под действием ферментов процесс брожения протекает количественно и одновременно по двум параллельным направлениям – спиртовому и маслянокислому. Образующиеся газообразные продукты пропускают через раствор щёлочи (взят в избытке), после чего объем газа при н. у. составляет 17,92 л. Получившиеся при брожении жидкие продукты после удаления большей части воды нагревают в присутствии серной кислоты и выделяют дистилляцией образующийся с выходом 50 % от теоретического летучий продукт. Определите его химический состав и массу. *Указание:* бутановая кислота имеет тривиальное название «масляная».

235. В качестве исходного сырья для получения железа используется содержащий 10 мас. % примесей минерал магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , который восстанавливают водородом, полученным при пропускании паров воды над раскаленным углем с 50 %-м выходом. Рассчитайте расход минерала и воды для получения 1 т железа, если выход его составляет 80 % от теоретического.

236. Рассчитайте массы оксида серы (VI) и 82 %-й серной кислоты, требующиеся для получения 2,4 т олеума (12 %-го раствора  $\text{SO}_3$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

237. Минерал карналлит имеет химический состав  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и после полного обезвоживания используется как сырье для получения магния электролитическим методом. а) Сколько килограммов металла получается из 10 кг минерала с содержанием примесей 15 мас. %, если выход составляет

80 % от теоретического? б) Какое максимальное число моль газа может выделиться при электролизе 10 кг этого минерала? в) Какой объем занимает этот газ при 100 °С и давлении  $3,039 \cdot 10^5$  Па?

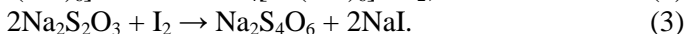
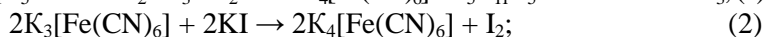
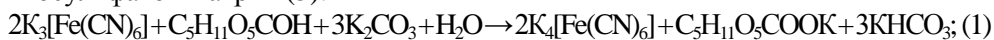
238. В удобрении на основе калийной селитры оказалась примесь щелочи, так что рН 100 мл раствора, содержащего 1 г удобрения, равен 11. Какой объем 65 %-го раствора азотной кислоты (плотность  $1,39 \text{ г / см}^3$ ) потребуется для полной нейтрализации щелочи, содержащейся в 1 т удобрения?

239. Искусственный криолит для промышленного производства алюминия получают из гидроксида алюминия, карбоната натрия и фтористоводородной кислоты, которую необходимо взять с 20 %-м избытком. Его используют для приготовления электролита, содержащего кроме 80 мас. %  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  еще 5 мас. % оксида алюминия и другие добавки. Напишите уравнения реакций получения криолита и рассчитайте объем 40 %-й кислоты (плотность  $1,13 \text{ г/мл}$ ), необходимый для получения криолита, требующегося для приготовления 100 кг электролита. Какое количество металла (кг) можно получить из этого количества электролита, если выход металла составляет 75 % от теоретического?

240. Временная (устраняемая) жесткость воды определяется наличием в ней гидрокарбонатов кальция и магния, которые в водной сети Академгородка обычно находятся в мольном соотношении 4,00 : 1,00. При кипячении 20,0 л этой воды объем образующегося газа составляет 2,65 л при  $T = 50 \text{ °C}$  и  $P = 0,50 \text{ атм.}$  Определите молярные концентрации ионов кальция и магния в воде.

241. Газированное вино кроме углекислого газа содержит консервант – оксид серы(IV). Для газирования 200 л вина используют баллон объемом 50 л с газообразным  $\text{CO}_2$  при температуре 20 °С, при этом давление в нем уменьшается с 10 атм. до 6,7 атм. Для определения содержания консерванта 500 мл вина нагревают для удаления газов, которые поглощают избытком водного раствора перманганата калия, при этом образуется осадок, масса которого в высушенном состоянии равна 181 мг. Рассчитайте количество консерванта (г), которое нужно затратить на консервацию 200 л вина и концентрацию (мг / л) растворенных в вине оксидов.

242. В норме концентрация глюкозы в крови человека составляет 5-7 ммоль / л. При анализе пробы крови объемом 0,100 мл (после отделения белков) добавляют избыток гексацианоферрата(III) калия, который в присутствии карбоната калия взаимодействует с глюкозой (1). К раствору прибавляют избыток иодида калия, взаимодействующий с непрореагировавшим гексацианоферратом(III) калия (2). Образовавшийся иод вступает в реакцию с тиосульфатом натрия (3):



Грозит ли донору диабет, если при анализе добавлено 2,00 мл раствора  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  с концентрацией  $5,00 \cdot 10^{-3}$  моль / л, а на конечную реакцию из-



расходовано 1,28 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  той же концентрации? *Указание:* задача решается просто, если вы правильно учтете стехиометрию всех реакций.

243. Каменный уголь, содержащий 3,0 % серы, сжигают и образующийся при этом оксид серы(IV) используют для консервации вина. Сколько литров вина можно подвергнуть консервации за счет сжигания 1 т угля, если требуемое содержание консерванта равно 300 мг / л? Рассчитайте массу гептагидрата сульфита натрия, требующуюся для получения такого же содержания консерванта в том же объеме вина, если вместо сжигания угля придется провести соответствующую химическую реакцию с выходом 90 % от теоретического.

244. Для определения содержания железа(II) в лекарственном препарате для лечения анемии используют его реакции с перманганатом или дихроматом калия в растворе серной кислоты. Напишите уравнения этих реакций. Сколько мл 0,100 М раствора  $\text{KMnO}_4$  требуется для количественного окисления железа в растворе, полученном из одной таблетки препарата, если на раствор точно такой же таблетки для этого потребовалось 20,0 мл 0,100 М раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ? *Указание:* в результате реакций образуются  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  соответственно.

245. Использование супероксидов  $\text{MO}_2$  щелочных металлов для регенерации воздуха основано на их реакции с углекислым газом с образованием кислорода. Рассчитайте расход смеси (кг), содержащей равное число моль супероксидов калия и натрия, для жизнеобеспечения человека в течение 10 суток в замкнутом пространстве (подлодка, космический корабль), если в состоянии покоя потребление кислорода составляет 250 мл / мин.

246. Использование пероксидов щелочных металлов для регенерации воздуха основано на их реакции с углекислым газом с образованием кислорода. Рассчитайте расход пероксида натрия (кг) для получения 100 м<sup>3</sup> кислорода (н. у.). Какой объем занимало бы это количество кислорода при хранении в баллоне под давлением 200 атм при 25 °С?

247. Для определения содержания серы в нефти ее образец массой 3,00 г сжигают, образующиеся газы поглощают раствором гидроксида калия (избыток). Полученный раствор количественно взаимодействует с 24,0 мл раствора перманганата калия с концентрацией 0,0200 моль / л (реакция проходит в среде серной кислоты). Рассчитайте содержание серы в нефти (мас. %).

248. В авиационной промышленности кроме алюминия применяют его сплавы с другими металлами. Установите состав (атомное соотношение) алюмомагниевого сплава, если при растворении его образцов с одинаковой массой: а) в щелочи и б) в кислоте объемы выделяющегося газа отличаются в два раза (в одинаковых условиях):  $V_a / V_b = 1 / 2$ .

249. Содержание витамина С (L-аскорбиновая кислота) определяют следующим методом: в щелочном растворе гексацианоферрата(III) калия молекула аскорбиновой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$  отщепляет два протона и отдает два электрона, восстанавливая анионы до гексацианоферратов(II). При добавле-

нии к этому подкисленному раствору избытка хлорида железа(III) образуется осадок гексацианоферрата(II) железа(III). При анализе таблетки препарата массой 0,2500 г масса этого осадка составляет 0,5734 г.

а) Напишите уравнения химических реакций в описанной методике.

б) Установите суточную дозировку (число таблеток) препарата для больного, если врач рекомендует ему принимать в сутки не менее 1,0 г витамина С.

250. Вам приходилось зимой согреться стаканом горячего сладкого чая? Попробуйте сделать приближенный расчет для количественной оценки этого явления. Предположим, что процесс окисления сахарозы протекает очень быстро, а вся выделяющаяся при этом теплота расходуется на нагревание тела. Теплоты образования сахарозы, воды и углекислого газа составляют 2128, 286 и 394 кДж / моль соответственно, а теплоемкость тела можно принять равной теплоемкости воды (4,2 Дж / г·К). Применяя известные Вам законы химии и физики, рассчитайте: а) Сколько теплоты выделяется при окислении 10 г сахарозы (2 ложки сахара)? б) Сколько теплоты выделится за счет охлаждения горячего (86 °С) чая (200 г) до 36 °С? в) На сколько градусов повысится температура вашего тела (задайте его массу) за счет суммарно выделившейся теплоты?

251. Токсичность СО (угарный газ) связана с его взаимодействием с Fe(II), входящим в состав гемоглобина – переносчика кислорода. Предельно допустимая концентрация (ПДК) его в воздухе равна 0,02 об. %, а смертельная – 0,08 об. %. Для улавливания СО используют его реакцию с порошкообразным железом с образованием пентакарбонила железа Fe(CO)<sub>5</sub>. Сколько граммов железа (с учетом трехкратного избытка) потребуется для снижения содержания СО в 100 л воздуха (н. у.) от смертельной концентрации до ПДК?

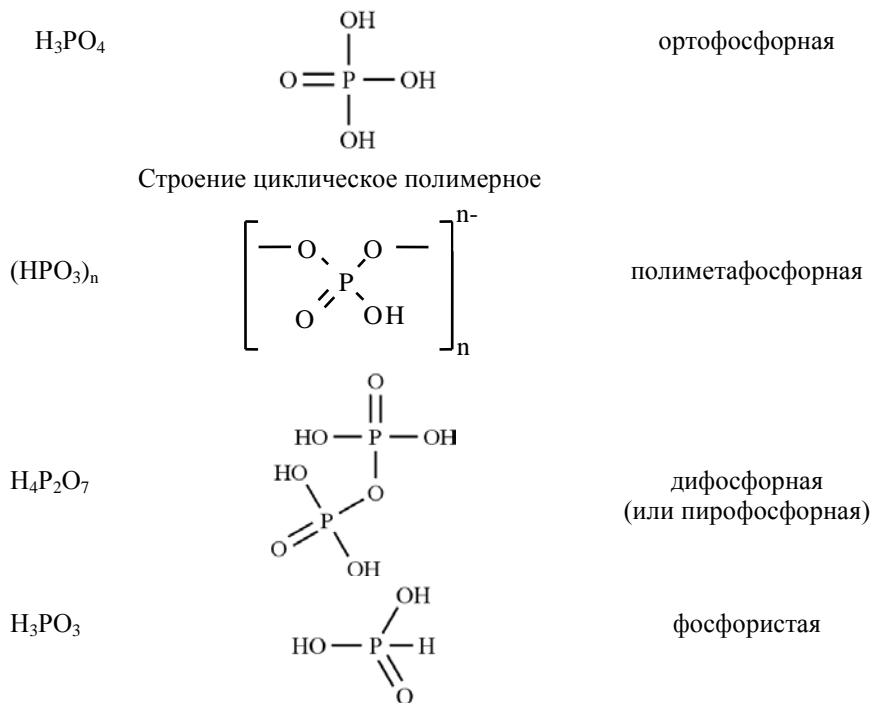
## ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ

1. Электронная конфигурация Р [Ne]3s<sup>2</sup>3p<sup>3</sup>, три неспаренных электрона позволяют образовать три ковалентные связи по обменному механизму, при этом электронная плотность трех связывающих пар может быть смещена в зависимости от электроотрицательности образующих связи с Р атомов как к фосфору (Р<sup>-3</sup>Н<sup>+</sup><sub>3</sub>), так и к противоположным атомам (Р<sup>+3</sup>Ф<sup>-</sup><sub>3</sub>). В возбужденном состоянии Р [Ne]3s<sup>1</sup>3p<sup>3</sup>3d<sup>1</sup> может образовать 5 связей (Р<sup>+5</sup>Ф<sup>-</sup><sub>5</sub>) – здесь максимально возможное количество связей совпадает с максимально возможной положительной степенью окисления и соответственно с номером группы.

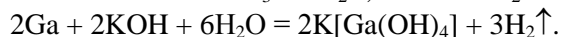
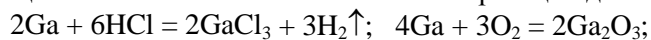
Соединения элементов подгруппы VA со степенью окисления –5 неизвестны, включая соединения Р с Н (как и соответствующие соединения элементов подгрупп VIА и VIIА) – видимо, при таком большом количестве валентных электронов (более восьми) межэлектронное отталкивание не позволяет им слишком сближаться, что должно было бы происходить при связывании с менее электроотрицательными атомами; более электроотрицательные (здесь – F), наоборот, оттягивают часть электронной плотности на себя, связывающие электроны занимают в этом случае большее пространство и энергия образова-

ния двух дополнительных связей ( $\text{PF}_5$  вместо  $\text{PF}_3$ ) превышает увеличение энергии межэлектронного отталкивания десяти валентных электронов Р по сравнению с восемью в  $:\text{PF}_3$  (три связывающих и одна неподеленная пара).

Фосфор образует очень много кислородсодержащих кислот; здесь приведены не все.



2. Электронная конфигурация  $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^1$  соответствует галлию Ga. Его хорошо известным ближайшим соседом по подгруппе Периодической системы является алюминий. Основываясь на классах образуемых алюминием соединений, можно предположить существование аналогичных соединений для галлия:  $\text{GaCl}_3$  – хлорид галлия,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  – оксид галлия,  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  – гидроксид галлия,  $\text{K}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$  – тетрагидроксогаллат калия. Алюминий реагирует с кислотами, щелочами и неметаллами. В похожие реакции должен вступать и галлий:



3. Указанную электронную конфигурацию имеют  $\text{Ag}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{P}^{3-}$ . Примеры соединений:  $\text{KCl}$  – хлорид калия,  $\text{K}_2\text{S}$  – сульфид калия,  $\text{K}_3\text{P}$  – фосфид калия,  $\text{CaCl}_2$  – хлорид кальция,  $\text{CaS}$  – сульфид кальция,  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  – фосфид кальция,  $\text{ScCl}_3$  – хлорид скандия,  $\text{Sc}_2\text{S}_3$  – сульфид скандия,  $\text{ScP}$  – фосфид скандия.

4. Самый легкий металл VIII группы – железо.

$\text{Fe}$  – степень окисления – (0),

$\text{FeO}$  – оксид железа(II), или монооксид железа,

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  – оксид железа(II, III), или тетраоксид трижелеза,

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  – оксид железа(III), или триоксид дижелеза.

$\text{BaFeO}_4$  – феррат(VI) бария.

$\text{Fe} - [\text{Ar}]3d^64s^2$ , неспаренных электронов – 4,

$\text{Fe}^{2+} - [\text{Ar}]3d^6$ , неспаренных электронов – 4,

$\text{Fe}^{3+} - [\text{Ar}]3d^5$ , неспаренных электронов – 5.

$\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{FeCl}_2$  – хлорид железа(II),

$2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$  – хлорид железа(III),

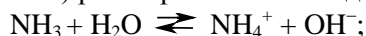
$\text{FeCl}_3 + 3\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl}$ ,

$2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 10\text{NaOH} + 3\text{Cl}_2 = 6\text{NaCl} + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}_2\text{FeO}_4$  – феррат(VI) натрия.

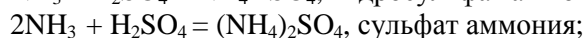
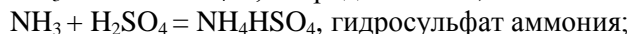
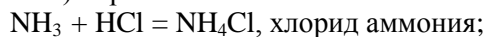
5. Электронная конфигурация атомов  ${}_7\text{N } 1s^22s^22p^3$ ;  ${}_{15}\text{P } 1s^22s^22p^63s^23p^3$ ;  $\text{P}^* 1s^22s^22p^63s^13p^33d^1$ . Максимальная валентность для азота N – 3;  $\text{N}^+ - 4$ ; для P – 3;  $\text{P}^* - 5$ . Степени окисления N: 5; 4; 3; 2; 1; 0; –1; –2; –3; P: 5; 4; 3; 2; 1; 0; –3. Примеры: гидроксилламин  $\text{N}^1\text{H}_2\text{OH}$ , гидразин  $\text{N}^2\text{H}_4$ , аммиак  $\text{N}^3\text{H}_3$ , нитрид лития  $\text{Li}_3\text{N}^{-3}$ ; фосфин  $\text{P}^3\text{H}_3$ , фосфид кальция  $\text{Ca}_3\text{P}^{-3}_2$ . В молекуле аммиака образование ковалентной полярной связи происходит между валентными  $s$ -электронами трех атомов водорода и тремя валентными электронами гибридных  $sp^3$ -орбиталей атома азота. Одна из гибридных орбиталей занята неподеленной парой атома азота. Молекула имеет форму пирамиды с атомом азота в вершине, отклонение угла между связями N–H от идеального тетраэдрического объясняется отталкивающим действием неподеленной пары электронов атома азота.

Химические свойства аммиака:

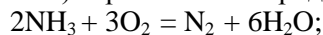
а) раствор аммиака в воде – слабое основание,



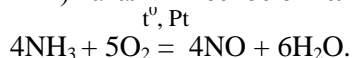
б) образование солей:



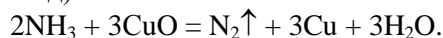
в) горение в кислороде или в подогретом воздухе:



г) каталитическое окисление:



д) восстановительные свойства:



6. Марганец  ${}_{25}\text{Mn}$ . Электронная конфигурация  $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2$ . Степени окисления: 0, +2, +4, +6, +7.

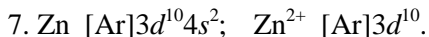
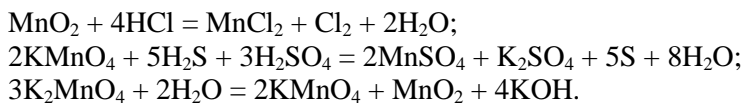
$\text{Mn}^0$  марганец;

$\text{Mn}^{+2}\text{Cl}_2$  марганца(II) хлорид;

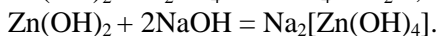
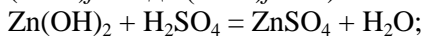
$\text{Mn}^{+4}\text{O}_2$  марганца(IV) оксид;

$\text{K}_2\text{Mn}^{+6}\text{O}_4$  калия манганат;

$\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$  калия перманганат.



Цинк относят к переходным металлам, к которым относятся все элементы с конфигурациями внешних электронов от  $(n-1)d^1ns^2$  до  $(n-1)d^{10}ns^2$  (или от  $(n-2)f^1ns^2$  до  $(n-1)f^{14}ns^2$ ).



8. С водородом H<sub>2</sub>Te, теллуридоводород; соли Na<sub>2</sub>Te, теллурид натрия и NaNTe, гидротеллурид натрия.

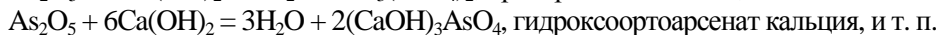
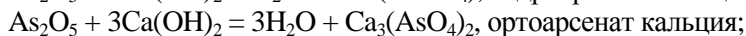
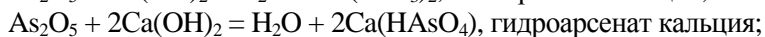
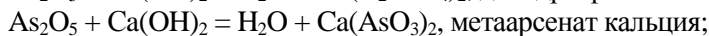
С кислородом TeO<sub>2</sub>, оксид теллура(IV) и TeO<sub>3</sub>, оксид теллура(VI).

Кислоты: H<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>, теллуристая (в индивидуальном виде не выделена); H<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub>, теллуровая; H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>, ортотеллуровая.

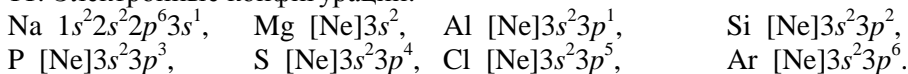
Соли: Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>, теллурит натрия; NaNTeO<sub>3</sub>, гидротеллурит натрия; Na<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub>, теллурат натрия; NaNTeO<sub>4</sub>, гидротеллурат натрия; NaH<sub>5</sub>TeO<sub>6</sub>, Na<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> и т. п.

9. Элемент с электронной конфигурацией [Ar]3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup> – железо. Соединения с серой и кислородом: а) Fe<sup>+2</sup>S – сульфид железа(II), Fe<sup>+2</sup>S<sub>2</sub> – дисульфид железа(II); Fe<sup>+2</sup>O – оксид железа (II), Fe<sup>+3</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub> – оксид железа(III), Fe<sup>+2</sup>Fe<sup>+3</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub> – оксид железа(II, III) или тетраоксид трижелеза. Известны ферраты со степенью окисления железа +6, например, K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>.

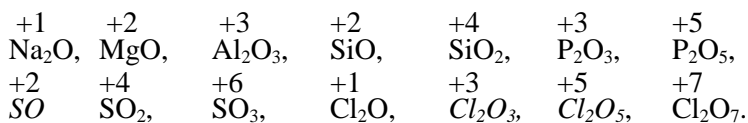
10. Электронные конфигурации атомов в основном состоянии: фосфор 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>3</sup>; мышьяк 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>3</sup>. Вследствие подобия электронной конфигурации внешнего слоя атомов Р и As их химические свойства близки и их соединения будут иметь одинаковый состав. С водородом AsH<sub>3</sub>, арсин (гидрид мышьяка); с кислородом As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, оксиды мышьяка(III) и (V); с фтором AsF<sub>3</sub>, AsF<sub>5</sub>, фториды мышьяка(III) и (V). Реакции кислотных оксидов As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с водным раствором Ca(OH)<sub>2</sub> могут протекать с образованием кислых, средних и основных солей в зависимости от соотношения реагентов и Т:



11. Электронные конфигурации:

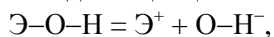


В соответствии с электронным строением атомов, учитывая возможность участия 3d-орбиталей, можно предположить существование следующих соединений элементов 3-го периода с кислородом:

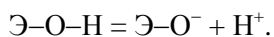


Отметим, что в настоящее время нет никаких данных о соединениях аргона с кислородом и о выделенных курсивом веществах. Тем не менее примеры соединений серы и хлора с такими степенями окисления имеются, в частности фториды SF<sub>2</sub>, ClF<sub>3</sub> и ClF<sub>5</sub>.

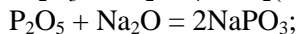
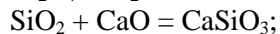
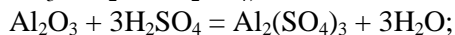
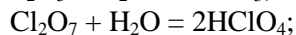
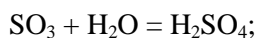
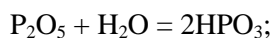
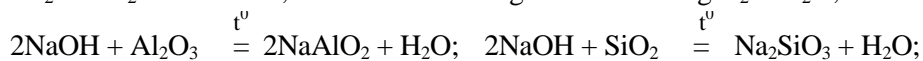
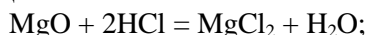
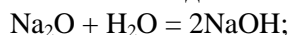
Увеличение атомного номера в пределах периода сопровождается уменьшением ковалентного радиуса атома и еще более резким уменьшением ионного радиуса изоэлектронных катионов (Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, ... S<sup>6+</sup>, Cl<sup>7+</sup>). Для сравнения кислотно-основных свойств рассмотрим фрагмент Э–О–Н в соответствующих гидроксидах (оксокислотах). Основные свойства определяются процессом диссоциации



кислотные



Чем выше заряд атома Э, тем прочнее полярная связь Э–О, тем менее выгоден ее разрыв и основная диссоциация. С другой стороны, увеличение прочности связи Э–О приводит к уменьшению прочности соседней связи О–Н, так как электронная плотность связывающей пары смещается к атому О. Как следствие, в ряду соответствующих (высших) гидроксидов и оксокислот по периоду от NaOH к HClO<sub>4</sub> уменьшаются основные и возрастают кислотные свойства. Так, Na<sub>2</sub>O и MgO – типичные основные оксиды, в реакциях с кислотами или кислотными оксидами образуют соответствующие соли, Na<sub>2</sub>O реагирует с водой с образованием сильного основания NaOH. Амфотерный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и кислотный оксид SiO<sub>2</sub>, хотя и не реагируют с водой, но оба взаимодействуют со щелочами, а оксид алюминия – и с кислотами. Высшие оксиды остальных элементов 3-го периода активно взаимодействуют с водой, образуя соответствующие кислоты, а с основаниями или основными оксидами дают соли. Сила кислот возрастает от ортофосфорной к хлорной. Все эти свойства оксидов описываются реакциями:



## 12. Электронные конфигурации атомов в основном состоянии:

сера:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ ; селен:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$ . Вследствие подобия электронной конфигурации внешнего слоя атомов серы и селена их химические свойства близки, и их соединения будут иметь одинаковый состав.

С водородом:

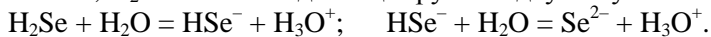


селеноводород.

С кислородом:  $\text{SeO}_2, \text{SeO}_3$  оксиды селена(IV) и (VI).

С алюминием:  $\text{Al}_2\text{Se}_3$  селенид алюминия.

Водный раствор селеноводорода, как и сероводорода, является слабой кислотой,  $\text{H}_2\text{Se}$  частично диссоциирует по двум ступеням:

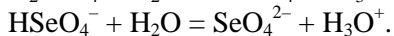
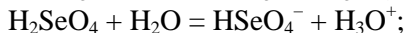
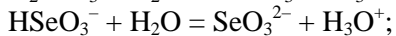
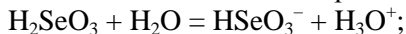


Оксиды  $\text{SeO}_2, \text{SeO}_3$  являются кислотными оксидами и при реакции с водой образуют кислородсодержащие кислоты:

$\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3$ , селенистая кислота, в индивидуальном виде не выделена;

$\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_4$ , селеновая кислота.

Эти кислоты в водном растворе диссоциируют по двум ступеням:



Соль  $\text{Al}_2\text{Se}_3$  образована слабой кислотой и слабым основанием и в воде подвергается полному гидролизу:



13. Электронные конфигурации элементов подгруппы VIIA в основном состоянии:

|    |                                      |
|----|--------------------------------------|
| F  | $[\text{He}]2s^22p^5;$               |
| Cl | $[\text{Ne}]3s^23p^5;$               |
| Br | $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5;$        |
| I  | $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^5;$        |
| At | $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5.$ |

Различие химических свойств фтора и брома обусловлено в первую очередь тем, что фтор, в отличие от остальных галогенов, не может образовывать более одной ковалентной связи. В основном состоянии каждый галоген имеет один неспаренный электрон и соответственно возможность образовать одну ковалентную связь, что реализуется в молекулах  $\text{HF}, \text{HBr}, \text{PF}_3, \text{PBr}_3, \text{BrF}$  и т. п. Для образования большего количества связей требуется распаривание  $ns$  и  $np$  электронных пар. Первое возбужденное состояние, обеспечивающее три неспаренных электрона,  $[\text{He}]2s^22p^43s^1$ , требует для F возбуждения электрона на более высокий уровень, с  $n = 2$  до  $n = 3$ , и имеет настолько большую энергию, что это увеличение не компенсируется образованием двух дополнительных связей. Для брома это состояние  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^44d^1$  образуется за счет перехода электрона с  $p$ - на  $d$ -подуровень внутри уровня с  $n = 4$  и не требует таких больших затрат энергии, поэтому бром может образовывать три, пять ( $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^34d^2$ ) и даже семь связей ( $[\text{Ar}]3d^{10}4s^14p^34d^3$ ) с более электроотрицательными элементами (F, O), например,  $\text{BrF}_3, \text{BrF}_5, \text{BrOF}_3, \text{BrO}_2\text{F}, \text{BrO}_3\text{F}$ .

Кислородсодержащие соединения брома относятся к классам оксидов,  $\text{Br}_2\text{O}$ , оксид брома(I) или кислот:  $\text{HBr}^+\text{O}$  (бромноватистая),  $\text{HBr}^{+3}\text{O}_2$  (бромистая),  $\text{HBr}^{+5}\text{O}_3$  (бромноватая),  $\text{HBr}^{+7}\text{O}_4$  (бромная).

Фтор в любых соединениях может образовывать только одну ковалентную связь, и вследствие самой большой электроотрицательности всегда проявляет

степень окисления –1. Поэтому соединения фтора с кислородом относятся к классу фторидов, кислород в них имеет положительные степени окисления:  $O^{+2}F_2^-$ , дифторид кислорода;  $O_2^{+}F_2^-$ , дифторид дикислорода. Их взаимодействие с водой сопровождается окислительно-восстановительной реакцией с выделением молекулярного кислорода:



14. Исходя из приведенных в решении предыдущей задачи электронных конфигураций атомов в основном состоянии и соображений об отличии в энергиях возбужденных состояний фтора от остальных галогенов, можно предсказать образование фторидов кислорода  $OF_2$  и  $O_2F_2$ . Для хлора можно предсказать оксиды и соответствующие оксокислоты в степенях окисления (+1),  $Cl_2O$  и  $HClO$ ; (+3),  $Cl_2O_3$  и  $HClO_2$ ; (+5),  $Cl_2O_5$  и  $HClO_3$ ; (+7),  $Cl_2O_7$  и  $HClO_4$ . Курсивом выделены формулы не полученных соединений.

15. Электронная конфигурация атома кремния в основном состоянии:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ .

| Формула             | Название                    | Класс соединений                                   | ГАО        |
|---------------------|-----------------------------|--|------------|
| $SiCl_4$            | Тетрахлорид кремния         | Бинарные соединения, ковалентные галогениды        | $sp^3$     |
| $(NH_4)_2SiF_6$     | Гексафторосиликат аммония   | Комплексная соль                                   | $sp^3 d^2$ |
| $SiO_2 \cdot nH_2O$ | Полигидрат диоксида кремния | Гидратированные оксиды (кислоты)                   |            |
| $SiH_4$             | Силан                       | Бинарные соединения, силициды,                     |            |
| $SiC$               | Карбид кремния, карборунд   | Бинарные соединения, ковалентные карбиды           |            |
| $Mg_2Si$            | Силицид магния              | Бинарные соединения, силициды                      |            |
| $(C_2H_5)_2SiH_2$   | Диэтилсилан                 | Кремнийорганические соединения (замещенные силаны) |            |

16. Электронная конфигурация атома алюминия в основном состоянии  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ .

$Al_2(SO_4)_3$  – ионная связь между  $Al^{3+}$  и  $SO_4^{2-}$ , в сульфат-ионе ковалентные полярные связи;

$Li[AlH_4]$  – ионная связь между  $Li^+$  и  $[AlH_4]^-$ , в тетрагидроалюминат-ионе ковалентные полярные связи;

$(NH_4)_3[AlF_6]$  – ионная связь между  $NH_4^+$  и  $[AlF_6]^{3-}$ , в гексафтороалюминат-ионе и в ионе аммония – ковалентные полярные связи;

$Al_4C_3$  – связь ковалентная полярная.

$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+$  (частичный обратимый гидролиз);

$Li[AlH_4] + 4H_2O \rightarrow LiOH + Al(OH)_3 + 4H_2\uparrow$  (полный необратимый гидролиз);

$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4\uparrow$  (полный необратимый гидролиз);

$(NH_4)_3[AlF_6] \rightarrow 3NH_4^+ + [AlF_6]^{3-}$  (диссоциация).

17. Селен  $_{34}Se$ . Электронная конфигурация:



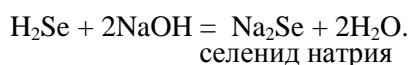
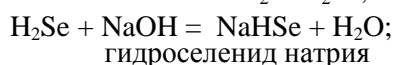
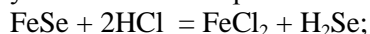
Основное состояние:  $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^4$ , валентность 2.

Возбужденные состояния:  $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^34d^1$ , валентность 4,  
 $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^14p^34d^2$ , валентность 6.

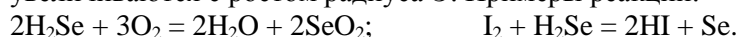
Степени окисления: -2; 0; +2; +4; +6

Примеры соединений:  $\text{H}_2\text{Se}$ ;  $\text{Se}$ ;  $\text{SeCl}_2$ ;  $\text{SeO}_2$ ;  $\text{SeO}_3$ .

$\text{H}_2\text{Se}$  – селеноводород. Водородные соединения элементов подгруппы кислорода  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$  в водном растворе являются слабыми двухосновными кислотами, а  $\text{H}_2\text{O}$  обладает амфотерными свойствами. Сила кислот  $\text{H}_2\text{Э}$  возрастает с увеличением радиуса элемента, что объясняется в основном уменьшением энергии связи в ряду этих соединений. Примеры реакций:

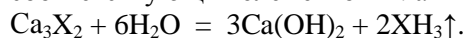


$\text{H}_2\text{Se}$  – сильный восстановитель. В ряду  $\text{H}_2\text{Э}$  восстановительные свойства увеличиваются с ростом радиуса Э. Примеры реакций:



18.  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  – нитрид кальция,  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  – фосфид кальция,  $\text{Ca}_3\text{As}_2$  – арсенид кальция.

Полярность связи в ряду  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{As}_2$  уменьшается, так как  $\text{ЭО}(\text{N}) > \text{ЭО}(\text{P}) > \text{ЭО}(\text{As})$ , где ЭО – электроотрицательность. Соответственно разница в ЭО между этими элементами и кальцием уменьшается, и, следовательно, уменьшается полярность связи. Все эти соединения разлагаются водой с образованием гидроксида кальция и летучих водородных соединений соответствующих элементов X: аммиака, фосфина и арсина:



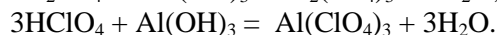
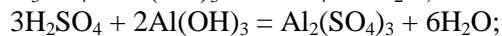
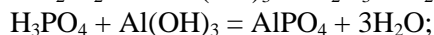
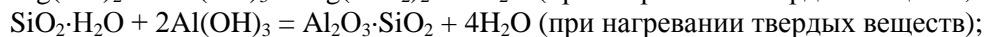
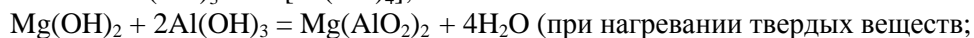
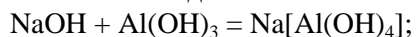
Выделяющийся арсин  $\text{AsH}_3$  – довольно неустойчивое соединение, поэтому в последней реакции возможно образование таких продуктов, как водород и элементарный мышьяк.

19. Алюминий ( $_{13}\text{Al}$ ) находится в 3-м периоде, III группе, главной подгруппе.  $[\text{Ne}]3s^23p^1$ . Квантовые числа

*s*-электронов:  $n = 3, l = 0, m = 0, s = +1/2$  и  $-1/2$ ;

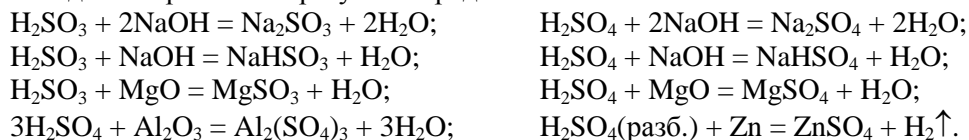
*p*-электронов:  $n = 3, l = 1, m = +1$  или  $0$  или  $-1, s = +1/2$  или  $-1/2$ .

Гидроксид алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  амфотерен и реагирует со всеми гидратированными оксидами элементов 3-го периода:

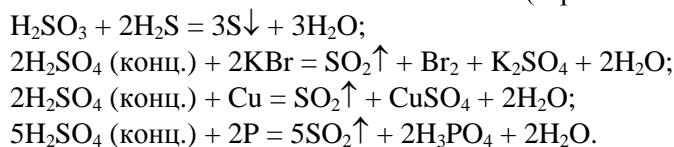


20. Сера  $_{16}\text{S}$ . Степени окисления:  $\text{H}_2\text{S}^{-2}$ , сероводород;  $\text{S}^0$ , сера;  $\text{S}^{+2}\text{Cl}_2$ , дихлорид серы;  $\text{S}^{+4}\text{O}_2$ , диоксид серы;  $\text{S}^{+6}\text{O}_3$ , диоксид серы.

$\text{H}_2\text{SO}_3$  – сернистая кислота, двухосновная слабая кислота, в воде обратимо разлагается на  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_2$ .  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – серная кислота, двухосновная сильная кислота. Обе кислоты в растворе реагируют с щелочами и основными оксидами. Сильная серная кислота также реагирует с металлами и амфотерными оксидами. При этом образуются средние и кислые соли:



Обе кислоты являются окислителями (сернистая – слабый окислитель):



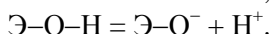
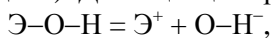
Сернистая кислота, в отличие от серной, проявляет также восстановительные свойства:



Серная кислота вытесняет сернистую кислоту из ее солей:



21. В ряду от N к Bi размер атома растет, так как увеличение главного квантового числа  $n$  и числа электронных слоев – более сильный фактор, чем увеличение притяжения электронов к ядру с пропорционально растущим зарядом. Кислотно-основные свойства гидратированных оксидов элементов зависят от поляризации и прочности связей  $\text{Э}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{H}$  (см. также решение зад. 11). Диссоциация группы  $\text{Э}-\text{O}-\text{H}$  может протекать по двум путям:



В соединении  $\text{O}=\text{N}-\text{OH}$  связь  $\text{N}-\text{O}$  прочнее, чем связь  $\text{Bi}-\text{O}$  в  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , так как  $R_N < R_{\text{Bi}}$ , а  $R_N \approx R_O$ , электронная пара  $\sigma_{\text{св.}}(\text{N}-\text{O})$  расположена близко от ядер N и O, и притяжение более сильное, чем между ядрами O и H. В соединении  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ,  $R_{\text{Bi}} > R_O$ , «перекрывание» неэффективное, связь  $\text{O}-\text{H}$  оказывается прочнее, чем  $\text{Bi}-\text{O}$ . Эти рассуждения подтверждаются справочными данными для констант диссоциации этих соединений как кислот или оснований:

| $\text{HNO}_2$          | $\text{H}_3\text{PO}_3$    | $\text{H}_3\text{AsO}_3$ | $\text{Sb}(\text{OH})_3$    | $\text{Bi}(\text{OH})_3$ |
|-------------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| слабая кислота          | слабая кислота             | слабая кислота           | амфотерное соединение       | основание                |
| $K_a = 5 \cdot 10^{-4}$ | $K_{a1} = 1 \cdot 10^{-2}$ | $K_a = 6 \cdot 10^{-10}$ | $K_{a1} = 2 \cdot 10^{-12}$ | $K_b = 3 \cdot 10^{-12}$ |

Строго говоря,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  отличается по строению от высших гидратированных оксидов As, Sb и Bi, а  $\text{HNO}_2$  даже и по составу, поэтому количественное сравнение не вполне корректно, однако из ряда выдает только  $\text{HNO}_2$ .

22. Электронную конфигурацию  $5s^2 5p^5$  имеет иод, для него характерны степени окисления  $-1, 0, +1, +3, +5, +7$ . Примеры соединений: HI – иодоводо-

род,  $\text{IBr}$  – бромид иода(I),  $\text{ICl}_3$  – хлорид иода(I),  $\text{HIO}_3$  – иодноватая кислота,  $\text{HIO}_4$  – иодная кислота. Примеры окислительно-восстановительных реакций:  
 $\text{I}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HI}$ ;  $3\text{I}_2 + 6\text{KOH} = 5\text{KI} + \text{KIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

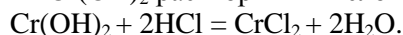
23. Переходные металлы – это *d*- и *f*-элементы, т. е. элементы побочных подгрупп 4, 5, 6 и 7-го периодов Периодической системы. Переходные *d*-элементы занимают промежуточное положение между *s*-элементами и *p*-элементами и образуют три ряда из 10 элементов в 4-м ( $\text{Sc}$ – $\text{Zn}$ ), 5-м ( $\text{Y}$ – $\text{Cd}$ ) и 6-м ( $\text{La}$ – $\text{Hg}$ ) периодах. Они имеют полностью заполненные *s*-орбитали, и для них характерно внутреннее заполнение  $3d$ -,  $4d$ - и  $5d$ -орбиталей. Вследствие этого число *d*-элементов определяется максимальным числом *d*-электронов на *d*-подуровне и равно 10 для одного периода. В самостоятельные ряды выделены *f*-элементы (лантаноиды и актиноиды), для которых характерно внутреннее заполнение  $4f$ - и  $5f$ -орбиталей. Именно поэтому число лантаноидов и актиноидов равно максимальному числу электронов на *f*-подуровне, т. е. 14. Такое заполнение электронных оболочек переходных металлов соответствует принципу минимизации энергии системы.

Химические свойства переходных металлов определяются участием в реакциях электронов обеих оболочек. Они проявляют металлические свойства, для них характерна переменная степень окисления, способность к комплексообразованию, образование окрашенных соединений.

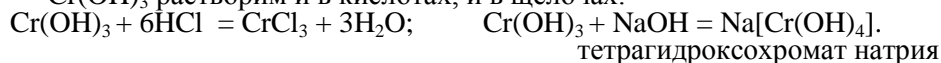
Хром – типичный переходный металл 4-го периода с порядковым номером 24. Электронное строение атома  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ . Характерные степени окисления +2, +3, +6. В ряду оксидов и гидратированных оксидов хрома с увеличением его степени окисления основные свойства меняются на амфотерные, а затем на кислотные:

|                |                         |                  |
|----------------|-------------------------|------------------|
| $\text{CrO}$   | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | $\text{CrO}_3$ . |
| основный оксид | амфотерный оксид        | кислотный оксид  |

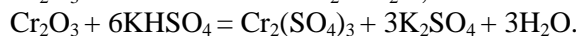
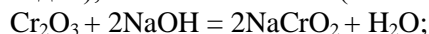
$\text{Cr}(\text{OH})_2$  растворим в кислотах:



$\text{Cr}(\text{OH})_3$  растворим и в кислотах, и в щелочах:



Оксид хрома(III) при сплавлении взаимодействует как со щелочами (или содой), так и с кислотами (или кислыми солями):



$\text{CrO}_3$  – кислотный оксид, которому соответствуют кислоты  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , он взаимодействует с основными оксидами и щелочами:



24. Углерод  ${}_6\text{C}$ :  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Кремний  ${}_{14}\text{Si}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ .

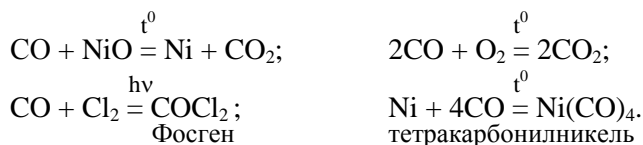
Для обоих элементов характерны степени окисления +4, 0, –4, для C также +2. Для углерода характерна гибридизация атомных орбиталей (ГАО) *sp*,

$sp^2$ ,  $sp^3$ . Для кремния, в отличие от углерода не образующего с кислородом прочных  $\pi$ -связей, характерна только  $sp^3$ -ГАО, а также  $sp^3d^2$ .

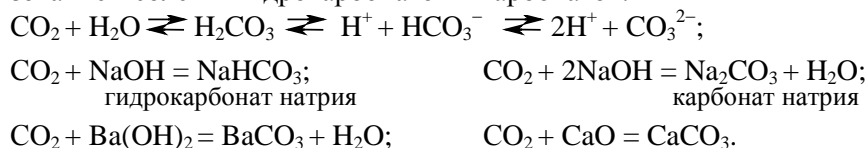
|                  |                   |         |              |                |                 |
|------------------|-------------------|---------|--------------|----------------|-----------------|
| $C^{+4}O_2$      | $C^{+2}O$         | $C^0$   | $HC^{+2}N$   | $C^{-4}H_4$    | $Al_4C^{-4}_3$  |
| диоксид углерода | моноксид углерода | графит  | циановодород | метан          | карбид алюминия |
| $Si^{+4}O_2$     |                   | $Si^0$  | $Si^{-4}H_4$ | $Mg_2Si^{-4}$  |                 |
| диоксид кремния  |                   | кремний | силан        | силицид магния |                 |

Оксиды углерода при обычных условиях являются бесцветными газами, не имеющими запаха: CO – угарный газ, CO<sub>2</sub> – углекислый газ – при понижении температуры кристаллизуются в молекулярной решетке. Диоксид кремния – твердое вещество с ковалентной химической связью между атомами, кристаллизуется в атомной решетке.

Моноксид углерода плохо растворим в воде, при обычных условиях не взаимодействует ни с кислотами, ни со щелочами. Является сильным восстановителем, но окислительно-восстановительные реакции и реакции присоединения протекают при повышенной температуре или иницировании:



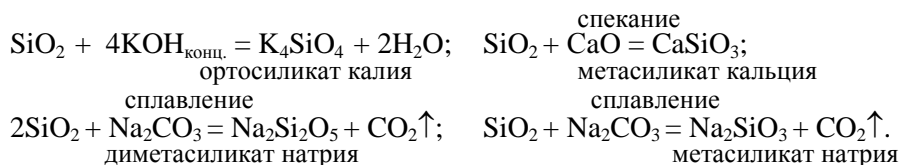
При растворении диоксида углерода в воде образуется слабая угольная кислота, которая взаимодействует со щелочами и основными оксидами с образованием солей – гидрокарбонатов и карбонатов:



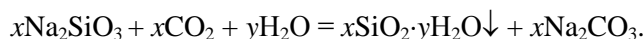
Диоксид углерода может служить окислителем:



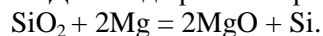
Аморфный диоксид кремния химически более активен, чем кристаллический. Он взаимодействует с концентрированными растворами щелочей, а при спекании или сплавлении – с основными оксидами и содой:



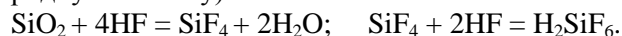
Кроме приведенных примеров соединений существуют также разнообразные полисиликаты. Реакции диоксида кремния с содой оказываются возможными лишь при высокой температуре и только потому, что CO<sub>2</sub> – летучий оксид. А вот в воде угольная кислота сильнее кремниевой. Так как SiO<sub>2</sub> непосредственно с водой не взаимодействует, кремниевую кислоту в виде геля переменного состава получают действием более сильной кислоты на растворы силикатов:



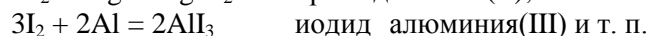
Диоксид кремния проявляет слабые окислительные свойства:



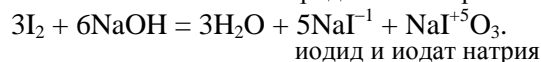
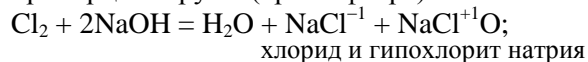
При взаимодействии диоксида кремния с фтором или фтороводородом образуется летучий тетрафторид кремния, который при растворении в водном растворе HF образует гексафторосиликат водорода (кремнефтористоводородную кислоту):



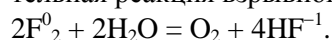
25. Для галогенов наиболее характерны реакции, в которых они проявляют окислительные свойства, так как присоединение электрона к атому с конфигурацией  $ns^2np^5$  приводит к завершению электронного слоя. При взаимодействии с неметаллами и металлами происходит восстановление фтора, хлора, брома и иода и образуются фториды, хлориды, бромиды и иодиды со степенью окисления  $-1$ . Примеры:



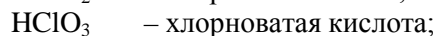
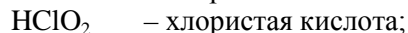
В ряду  $\text{F}_2\text{--Cl}_2\text{--Br}_2\text{--I}_2$  окислительная способность падает, так как увеличивается радиус атомов и соответственно уменьшается электроотрицательность. При взаимодействии с водой или растворами щелочей галогены диспропорционируют (кроме фтора):



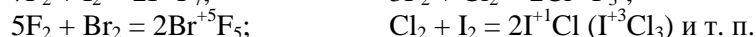
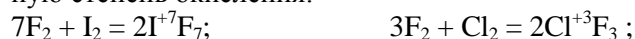
При взаимодействии фтора с водой протекает окислительно-восстановительная реакция взрывного характера:



Фтор как элемент, обладающий самой высокой электроотрицательностью в Периодической системе, вообще не проявляет положительных степеней окисления. Для остальных галогенов возможно образование соединений, в которых они имеют степени окисления  $+1$ ,  $+3$ ,  $+5$  и  $+7$ , например:

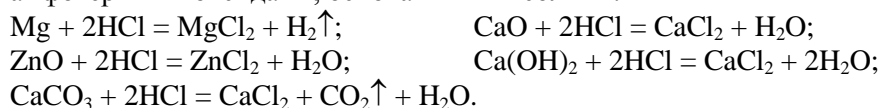


При взаимодействии галогенов друг с другом получают соединения, в которых менее электроотрицательный галоген имеет положительную нечетную степень окисления:

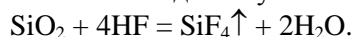


26. Химическая связь в галогеноводородах ковалентная полярная. Фтороводород – бесцветная жидкость ( $t_{\text{кип.}} = 19,5^{\circ}\text{C}$ ), остальные галогеноводороды при обычных условиях – бесцветные газы. Полярность и прочность связи уменьшаются в ряду  $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$ .

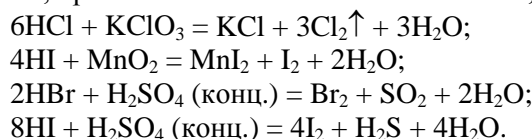
Галогеноводороды хорошо растворимы в воде, образуя растворы соответствующих галогеноводородных кислот. Эти кислоты, кроме фтороводородной кислоты, являются сильными. Фтороводородная кислота – слабая кислота из-за высокой прочности связи  $\text{H-F}$  и ассоциации молекул  $\text{HF}$  с образованием водородных связей. Галогеноводородные кислоты реагируют с металлами, стоящими в ряду напряжений металлов левее водорода, с основными и амфотерными оксидами, основаниями и солями:



В отличие от других галогеноводородных кислот, фтороводородная кислота взаимодействует с оксидом кремния(IV):



Галогеноводородные кислоты, за исключением фтороводородной кислоты, проявляют свойства восстановителей, которые усиливаются от  $\text{HCl}$  к  $\text{HI}$ :



Молекулярный кислород окисляет иодоводородную кислоту, медленнее бромоводородную кислоту, а соляную кислоту не окисляет ( $\text{HCl}$  окисляется в присутствии катализатора):



27. В состав атома входят протоны ( $p$ ), нейтроны ( $n$ ) и электроны ( $e$ ). Протоны и нейтроны образуют ядро атома и имеют массы приблизительно 1 а. е. м. Нейтрон – незаряженная частица, протон имеет положительный заряд, равный по величине одному элементарному заряду. Электроны образуют электронные оболочки атомов и имеют массу примерно 0,0005 а. е. м. Электрон – отрицательно заряженная частица, величина заряда равна одному элементарному заряду.

а)  $^{14}\text{N} - 7 p, 7 n, 7 e$ ; б)  $^{35}\text{Cl} - 17 p, 18 n, 17 e$ ; в)  $^{27}\text{Al} - 13 p, 14 n, 13 e$ .

Значения массового числа одного из изотопов и атомной массы элемента совпадают не всегда, так как элемент может состоять из нескольких изотопов с различным значением массового числа.

28. Рассчитываем состав смеси:  $(16,8 / 22,4) \times 0,333 = 0,250$  моль  $\text{CO}$  и  $(16,8 / 22,4) \times 0,667 = 0,500$  моль  $\text{CO}_2$ . В этой смеси содержится  $(0,250 \times 14 + 0,500 \times 22) \times 6,02 \cdot 10^{23} = 8,73 \cdot 10^{24}$  электронов.

29. а)  $^{32}_{16}\text{S}^+$   $3p \downarrow \downarrow \downarrow$  спин 3/2, 16 *p*, 16 *n*, 15 *e*;  
 $3s \uparrow\downarrow$

б)  $^{36}_{17}\text{Cl}^-$   $3p \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$  спин 0, 17 *p*, 19 *n*, 18 *e*;  
 $3s \uparrow\downarrow$

в)  $^{38}_{18}\text{Ar}$   $3p \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$  спин 0, 18 *p*, 20 *n*, 18 *e*;  
 $3s \uparrow\downarrow$

г)  $^{59}_{28}\text{Ni}$   $4s \uparrow\downarrow$  спин 1, 28 *p*, 31 *n*, 28 *e*.  
 $3d \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \downarrow \downarrow$

30. а)  $^{19}\text{F}^-$ . б)  $N_e = N_p = 0,071 \times 1\,000 \times 6,02 \cdot 10^{23} / 1,01 = 4,23 \cdot 10^{25}$ .

31. Электронную конфигурацию [Ar] имеет единственный галогенид –  $\text{Cl}^-$ . Следовательно, состав гидрата  $\text{MCl}_n \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $M_r = 6 \times 18 / 2,7 = 40$  г / моль. Это  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

32.  $M(\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 5,81 \cdot 10^{-22} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 350$  г / моль.

$M_M + 3 \times 62 + 6 \times 18 = 350$ .  $M_M = 56$  г / моль;  $M = \text{Fe}$ .

Соединение –  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Электронная конфигурация катиона  $\text{Fe}^{3+}$  –  $[\text{Ar}]4s^0 3d^5$ , следовательно, число *d*-электронов  $N = v \times 5 \times N_A = 1,75 / 370 \times 5 \times 6,02 \cdot 10^{23} = 1,5 \cdot 10^{22}$ .

33.  $M(\text{MCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 4,01 \cdot 10^{-22} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 241$  г / моль;

$M_M + 3 \times 35,5 + 6 \times 18 = 241$ ;  $M_M = 27$  г / моль;  $M = \text{Al}$ .

Соединение –  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Количество электронов в формульной единице  $N_{\text{мол}} = 13 + 3 \times 17 + 6 \times (2 \times 1 + 8) = 124$ , а 1 моль содержит

$N_{\text{эл-ов}} = N_{\text{мол}} \times N_A = 124 \times 6,02 \cdot 10^{23} = 7,47 \cdot 10^{25}$ .

34. Указанное количество тетрагидрата хромата натрия составляет  $46,8 / 234 = 0,200$  моль. Одна формульная единица тетрагидрата хромата натрия  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  содержит  $2 \times 11 + 24 + 4 \times 16 + 4 \times (2 + 8) = 150$  электронов. В 0,200 моль  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  содержится  $150 \times 0,200 \times 6,02 \cdot 10^{23} = 1,80 \cdot 10^{25}$  электронов.

35. Указанное количество гептагидрата сульфата железа(II) составляет  $5,56 / 278 = 0,02$  моль. Одна формульная единица гептагидрата сульфата железа(II) –  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  содержит  $27 + 32 + 4 \times 16 + 7 \times (2 + 8) = 150$  электронов. В 0,02 моль  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  содержится  $150 \times 0,02 \times 6,02 \cdot 10^{23} = 1,80 \cdot 10^{25}$  электронов.

36. Указанное количество –  $6,02 \cdot 10^{25}$  электронов, составляет 100 моль электронов. Молярная масса кристаллогидрата карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  составляет  $106 + 18x$ .

В 1 моль кристаллогидрата карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  содержится  $52 + 10x$  моль электронов. Составляем систему уравнений для  $\nu$  моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ :

$$100 = \nu(52 + 10x);$$

$$188 = \nu(106 + 18x),$$

из решения которой получим  $x = 10,3$ , а состав кристаллогидрата карбоната натрия –  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

37.  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – додекагидрат сульфата калия-алюминия;

$\text{NH}_4\text{SCN}$  – тиоцианат аммония (роданид аммония);

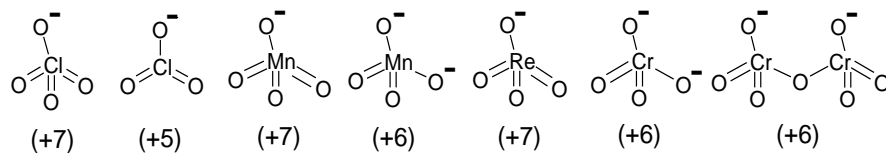
$\text{NH}_4\text{HCO}_3$  – гидрокарбонат аммония;

$\text{Ca}(\text{OCl})_2$  – гипохлорит кальция;

$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  или  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  – гидроксокарбонат меди.

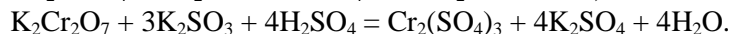
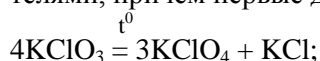
38. Комплексные соли:  $(\text{N}^{-3}\text{H}_4^+)_3[\text{Ga}^{+3}\text{F}_6^-]$  – гексафторогаллат аммония;  $\text{Na}^+[\text{Sb}^{+5}(\text{O}^{-2}\text{H}^+)_6]$  – гексагидроксостибат(V) натрия; кислота  $\text{H}^+ \text{Re}^{+7} \text{O}_4^{-2}$  – рениевая кислота;  $\text{Pb}^{+4}\text{Pb}_2^{+2}\text{O}_4^{-2}$  – смешанный оксид свинца(II, IV).

39. Структурные формулы перечисленных анионов с указанием степени окисления центрального атома:



Электронные конфигурации атомов: Cl  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$  (или  $[\text{Ne}]3s^2 3p^5$ ); Mn  $[\text{Ar}]3d^5 4s^2$ ; Re  $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^5 6s^2$ ; Cr  $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ .

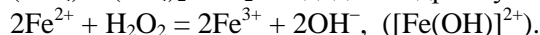
Калиевые соли хлорат-, манганат- и дихромат-анионов являются окислителями, причем первые две способны подвергаться диспропорционированию:



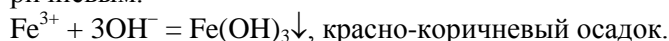
40. Кристаллогидраты двойных солей.

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – гексагидрат сульфата железа(II)-аммония.

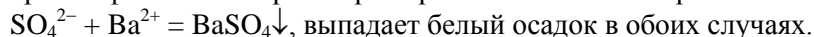
$(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – додекагидрат сульфата железа(III)-аммония.



$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$ , бледно-зеленый осадок, на воздухе становится коричневым.



$3\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{Fe}^{3+} + \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ , происходит обесцвечивание красно-фиолетового раствора перманганат-иона и образование бурого осадка.

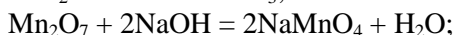




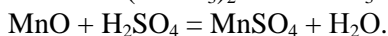
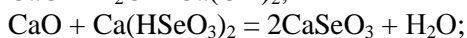
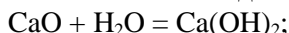
Наиболее наглядно различие солей в реакциях с перманганат-ионом и реакции со щелочью. Эти две реакции могут быть с успехом использованы для того, чтобы различить растворы этих солей.

41.  $\text{Na}_2\text{O}_2$  – пероксид;  $\text{OF}_2$  – фторид. Остальные – оксиды. Несолеобразующий (безразличный) оксид  $\text{NO}$ .

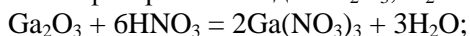
Кислотные оксиды  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ :



Основные оксиды  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$ :

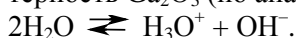


Амфотерные оксиды  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ :



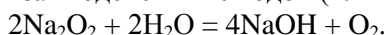
$\uparrow^0$

$\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{CaO} = \text{Ca}(\text{GaO}_2)_2$ . Конкретный состав продуктов (гидроксогаллатов или галлатов) зависит от условий реакции, важно в принципе отметить амфотерность  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (по аналогии с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

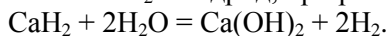


Реакции воды с кислотными и основными оксидами приведены выше. Естественно, могут быть выбраны другие обменные реакции; здесь приведены разные варианты (оксид–вода, оксид–основание, оксид–кислота, оксид–кислая соль, оксид–основная соль, кислотный оксид–основный оксид).

Доказательство отнесения  $\text{Na}_2\text{O}_2$  к пероксидам – выделение кислорода при взаимодействии с водой (или кислотами):

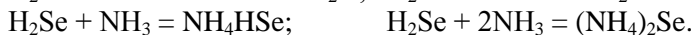
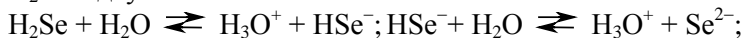


42.  $\text{CaH}_2$  – гидрид, при реакции с  $\text{H}_2\text{O}$  выделяется водород:



$\text{H}_2\text{O}$  – амфотерный оксид;

$\text{H}_2\text{Se}$  – двухосновная кислота:



$\text{NH}_3$  – основание (реакцию  $\text{NH}_3$  с кислотой  $\text{H}_2\text{Se}$  см. выше).

43.  $+2$

$\text{FeS}_2$  – дисульфид железа (пирит, серный колчедан).

$+2 \quad +3$

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  – смешанный оксид  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (магнетит, магнитный железняк).

$+2$

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – гексацианоферрат(II) калия (желтая кровавая соль).

<sup>+3</sup>  
 $K_3[Fe(CN)_6]$  – гексацианоферрат(III) калия (красная кровяная соль).

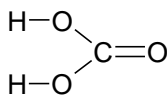
<sup>+2</sup>  
 $FeHPO_4$  – гидрофосфат (кислый фосфат) железа(II).

<sup>+2</sup>  
 $FeS$  – сульфид железа(II).

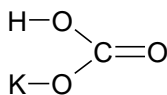
<sup>+6</sup>  
 $K_2FeO_4$  – феррат(VI) калия.

Электронная конфигурация атома Fe:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ ,  
 иона  $Fe^{2+}$ :  $[Ar]3d^6$ ,  
 иона  $Fe^{3+}$ :  $[Ar]3d^5$ .

44.

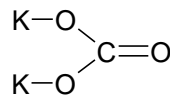


угольная кислота



гидрокарбонат калия

(калий углекислый кислый)

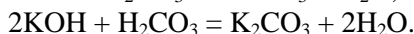
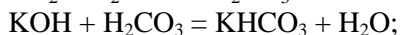


карбонат калия

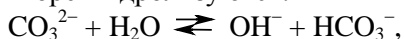
(калий углекислый)

Формулы солей условны, реально они состоят из ионов  $K^+$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ .

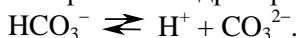
Особенностью угольной кислоты является то, что в водном растворе  $CO_2$  всего 1 % растворенных частиц представлен молекулами  $H_2CO_3$ . Это слабая двухосновная кислота:



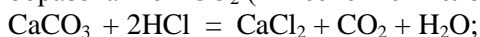
Соли угольной кислоты – карбонаты и гидрокарбонаты – в водном растворе гидролизуются:



При этом гидрокарбонаты амфотерны:



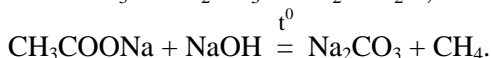
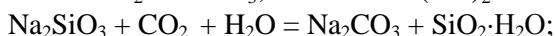
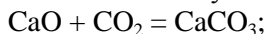
Карбонаты и гидрокарбонаты реагируют с более сильными кислотами с образованием  $CO_2$  (вытеснение кислотного остатка более сильной кислотой):



Карбонаты и гидрокарбонаты разлагаются при нагревании:



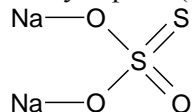
Способы получения солей:



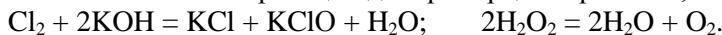
Минералы – кальцит  $\text{CaCO}_3$  (мрамор, известняк, мел), магнезит  $\text{MgCO}_3$ , малахит  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$  и др.

45. а) Простые вещества: гомоядерные двухатомные ( $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ) и многоатомные (озон  $\text{O}_3$ , фосфор  $\text{P}_4$ , сера  $\text{S}_8$ ) молекулы.

б) Сложные вещества: пероксиды ( $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ), дисульфиды ( $\text{H}_2\text{S}_2$ :  $\text{H}-\text{S}-\text{S}-\text{H}$ ;  $\text{FeS}_2$ :  $\text{Fe}^{2+} + \text{S-S}^{2-}$ ) и полисульфиды, гидразин ( $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ),  $\text{N}_2\text{O}$ , тиосульфаты (формула соли условна, так как реально она состоит из ионов):



Для химических соединений с такими связями характерны окислительно-восстановительные реакции диспропорционирования, например:



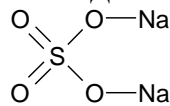
46.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – дигидрат сульфата кальция.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  – хлорид тетраамминмеди(II).

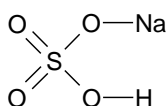
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  – гидрофосфат аммония.

$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  – гидроксокарбонат меди.

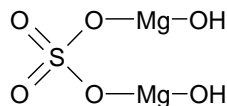
47. Для серной кислоты это могут быть:



сульфат натрия, гидросульфат натрия,  
средняя соль



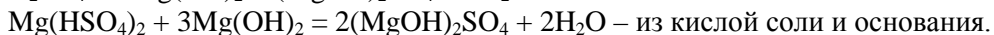
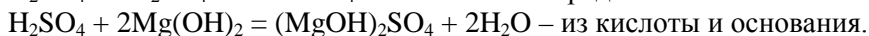
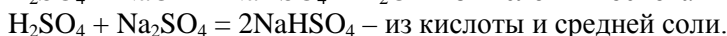
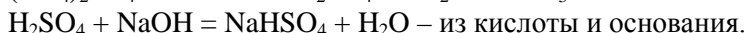
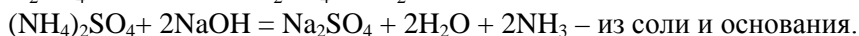
кислая соль



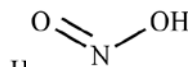
гидроксосульфат магния,  
основная соль

Формулы солей условны, реально они состоят из ионов.

Способы получения солей:

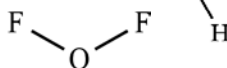


48. Азотистая кислота,  $\text{H}^+\text{N}^{+3}\text{O}^{-2}_2$



Пероксид водорода,  $\text{H}^+\text{O}^{-2}_2$

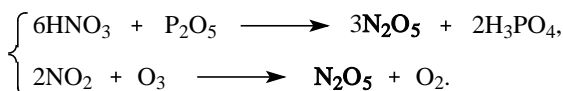
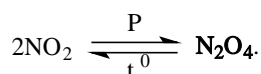
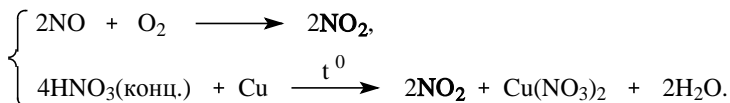
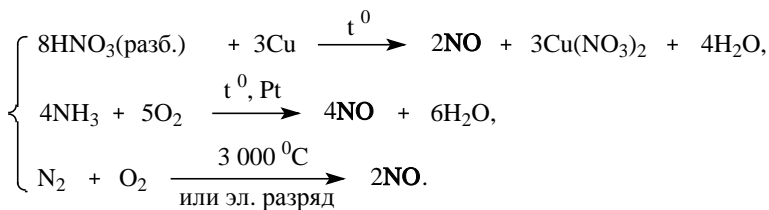
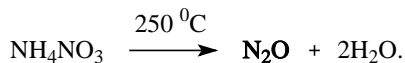
Фторид кислорода,  $\text{O}^{+2}\text{F}^-_2$



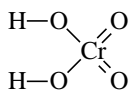
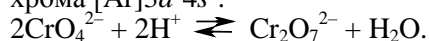
49.  $\text{N} \equiv \text{N}$  (1 $\sigma$ , 2 $\pi$ -связи).

Инертность молекулы объясняется наличием очень прочной тройной связи, для разрыва которой требуется большая энергия.

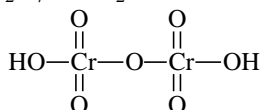
Способы получения оксидов азота:



50. Рассчитаем количество электронов элемента Э:  $N_e = 58 - 8 \times 4 - 2 = 24$ ;  ${}^{24}_{24}\text{Э} \equiv \text{Cr}$ . Степень окисления хрома в  $\text{CrO}_4^{2-} + 6$ , электронная конфигурация хрома  $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ .



хромовая кислота

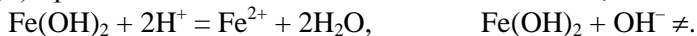


дихромовая кислота

51. Дигидроксохлорид алюминия –  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ,  
дигидрат дигидрофосфата железа(II) –  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
гидросульфид бария –  $\text{Ba}(\text{HS})_2$ ,  
гидроксид диаминсеребра(I) –  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ .

52.  $\text{FeO}$  – оксид железа(II), или монооксид железа,  
 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – оксид железа (II, III), или тетраоксид трижелеза,  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – оксид железа(III), или триоксид дижелеза.

Гидроксид  $\text{Fe}(\text{II})$  проявляет более сильные основные свойства, чем гидроксид  $\text{Fe}(\text{III})$ :

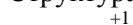


Кислые свойства выражены сильнее у гидроксида  $\text{Fe}(\text{III})$ :



53. Кислородсодержащие кислоты хлора:

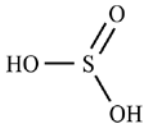
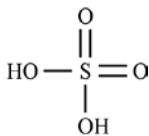
Структура                      Название      Электронная конфигурация атома хлора



Хлорноватистая



|   |             |                  |
|---|-------------|------------------|
| $\text{H}-\text{O}-\overset{+3}{\text{Cl}}=\text{O}$  | Хлористая   | $3s^2 3p^4 3d^1$ |
| $\text{H}-\text{O}-\overset{+5}{\text{Cl}}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ | Хлорноватая | $3s^2 3p^3 3d^2$ |
| $\text{H}-\text{O}-\overset{+7}{\text{Cl}}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ | Хлорная     | $3s^1 3p^3 3d^3$ |

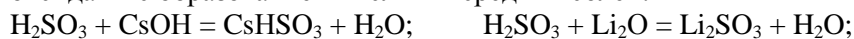
| 54. | Степень окисления серы | Оксид         | Кислота  |
|-----|------------------------|---------------|--|
|     | +4                     | $\text{SO}_2$ | $\text{H}_2\text{SO}_3$  |
|     | +6                     | $\text{SO}_3$ | $\text{H}_2\text{SO}_4$  |

$\text{H}_2\text{SO}_4$  – сильная кислота (по первой ступени),  $\text{H}_2\text{SO}_3$  – (в индивидуальном состоянии не выделена) слабая:



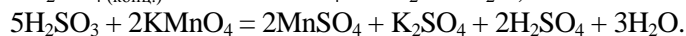
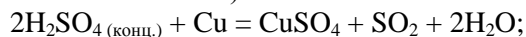
В концентрированных растворах гидросульфитов существует также равновесие  $2\text{HSO}_3^- = \text{S}_2\text{O}_5^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ .

Как двухосновные кислоты они реагируют с основаниями и ~~основными~~ оксидами с образованием кислых и средних солей:

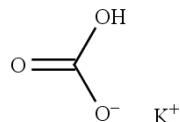


Как все сильные кислоты, вследствие окислительных свойств  $\text{H}^{+1}$  разбавленная серная кислота реагирует с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, с выделением водорода:  $\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ .

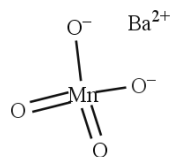
По сере серная кислота – окислитель (в концентрированных растворах), сернистая – восстановитель (сера(IV) может в принципе проявлять и окислительные свойства).



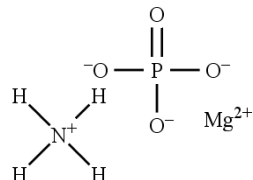
55. Гидрокарбонат калия,  $\text{K}^{+1}\text{H}^{+1}\text{C}^{+4}\text{O}^{-2}_3$



Манганат бария,  $\text{Ba}^{+2}\text{Mn}^{+6}\text{O}^{-2}_4$

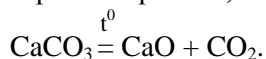


Ортофосфат аммония-магния,  
 $\text{Mg}^{+2}\text{N}^{-3}\text{H}^{+1}_4\text{P}^{+5}\text{O}^{-2}_4$

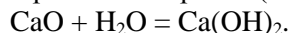


| 56.                     | Название                                  | Степень окисления |
|-------------------------|---|-------------------|
| $\text{PH}_3$           | Фосфин                                    | -3                |
| $\text{H}_3\text{PO}_2$ | Фосфорноватистая кислота                  | +1                |
| $\text{P}_2\text{O}_3$  | Оксид фосфора(III)<br>Триоксид дифосфора; | +3                |
| $\text{H}_3\text{PO}_3$ | Фосфористая кислота                       | +3                |
| $\text{P}_2\text{O}_5$  | Оксид фосфора(V);<br>Пентаоксид дифосфора | +5                |
| $\text{H}_3\text{PO}_4$ | Ортофосфорная кислота                     | +5                |

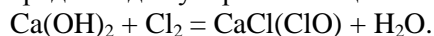
57. Негашеная известь  $\text{CaO}$ , оксид кальция, применяется в производстве стройматериалов, получение:



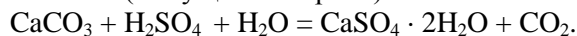
Гашеная известь  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , гидроксид кальция, применяется для строительных и ремонтных работ (побелка):



Хлорная известь  $\text{CaCl}(\text{ClO})$ , кальция хлорид-гипохлорит, дезинфицирующее средство для уборки помещений:



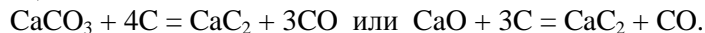
Гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , дигидрат сульфата кальция, также используется в строительстве (вяжущий материал):



Двойной суперфосфат  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , дигидроортофосфат кальция (или просто дигидрофосфат кальция), минеральное удобрение:



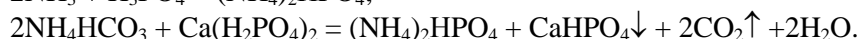
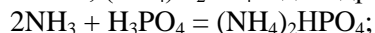
Карбид кальция (ацетиленид кальция)  $\text{CaC}_2$ , применяется для производства ацетилена:  $t^0$



58. Алхимическое золото –  $\text{SnS}_2$  – сульфид олова(IV): соль, восстановитель;

свинцовые белила –  $(\text{PbOH})_2\text{CO}_3$  – гидроксокарбонат свинца: основная соль;  
 купоросное масло –  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$  – серная кислота: кислота, окислитель;  
 нашатырный спирт –  $\text{NH}_{3(\text{водн})}$  – раствор аммиака: основание, восстановитель, лиганд;  
 веселящий газ –  $\text{N}_2\text{O}$  – оксид азота(I): безразличный оксид, восстановитель;  
 уксусная кислота –  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – этановая кислота: кислота;  
 желтая кровяная соль –  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – гексацианоферрат(II) калия: комплексная соль, восстановитель;  
 бертолетова соль –  $\text{KClO}_3$  – хлорат калия: соль, окислитель;  
 квасцы алюмокалиевые –  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – додекагидрат сульфата алюминия-калия: двойная соль;  
 серебряная амальгама –  $\text{Ag}(\text{Hg})$  – жидкий сплав серебра и ртути: металл (интерметаллид), восстановитель;  
 аспирин –  $o\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OH}$  – ацетилсалициловая кислота: кислота, ароматическое соединение;  
 болотный газ –  $\text{CH}_4$  – метан: восстановитель;  
 ляпис –  $\text{AgNO}_3$  – нитрат серебра: соль, окислитель;  
 фосген –  $\text{COCl}_2$  – оксид-дихлорид углерода (карбонил хлорид): галогенангидрид;  
 хромпик –  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – дихромат калия: соль, окислитель;  
 глинозем –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – оксид алюминия: амфотерный оксид;  
 поташ –  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – карбонат калия: соль;  
 пергидроль –  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{водн})}$  – пероксид водорода: окислитель;  
 сухой лед –  $\text{CO}_{2(\text{тверд})}$  – оксид углерода(IV): кислотный оксид;  
 хлорная известь –  $\text{CaOCl}_2$  – гипохлорит-хлорид кальция: двойная соль, окислитель.

59.  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  – ортофосфат аммония;  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  – гидроортофосфат аммония;  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  – дигидроортофосфат аммония.



60. Марганец находится в побочной подгруппе VII группы и является *d*-элементом. Его электронная конфигурация в основном состоянии  $[\text{Ar}]3d^5 4s^2$ . Степени окисления Mn:  $\text{Mn}^{+2}\text{S}$ ,  $\text{Mn}^{+4}\text{O}_2$ ,  $\text{HMn}^{+7}\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}^{+2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{K}_2\text{Mn}^{+6}\text{O}_4$ . В виде иона Mn находится только в солях со степенью окисления (+2):  $[\text{Ar}]3d^5$ .

61. Молярная масса  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  равна  $342 + 18n$  (г / моль). Число атомов кислорода в молекуле равно  $12 + n$ . Число молей кристаллогидрата:

$$6,66 / (342 + 18n) = 1,806 \cdot 10^{-23} / [6,02 \cdot 10^{23} \times (12 + n)]. \quad n = 18,0.$$

62. Кубики объемом  $V \text{ см}^3$  имеют массы (г):  $2,7V$  (Al),  $19,3V$  (Au) и  $0,91V$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ). В них содержатся  $N_A \times 2,7V / 27 = N_A \times 0,1V$  (Al),  $N_A \times 19,3V / 197 = N_A \times 0,098V$  (Au) и  $N_A \times 0,91V \times 3 / 18 = N_A \times 0,152V$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) атомов ( $N_A$  – число Авогадро). Очевидно, что наибольшее число атомов содержится в кубике

льда (его молекула состоит из трех атомов). Соотношение числа атомов в кубиках равно  $0,1 / 0,998 / 0,152 = 1,02 : 1,00 : 1,55$  (Al : Au : H<sub>2</sub>O).

63. Рассчитаем количество атомов в 1 см<sup>3</sup> кристалла Po:

$$n = v \times N_A = m \times N_A / M = V \times \rho \times N_A / M = 1 \times 9,4 \times 6,02 \cdot 10^{23} = 2,7 \cdot 10^{22}.$$

Объем одного кубика, в каждой из вершин которого находятся атомы, составит  $V = 1 / n = 1 / 2,7 \cdot 10^{22} = 3,7 \cdot 10^{-23}$  см<sup>3</sup>.

Зная объем кубика, можно рассчитать величину его ребра и радиус атома:

$$a = \sqrt[3]{V} = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ см}; R = a / 2 = 3,3 \cdot 10^{-8} / 2 = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

64. Рассчитаем количество молей каждого оксида в минерале.

$$v_{Al} = \frac{\omega_{Al} \times m}{M_{Al}} = \frac{0,107 \times 0,506}{27} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль Al, или } 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль Al}_2\text{O}_3.$$

Рассчитаем массу каждого оксида в минерале:

$$m_{Al_2O_3} = M_{Al_2O_3} \times v_{Al_2O_3} = 118 \times 1 \cdot 10^{-3} = 0,102 \text{ г},$$

$$v_{SiO_2} = v_{SiF_4} = 89,6 \cdot 10^{-3} / 22,4 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

$$m_{SiO_2} = M_{SiO_2} \times v_{SiO_2} = 60 \times 4 \cdot 10^{-3} = 0,240 \text{ г},$$

$$m_{CaO} = 0,506 - 0,108 - 0,102 - 0,240 = 0,056 \text{ г},$$

$$v_{CaO} = \frac{0,056}{56} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

$$v_{H_2O} = (0,506 - 0,398) / 18 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

$x : y : z : u = 1 : 1 : 4 : 6$ . Состав минерала:  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

65.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = 2\text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_4$ .

Всего  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов в пробе  $0,699 / 233,4 = 0,0030$  моль, из них сульфата аммония  $(0,0896 / 22,4)(1 / 2) = 0,0020$  моль, или 0,264 г. Молярная масса гидрата  $M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}) = (0,586 - 0,264) / 0,0010 = 322 \text{ г / моль}$ .  $X = (322 - 142) / 18 = 10$ . Это декагидрат.

66.  $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ .

$$M_{\text{ср.}} = 2 \times 12 + (0,2 \times 2 + 0,8 \times 1) \times 2 = 26,4 \text{ г/моль}.$$

$$m_{\text{ср.}} = 26,4 / 6,02 \cdot 10^{23} = 4,39 \cdot 10^{-23} \text{ г}.$$

67. Один моль молекулярного водорода содержит 2 моль атомов H, такое же количество молей атомов H содержат 2 моль LiH, которые занимают объем:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{M(\text{LiH}) \times v}{\rho} = \frac{(6,9 + 1) \times 2}{0,78} = 20,3 \text{ см}^3.$$

Один моль идеального газа занимает 22,4 л при  $T = 0^\circ\text{C}$  и давлении 1 атм, по закону Бойля–Мариотта  $PV = \text{const}$ , значит 1 моль в объеме  $20,3 \text{ см}^3$  будет создавать давление  $p = 22,4 \cdot 10^3 / 20,3 = 1106 \text{ атм}$ .

68. Содержание атомов водорода в 1 л:



$(H) = (0,071 \times 1000 \times 6,02 \cdot 10^{23}) / 1,008 = 4,24 \cdot 10^{25}$ ,  $v(H_2) = 35,2$  моль. Поглощаемый палладием объем водорода равен  $V(H_2) = 35,2 \times 0,082 \times 292 / 1 = 843$  л,  $m(Pd) = (843 / 850) \times 1\,000 \times 12,02 = 11\,920$  г;  $v(Pd) = 112$  моль,  $v(H) / v(Pd) = 0,629$ .

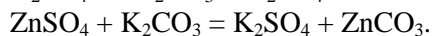
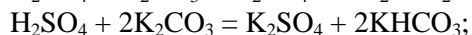
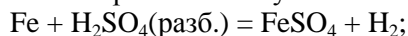
69.  $v(O_3 + O_2) = 10 \times 50 / 0,082 \times 298 = 20,5$  моль. Пусть  $x$  – количество моль озона в смеси, тогда  $737 = 48x + 32(20,5 - x)$  и  $x = 5,06$ . Содержание озона составляет 24,7 мол. %, а кислорода 75,3 мол. %.  $w(O_3) = 5,06 \times 48 \times 100 / 737 = 33,0$  мас. %,  $w(O_2) = 67,0$  мас. %.

70. Для простоты расчета возьмем помещение объемом  $100\text{ м}^3$ . При н. у. объем 1 моль воздуха массой 29 г равен 22,4 л. В нем содержится  $29 \times 0,03 = 0,87$  г  $CO_2$ , или  $0,87 / 44 = 0,0198$  моль  $CO_2$ .

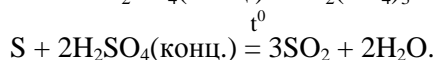
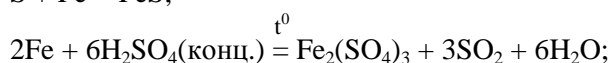
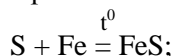
В помещении находится  $100\,000 / 22,4 = 4\,460$  моль воздуха и соответственно  $4\,460 \times 0,0198 = 88,4$  моль  $CO_2$ . Количество молекул  $CO_2$  равно  $88,4 \times N_A = 88,4 \times 6,02 \cdot 10^{23} = 5,32 \cdot 10^{25}$ .

71. В молекуле бутена-1 ( $CH_3CH_2CH=CH_2$ ) содержится восемь атомов водорода. Отсюда  $v$  (бутена-1) =  $2,41 \cdot 10^{26} / (6,02 \cdot 10^{23} \times 8) = 5,00$  моль, а занимаемый при н. у. объем  $V = 5,0 \times 22,4 = 112$  л. При повышении температуры до  $50^\circ C$  и уменьшении давления до 0,50 атм объем бутена-1 увеличится в  $T \times p_0 / (T_0 \times p) = 2,37$  раза и составит  $112 \times 2,37 = 265$  л.

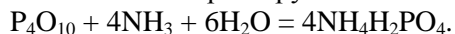
72. При обычных условиях протекают реакции:



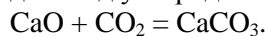
При изменении условий:



73. Для обезвоживания аммиака можно использовать только  $CaCl_2$  и  $CaO$ , так как аммиак реагирует с пентаоксидом фосфора (в присутствии воды):



Для обезвоживания  $CO_2$  можно использовать только  $P_4O_{10}$  и  $CaCl_2$ , так как диоксид углерода взаимодействует с оксидом кальция:

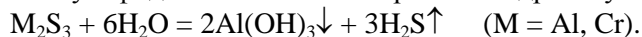


Для обезвоживания кислорода можно использовать все три осушителя –  $P_4O_{10}$ ,  $CaCl_2$  и  $CaO$ . Их действие основано на реакциях:

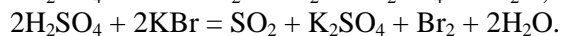
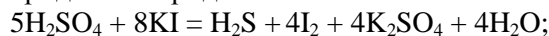




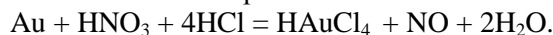
тимому гидролизу, поэтому такие соли получают другим способом. Например, при нагревании простых веществ:  $2\text{Al} + 3\text{S} = \text{Al}_2\text{S}_3$ . При действии воды эти сульфиды полностью необратимо гидролизуются:



80. Иодид-ион является более сильным восстановителем, чем бромид-ион, что связано с большим удалением валентных электронов от ядра – уровень  $5p^6$  для  $\text{I}^-$  и  $4p^6$  для  $\text{Br}^-$ .



81. Золотое покрытие легко снимается «царской водкой»:



В «царской водке» растворяются и указанные сульфиды, но, в отличие от золота, сульфиды будут растворяться и в индивидуальных кислотах:



82. Фтор – элемент с самой высокой электроотрицательностью, малым ионным радиусом и относительно небольшой энергией связи в молекуле  $\text{F}_2$ , обладает высокой реакционной способностью и, являясь сильнейшим окислителем, энергично (часто со взрывом) взаимодействует с простыми (металлами и неметаллами) и сложными веществами различных классов. Реакции начинаются даже при комнатной температуре и протекают с выделением большого количества тепла и света. Примеры:

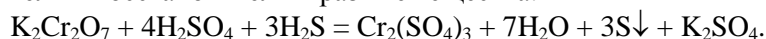


Все реакции относятся к типу окислительно-восстановительных, элементы окисляются фтором, как правило, до максимальной степени окисления.



84. Все реакции являются окислительно-восстановительными.

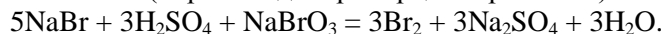
а) Межмолекулярная окислительно-восстановительная реакция – окислитель и восстановитель – разные вещества:



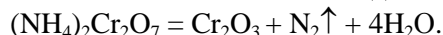
б) Реакция диспропорционирования (дисмутации) – элемент изменяет исходную степень окисления на более низкую и более высокую:



в) Реакция конпропорционирования (конмутации) – один и тот же элемент в двух разных степенях окисления переходит в одну промежуточную степень окисления (обратная диспропорционированию):



г) Реакция внутримолекулярного окисления-восстановления – окислитель и восстановитель в составе одной молекулы:

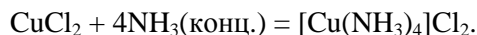


85. Реакции разложения солей двухвалентного металла:

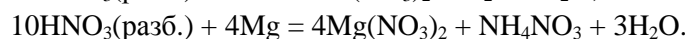
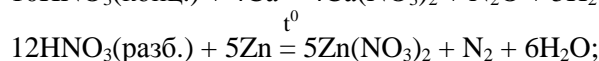
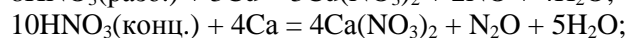
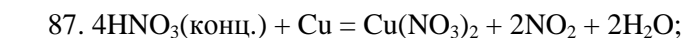


Обозначим число моль каждой соли (по условию – равные) за  $v$ , а молярную массу карбоната неизвестного металла за  $M_x$ . Тогда отношение масс:  
 $2,34 = [(60 + M_x)v + (122 + M_x)v] / 2v(M_x + 16)$ ,  
откуда  $M_x = 40$  г / моль, т. е.  $M$  – это кальций.

86. Один из способов получения комплексной соли:

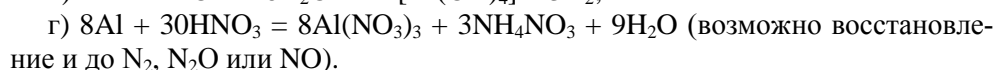
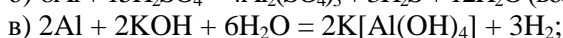
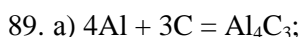
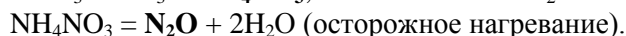
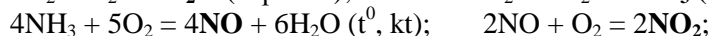


Диссоциация в водном растворе дихлорида тетраамминмеди:  
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{Cl}^-.$

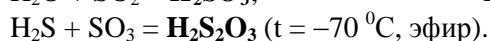
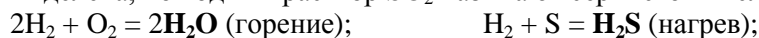


Реально в большинстве случаев при взаимодействии металлов с азотной кислотой получается смесь продуктов в зависимости от условий (восстановление до  $\text{N}_2$  идет лишь в незначительной степени).

88. В реакциях с участием  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  можно получить одиннадцать соединений (они выделены полужирным шрифтом):



90. В реакциях с участием  $\text{S}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  можно получить шесть соединений (выделены полужирным шрифтом;  $\text{H}_2\text{SO}_3$  в индивидуальном состоянии не выделена, но водный раствор  $\text{SO}_2$  называют сернистой кислотой):



91. Оба пигмента растворяются в разбавленной азотной кислоте:

$3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{AgNO}_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Al} + 4\text{HNO}_3 = \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ .  
Алюминиевый пигмент растворяется в щелочи, в отличие от серебряного:  
 $2\text{Al} + 2\text{KOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2\uparrow$ .

Качественные реакции: на серебро  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}\downarrow$ ; на алюминий  
осаждение гидроксида с последующим растворением в избытке щелочи:  
 $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$ ;  $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{OH}^- = [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ .

92. а)  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{изб.})} = \text{NH}_4\text{HSO}_4$  – гидросульфат аммония;  
б)  $\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{изб.})} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$  – гидрокарбонат натрия;  
в)  $3\text{H}_2\text{S} + 2\text{KMnO}_{4(\text{изб.})} = 3\text{S} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KOH}$ ;  
сера, оксид марганца(IV), гидроксид калия  
г)  $\text{SO}_2 + 2\text{KOH}_{(\text{изб.})} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$  – сульфат калия.

93. Одно из многих возможных решений:  
 $(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn}) + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2 + (\text{Cu}, \text{Fe})$ ;  
 $(\text{Cu}, \text{Fe}) + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})} = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2 + (\text{Cu})$ ;  
 $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  
 $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

94.  $\text{MgCl}_2 + \text{NaOH} = \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{NaCl}$ ,  
хлорид-гидроксид магния (гидроксохлорид магния) и хлорид натрия  
 $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$ ,  
гидроксид магния

$\text{MgCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{MgHPO}_4 + 2\text{HCl}$ ,  
гидроортофосфат магния и хлороводород

$3\text{MgCl}_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{HCl}$ ,  
ортофосфат магния

$\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
дигидроортофосфат натрия

$2\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
гидроортофосфат натрия

$3\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
ортофосфат натрия

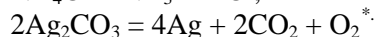
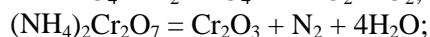
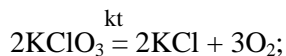
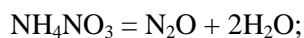
$2\text{H}_3\text{PO}_4 \xrightarrow{t^0} \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \xrightarrow{t^0} 2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .  
дифосфорная кислота      метафосфорная кислота  
(пирофосфорная кислота)

Если использовать и синтезированные вещества, можно получить ещё большее количество соединений, например

$\text{Mg}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t^0} \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ ,  
оксид магния

$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
дигидроортофосфат магния

соли ди- и метафосфорной кислот и др.). Отметим, что положение равновесия в 3-й и 4-й реакциях (в которых  $\text{H}_3\text{PO}_4$  вытесняет  $\text{HCl}$ ) зависит от условий, но низкая растворимость фосфорнокислых солей магния позволяет провести их в указанном направлении с выделением целевых продуктов.



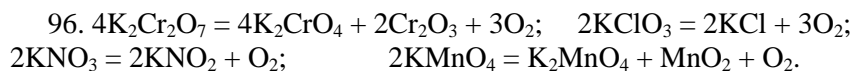
Приведённые реакции разложения  $\text{KClO}_3$  могут протекать параллельно, но обычно примеси приводят к разложению на  $\text{O}_2$  и  $\text{KCl}$ .

Окислительно-восстановительные – реакции разложения  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (при разложении до  $\text{Ag}$ ).

Все выделяющиеся в приведенных реакциях газы – бесцветные, запахом обладают только  $\text{HCl}$  и  $\text{NH}_3$ . Выделение  $\text{CO}_2$  можно обнаружить по помутнению известковой воды:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ . Выделение  $\text{O}_2$  (и  $\text{N}_2\text{O}$ ) – по воспламенению тлеющей лучинки;  $\text{N}_2$  (как и остальные газы, кроме  $\text{O}_2$ ) не поддерживает горение.

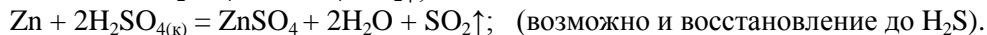
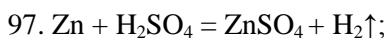
Водяные пары окрашивают белый безводный  $\text{CuSO}_4$  (образуется голубой  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), а также конденсируются на холодных частях пробирки (или в специально вставленной газоотводной трубке) в виде капелек. Аммиак и хлороводород окрашивают универсальный кислотно-основный индикатор в синий и красный цвета соответственно.

При разложении нитрата и хлорида аммония не остается твердого остатка, при этом в случае хлорида в холодных частях пробирки протекает обратная реакция и образуются мельчайшие кристаллики  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , что выглядит как образование белого тумана.



Из 100 г разных солей получается разное количество моль  $\text{O}_2$ :  $(100 / 294) \times (3 / 4) = 0,453$ ;  $(100 / 123) \times (3 / 2) = 1,22$ ;  $(100 / 101) \times (1 / 2) = 0,495$ ;  $(100 / 158) \times (1 / 2) = 0,316$  для  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  соответственно. Максимальное количество  $\text{O}_2$  получается из  $\text{KClO}_3$ .

Для получения кислорода можно также использовать разложение оксидов (например,  $2\text{HgO} = 2\text{Hg} + \text{O}_2$ ), пероксидов ( $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ) или электролиз воды ( $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ).



Все реакции окислительно-восстановительные.

98. Пример одного из вариантов решений:

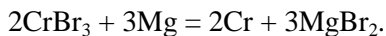
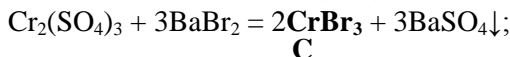
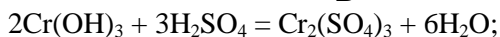
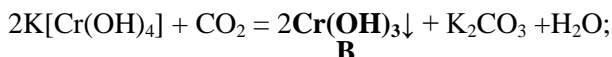


**A**




---

\* При низких температурах возможно разложение до оксида:  $\text{Ag}_2\text{CO}_3 = \text{Ag}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .



99. Уравнения реакций и наблюдаемые явления:

а)  $\text{CaCO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow$  нет реакции;

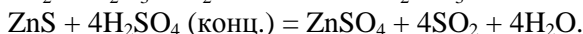
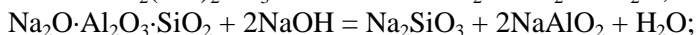
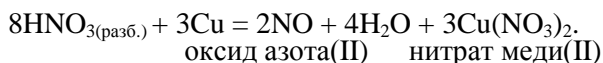
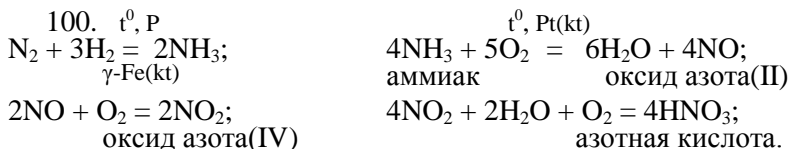
$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , поглощается газ, осадок  $\text{CaCO}_3$  растворяется;

$\text{CaCO}_3 + 2\text{HBr} = \text{CaBr}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ , выделяется газ.

б)  $2\text{FeCO}_3 + 0,5\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 2\text{CO}_2\uparrow$ , выделяется газ, зеленый осадок становится красно-бурым;

$\text{FeCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ , поглощается газ, осадок  $\text{FeCO}_3$  растворяется;

$\text{FeCO}_3 + 2\text{HBr} = \text{FeBr}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ , выделяется газ, осадок  $\text{FeCO}_3$  растворяется.



102. Хлориды щелочных металлов и аммония представляют собой белые кристаллические порошки (крупные кристаллы бесцветны), хорошо растворимые в воде. В отличие от хлоридов щелочных металлов, которые плавятся без разложения, хлорид аммония при нагревании возгоняется, разлагаясь на хлороводород и аммиак:  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$ .

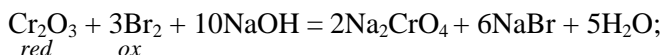
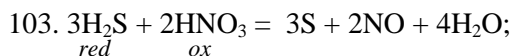
Образующиеся газы при охлаждении взаимодействуют с образованием исходного продукта. Как и хлориды щелочных металлов,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в водных растворах диссоциирует; эти растворы проводят электрический ток и дают белые творожистые осадки с растворимыми солями серебра:

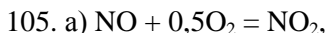
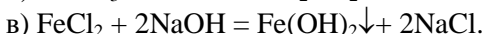
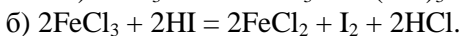
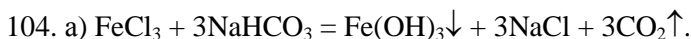
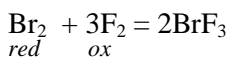
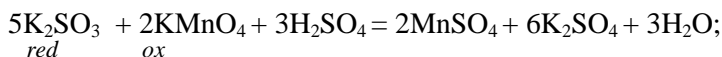


Однако вследствие гидролиза иона аммония среда в этих растворах не нейтральная, а слабокислая:  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ .

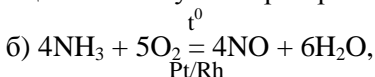
Хлорид аммония в отличие от хлоридов щелочных металлов взаимодействует с щелочами:  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{NH}_3\uparrow + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Этой реакцией обнаруживают соли аммония по запаху выделяющегося аммиака или по синему окрашиванию влажной лакмусовой бумажки.

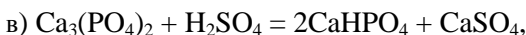




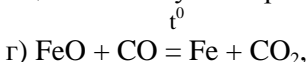
реакция используется при производстве азотной кислоты.



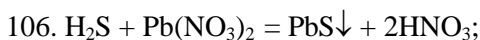
каталитическое окисление аммиака используется при производстве азотной кислоты.



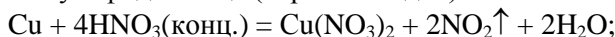
реакция используется при производстве простого суперфосфата.



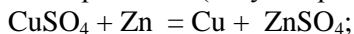
реакция используется в доменном процессе при выплавке чугуна.



сульфид свинца (черный осадок) и азотная кислота



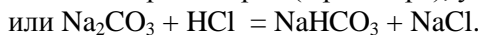
нитрат меди (голубой раствор), диоксид азота (бурый газ)



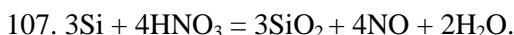
медь (красный налет на поверхности цинка), сульфат цинка (в растворе)



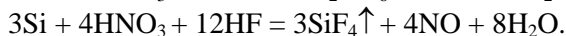
хлорид натрия (в растворе), углекислый газ (бесцветный)



гидрокарбонат натрия и хлорид натрия



При окислении кремния на его поверхности образуется кислотный оксид, нерастворимый в кислоте, что препятствует дальнейшему протеканию реакции. В присутствии HF образуется кислота  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , которая неустойчива в растворе  $\text{HNO}_3$  и разлагается с образованием летучего тетрафторида кремния, что смещает равновесие реакции вправо:



Кремний можно растворить также в растворе щелочи:



108. I: Электролиз расплава оксида алюминия ( $t = 950^\circ\text{C}$ ) с добавкой  $\text{CaF}_2$  или  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ :  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{Al} + 1,5\text{O}_2$ ;  $(2\text{Al}^{3+} + 6\text{e} = 2\text{Al}_{(\text{катод})}, 3\text{O}^{2-} - 6\text{e} = 1,5\text{O}_{2(\text{анод})})$ .

II: Окисление при нагревании на воздухе  $2\text{Al} + 1,5\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$ .

III: Сплавление:  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

IV: Растворение в кислоте:  $\text{NaAlO}_2 + 4\text{HCl} = \text{AlCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ .

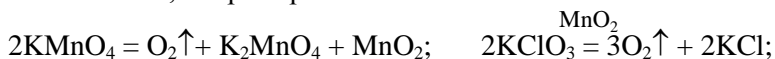


V: Действие избытка щелочи:  $\text{AlCl}_3 + 4\text{NaOH} = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{NaCl}$ .

109. Промышленный способ – выделение из воздуха сжижением при пониженной температуре.

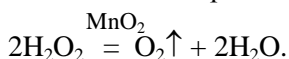
Лабораторные способы:

термическое разложение солей с кислородсодержащим анионом-окислителем, например:

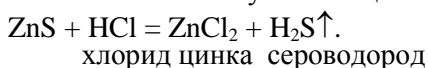


электролиз воды:  $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2$ ;

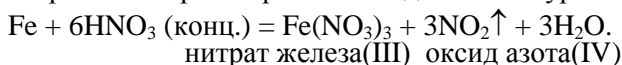
каталитическое разложение пероксида водорода:



110. Сульфид цинка растворяется в соляной кислоте, выделяется газ с сильным запахом тухлых яиц:



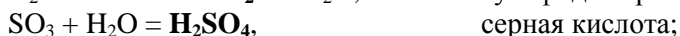
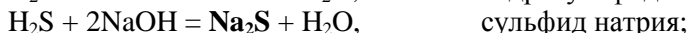
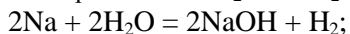
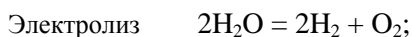
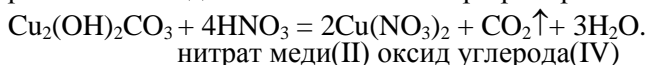
В холодной азотной кислоте железо не растворяется (пассивируется), при нагревании – растворяется с выделением бурого газа:

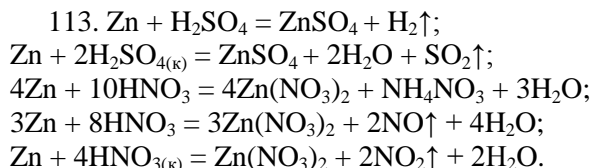
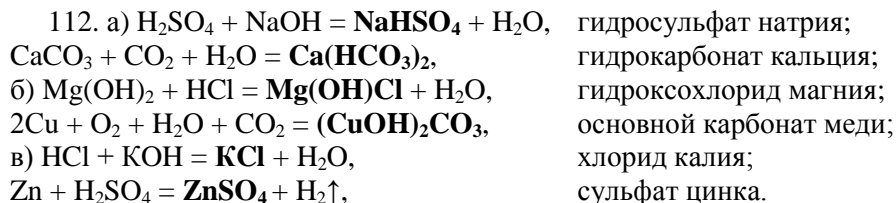
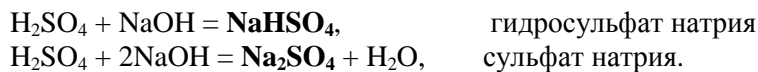


При взаимодействии нитрата серебра с цинком наблюдается почернение кусочков цинка вследствие осаждения мелкодисперсного серебра:

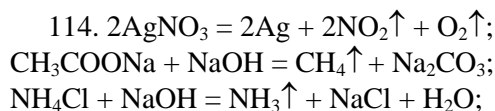


При добавлении азотной кислоты к карбонату меди наблюдается растворение его с выделением газа. Раствор приобретает голубую окраску.

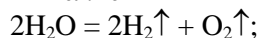




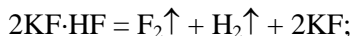
Все реакции окислительно-восстановительные. При реакциях восстановления азотной кислоты всегда образуется смесь продуктов в разных степенях окисления азота ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , соотношение которых зависит от концентрации кислоты, температуры, восстановителя).



эл. ток



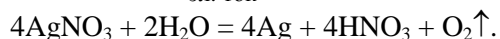
эл. ток



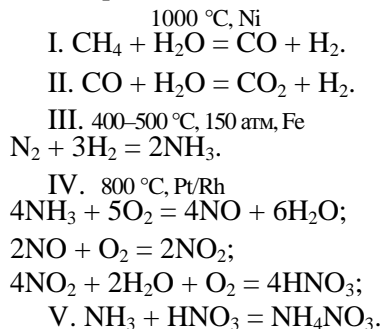
эл. ток



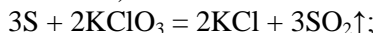
эл. ток



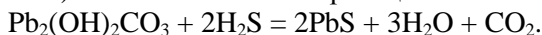
115. Природный газ содержит 95–98 % метана, этан, пропан и незначительные примеси. Основными продуктами производства могут являться водород (I), аммиак (II), азотная кислота (III), аммонийная селитра (IV) и другие нитраты:



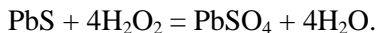
116. а) Окислительно-восстановительные реакции:



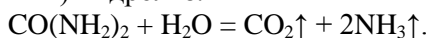
б) Кислотно-основная реакция:



Окислительно-восстановительная реакция:



в) Гидролиз:



Кислотно-основная реакция, обменная реакция:

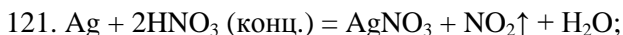
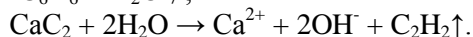
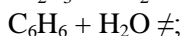
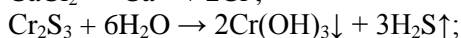
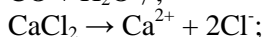
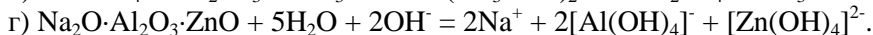
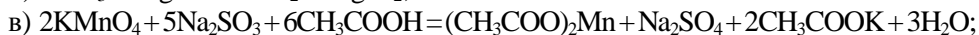
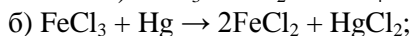


Смесь  $\{NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2HPO_4\}$  называется аммофосом,  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  – преципитатом.

117. Известь предотвращает развитие гнилостных микробов, среда для развития которых особенно благоприятна на кухнях, снабженных газовыми плитами, выделяющими углекислый газ. Известь его поглощает:



118. При дроблении минерала на части от монолита откалываются в том числе и очень мелкие частицы, мгновенно сгорающие на воздухе (искры):  $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$ . При окислении серы и сульфидов на воздухе некоторая ее часть окисляется до триоксида:  $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ , в реакции с водой дающего серную кислоту:  $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ .



$[Ag(NH_3)_2]NO_3$  – нитрат диамминсеребра(I), относится к классу координационных (комплексных) соединений.

20 г  $[Ag(NH_3)_2]NO_3$  – 0,098 моль.

Соответственно масса исходного серебра  $m_0 = 10,6$  г.

С учетом примесей:  $m_1 = 10,6/0,95 = 11,2$  г.

122. а) При растворении  $P_2O_5$  ( $P_4O_{10}$ ) в воде протекают процессы:

гидратация –  $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$ ;

ступенчатая диссоциация слабой трехосновной кислоты (в большей степени по первой ступени) –  $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+$ . В растворе присутствуют  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}^+$ , а также малое количество ионов  $\text{OH}^-$  за счет диссоциации  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{pH} < 7$ .

б) При растворении  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  в воде протекают процессы:

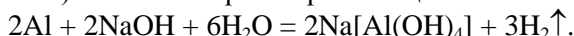
полная диссоциация –  $\text{Na}_3\text{PO}_4 = 3\text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ ;

ступенчатый гидролиз по аниону (в большей степени по первой ступени) –  $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$ ;  $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$ ;  $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^-$ .

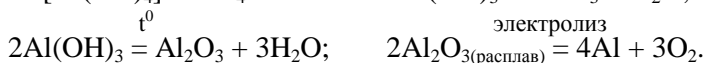
В растворе присутствуют  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а также малое количество ионов  $\text{H}^+$  за счет диссоциации  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{pH} > 7$ .

123. а) Гидрокарбонат натрия отделяют растворением в воде. В чистом виде его можно выделить кристаллизацией из полученного раствора при испарении воды при невысокой температуре.

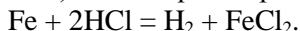
б) Алюминий растворяют в щелочи:



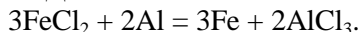
Для выделения его в чистом виде проводят реакции:



в) Железо растворяют в соляной кислоте:



Для выделения железа его восстанавливают алюминием:



г) Остается  $\text{BaSO}_4$ , нерастворимый в воде, кислотах и щелочах.

124. Конфигурацию  $[\text{Ne}]$  имеют  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Нитраты – соли сильной азотной кислоты. Сила оснований для гидроксидов указанных металлов уменьшается от  $\text{NaOH}$  к  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Для  $\text{NaNO}_3$ , соли сильного основания,  $\text{pH} = 7$  (при н. у.); для солей слабых оснований,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , из-за гидролиза по катиону,  $\text{pH} < 7$ . Различить эти растворы можно добавлением избытка раствора щелочи к выпавшим осадкам: амфотерный гидроксид алюминия растворится,  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{KOH} = \text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ , тогда как основной  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  нет.

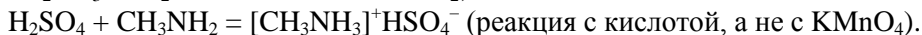
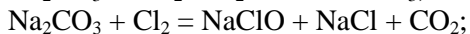
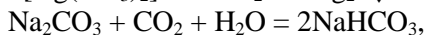
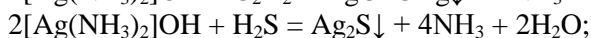
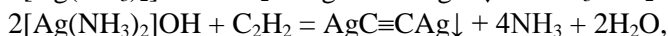
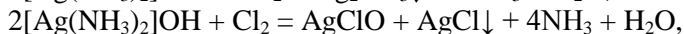
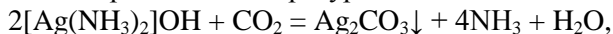
125. Для нахождения растворов, поглощающих газы, составим следующую таблицу, где знак «+» обозначает протекание химических реакций:

| Вещество                              | $\text{CO}_2$ | $\text{Cl}_2$ | $\text{C}_2\text{H}_2$ | $\text{H}_2\text{S}$ | $\text{CH}_3\text{NH}_2$ |
|---------------------------------------|---------------|---------------|------------------------|----------------------|--------------------------|
| $\text{KMnO}_4$                       | –             | –             | +                      | +                    | +                        |
| $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ | +             | +             | +                      | +                    | –                        |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$              | +             | +             | –                      | –                    | –                        |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$               | –             | –             | –                      | –                    | +                        |

Для каждого газа достаточно написать по одному из приведенных ниже уравнений реакций с поглотителем:



$8\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{S} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = 8\text{MnSO}_4 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  (в зависимости от концентрации и температуры возможно также окисление  $\text{H}_2\text{S}$  до  $\text{S}$ );

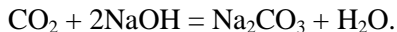


126. Достаточно опустить в растворы индикаторную бумагу. Хлорид натрия  $\text{NaCl}$  не гидролизруется, раствор нейтрален,  $\text{pH} = 7$ .

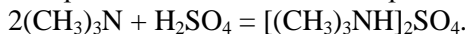
Раствор аммиачной селитры  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  имеет кислую реакцию за счет гидролиза катиона слабого основания:  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{pH} < 7$ .

Хотя гидрокарбонат – кислый анион, но процесс его кислотной диссоциации  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$  ( $K_{a2} = 10^{-11}$ ) протекает в меньшей степени, чем гидролиз ( $K_{h2} = K_w / K_{a1} = 10^{-14} / 10^{-7} = 10^{-7}$ )  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ , поэтому среда щелочная,  $\text{pH} > 7$ .

127 Углекислый газ поглощают раствором щелочи:



Триметиламин поглощают раствором кислоты:

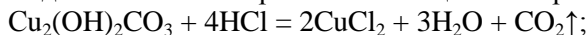


Метан не реагирует с водой, щелочами, кислотами и не растворяется в них.

128. Можно обработать минералы соляной кислотой:



выделение газа и образование бесцветного раствора;



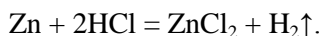
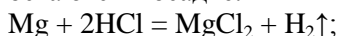
выделение газа и образование желто-зеленого (при разбавлении – голубого) раствора;



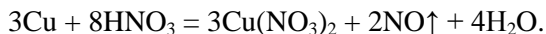
выделение газа с характерным запахом тухлых яиц и образование мутного зеленоватого раствора.

129. Существует несколько вариантов решения этой задачи. Рассмотрим один из способов разделения, основанный на разной химической активности металлов и различии кислотно-основных свойств их оксидов.

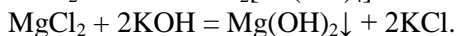
При добавлении к смеси металлов раствора разбавленной соляной кислоты растворятся наиболее активные металлы – магний и цинк, а золото и медь остаются в осадке.



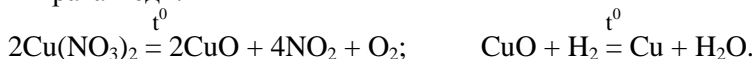
При добавлении к смеси золота и меди разбавленного раствора азотной кислоты медь растворится с образованием нитрата меди, а золото останется в остатке.



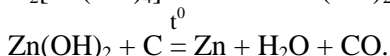
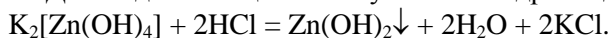
Для разделения цинка и магния воспользуемся тем, что гидроксид цинка амфотерен и в избытке щелочи образует прочные растворимые гидроксокомплексы, а малорастворимый гидроксид магния остается в осадке.



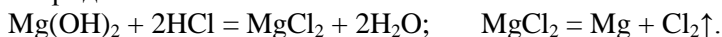
Для выделения металла из раствора нитрата меди воспользуемся восстановлением оксида меди(II), который образуется при термическом разложении нитрата меди.



Для выделения цинка получим его гидроксид, который прокалим с углем:



Для выделения чистого магния можно использовать электролиз расплава хлорида.



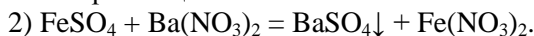
130. Для идентификации жидкостей можно использовать их смешение в отдельных пробирках. Так, при добавлении спирта к воде или бензолу образуется раствор, а при добавлении его к раствору гидрокарбоната кальция наблюдается помутнение смеси, так как гидрокарбонат кальция некрастворим в спирте. При смешении бензола с водой и раствором  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  происходит расслоение, причем более легкий бензол находится сверху.

|                             | Спирт   | Вода       | $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ | Бензол     |
|-----------------------------|---------|------------|-----------------------------|------------|
| Спирт                       | ×       | Раствор    | Осадок                      | Раствор    |
| Вода                        | Раствор | ×          | Раствор                     | Расслоение |
| $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ | Осадок  | Раствор    | ×                           | Расслоение |
| Бензол                      | Раствор | Расслоение | Расслоение                  | ×          |

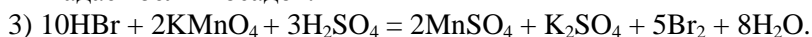
Дополнительно можно использовать нагревание жидкостей до кипения. При этом гидрокарбонат кальция при кипячении постепенно превращается в нерастворимый карбонат, что легко позволяет идентифицировать этот раствор:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ .



Раствор обесцвечивается.



Выпадает белый осадок.



Окраска  $\text{KMnO}_4$  исчезает, появляется бурая окраска брома.

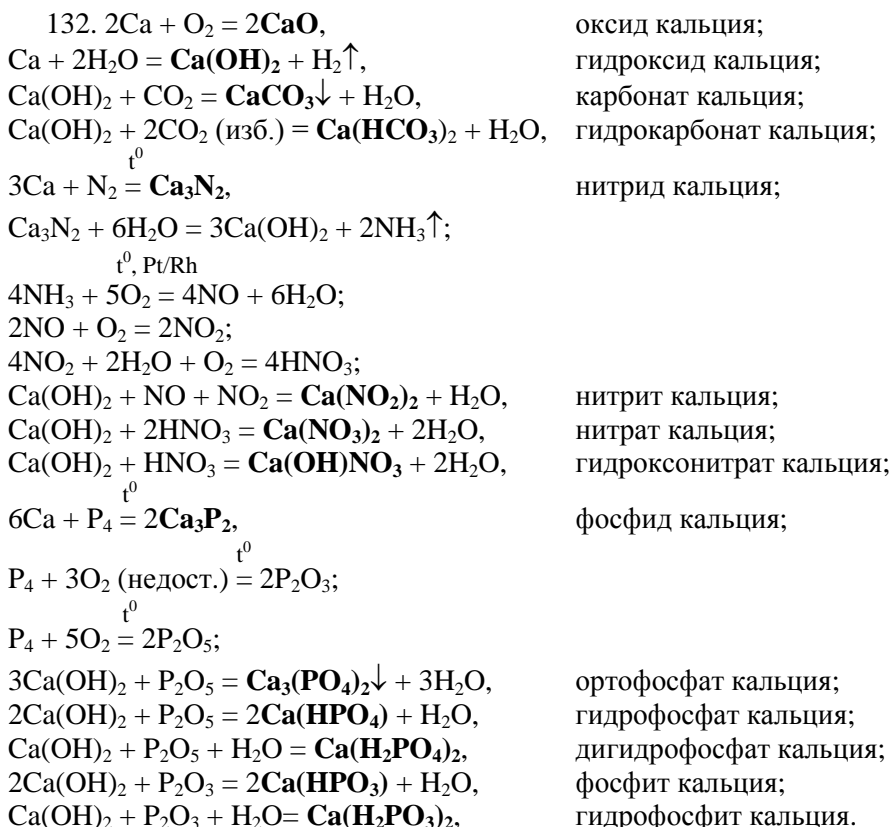


Интенсивная окраска  $\text{KMnO}_4$  исчезает, появляется слабая коричневая окраска железа(III).

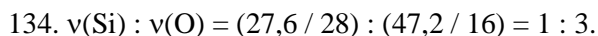
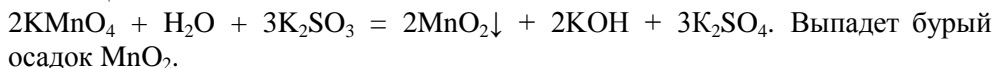
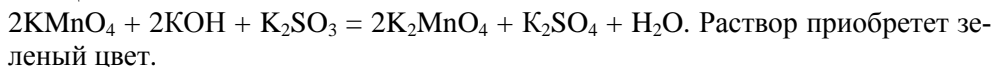
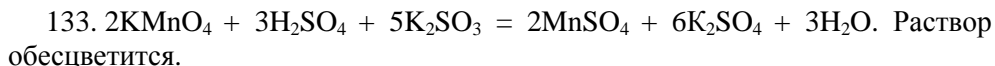


Выпадает белый осадок.

Сероводородом не осаждается  $\text{FeS}$  из растворов  $\text{Fe(II)}$ .



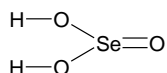
Фосфит кальция  $\text{Ca(HPO}_3)_2$  является средней солью, поскольку в анионе  $\text{HPO}_3^-$  атом водорода присоединен к атому фосфора и не проявляет кислых свойств.



Атомов кислорода в три раза больше, чем кремния. В  $\text{SiO}_2$  это отношение равно 1 : 2, следовательно, 2 / 3 атомов кислорода связаны с кремнием.

135.  $M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 250 \text{ г / моль}$ , а 5,00 г составляют  $2,00 \cdot 10^{-2}$  моль или  $6,02 \cdot 10^{23} \times 2,00 \cdot 10^{-2} = 1,20 \cdot 10^{21}$  молекул, в которых содержится  $N(\text{O}) = 9 \times 1,20 \cdot 10^{21} = 1,08 \cdot 10^{22}$  и  $N(\text{H}) = 10 \times 1,20 \cdot 10^{21} = 1,20 \cdot 10^{22}$ .

136. Мольное отношение элементов в молекуле:  $v(\text{H}) : v(\text{Se}) : v(\text{O}) = (1,56 / 1,00) : (61,22 / 79,0) : (37,22 / 16,0) = 2,00 : 1,00 : 3,00$ . Это селенистая кислота  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ :



137. В 1 т минерала содержится 800 кг пирита и 50 кг халькопирита.

$M(\text{FeS}_2) = 120 \text{ г / моль}$ ,  $M(\text{CuFeS}_2) = 184 \text{ г / моль}$ ,  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г / моль}$ . Так как из 1 моль дисульфидов теоретически получается 2 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \times 2 \cdot (800\,000 / 120 + 50\,000 / 184) = 1\,360\,000 \text{ г} = 1\,360 \text{ кг}$ . С учетом 70 %-го выхода получается  $1\,360 \times 0,70 = 952 \text{ кг}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $952 / (0,95 \times 1,83) = 548 \text{ л}$  95 %-й серной кислоты.

138. Рассчитываем мольное отношение элементов в минерале:

$v(\text{Be}) : v(\text{Al}) : v(\text{Si}) : v(\text{O}) = (5,0 / 9,0) : (10,0 / 27,0) : (31,0 / 28,1) : (54,0 / 16,0) = 1,5 : 1 : 3 : 9$  или  $3 : 2 : 6 : 18$ , что соответствует формулам  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  или  $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ .

139. Обозначив за  $x$  молярную массу элемента Э в соединении  $\text{CaЭ}_2\text{O}_2$ , составим уравнение

$$\frac{16 \times 2}{40 + 2x + 2 \times 16} = 0,224; \quad 32 = 16,128 + 0,448x; \quad x = \frac{15,872}{0,448} = 35,4.$$

Элемент Э – Cl, соль – гипохлорит кальция  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , кислота –  $\text{HClO}$  (хлорноватистая). Эту соль можно получить при хлорировании гидроксида кальция:  $2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

140. Обозначим мольную долю изотопа  $^{28}\text{Si}$  за  $x$ , а изотопа  $^{29}\text{Si}$  – за  $y$ . Тогда  $0,0305 + x + y = 1$ , что дает  $y = 0,9695 - x$ . Средняя атомная масса элемента равна  $28,09 = 28x + 29(0,9695 - x) + 0,0305 \times 30$ , откуда мольная доля изотопа  $^{28}\text{Si}$  составляет  $x = 0,9405$ , или 94,05 %.

| Изотоп                | Число протонов | Число нейтронов | Число электронов |
|-----------------------|----------------|-----------------|------------------|
| $^{28}_{14}\text{Si}$ | 14             | 14              | 14               |
| $^{29}_{14}\text{Si}$ | 14             | 15              | 14               |
| $^{30}_{14}\text{Si}$ | 14             | 16              | 14               |

Молярная масса может изменяться от 60 для  $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}_2$  до 66 для  $^{30}\text{Si}^{18}\text{O}_2$ .

141. В  $1 \text{ см}^3$  4,5 г Ti или  $4,5 / 48 = 0,094$  моль;  $1\,800 \text{ мл}$   $\text{H}_2$  содержат  $1 \times 1,8 / (0,082 \times 293) = 0,075$  моль.  $\text{H} / \text{Ti} = 0,15 / 0,094 = 1,6$ , состав  $\text{TiH}_{1,6}$ . Массовое содержание водорода  $0,15 \times 100 \% / (0,15 + 4,5) = 3,2 \text{ мас. \%}$ .



142. Рассчитаем количество молей каждого оксида в минерале:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2580 - 0,2220 = 0,0360 \text{ г}, \quad v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,0360}{18} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

$$v_{\text{SiO}_2} = \frac{0,0448}{22,4} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}, \quad m_{\text{SiO}_2} = 2 \cdot 10^{-3} \times 60 = 0,1200 \text{ г},$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,2220 - 0,1200 = 0,1020 \text{ г}, \quad v_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,1020 / 102 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

$$x : y : z = 1 : 2 : 2. \text{ Состав минерала: } \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

143.  $[n(\text{Si}) \times M(\text{Si})] / \omega(\text{Si}) = [n(\text{Ca}) \times M(\text{Ca})] / \omega(\text{Ca}) = [n(\text{Mg}) \times M(\text{Mg})] / \omega(\text{Mg}) = [n(\text{O}) \times M(\text{O})] / \omega(\text{O})$ . Соотношение числа атомов элементов составляет  $n(\text{Si}) / n(\text{Ca}) = M(\text{Ca}) \times \omega(\text{Si}) / [M(\text{Si}) \times \omega(\text{Ca})]$ . Приняв  $n(\text{Ca}) = 1$ , получаем:  $\text{CaO} : \text{MgO} : \text{SiO}_2 = 1 : 3 : 4$ . Формула асбеста  $\text{CaMg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$ .

144. Состав катализатора соответствует формуле  $\text{SrFe}_{0,8}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_{3-z}$ , а содержание кислорода рассчитывается по формуле:

$$\omega(\text{O}) = (3 - z) \times 16 / (88 + 0,8 \times 56 + 0,1 \times 96 + (3 - z) \times 16) = 0,233;$$

$$(190,4 - 16z) \times 0,233 = 48 - 16z; \quad 12,27z = 3,64; \quad z = 0,3.$$

Учитывая электронейтральность соединения и обозначив заряд железа через  $x$ , получаем:

$$2 + 0,8x + 0,1 \times 6 = 2,7 \times 2; \quad x = 3,5.$$

Находим соотношение  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ :

$$3,5 = 3y + 4(1 - y); \quad 3,5 = 4 - y; \quad y = 0,5. \quad \text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{4+} = 1 : 1.$$

Максимальное содержание кислорода соответствует максимальной степени окисления железа  $\text{Fe}^{4+}$  и наоборот, минимальное содержание кислорода соответствует степени окисления железа  $\text{Fe}^{3+}$ .

145. Находим содержание кислорода:

$$\omega(\text{O}) = (3 - z) \times 16 / (88 + 56 + (3 - z) \times 16) = 0,237;$$

$$(192 - 16z) \times 0,237 = 48 - 16z;$$

$$12,2z = 2,5; \quad z = 0,2.$$

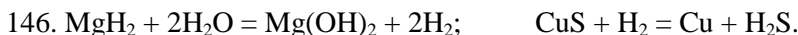
Учитывая электронейтральность соединения и обозначив заряд железа через  $x$ , получаем:

$$2 + x = 2,8 \times 2; \quad x = 3,6.$$

Находим соотношение  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ :

$$3,6 = 3y + 4(1 - y); \quad 3,6 = 4 - y; \quad y = 0,4. \quad \text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{4+} = 4 : 6 = 2 : 3.$$

Максимальное содержание кислорода соответствует максимальной степени окисления железа  $\text{Fe}^{4+}$  и наоборот, минимальное содержание кислорода соответствует степени окисления железа  $\text{Fe}^{3+}$ .

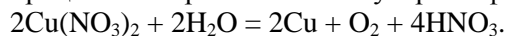


Рассчитаем количество выделившегося водорода:

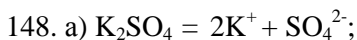
$$v = \frac{25,0 \times 273}{305 \times 22,4} = 1,0 \text{ моль}.$$

Так как для протекания реакции требуется 20 %-й избыток  $H_2$ , то при наличии 1,0 моль водорода можно восстановить  $v = 1,0 / 1,2 = 0,83$  моль  $CuS$ , при  $M(CuS) = 96$  г / моль это составит  $0,83 \times 96 = 80$  г, тогда масса ковеллина  $80 / 0,8 = 100$  г.

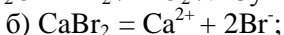
147. На катоде  $Cu^{2+} + 2e = Cu$ , на аноде  $2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$ . Суммарный процесс электролиза в молекулярной форме:



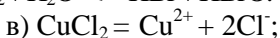
Выделилось  $1,28 / 63,5 = 0,0202$  моль  $Cu$  и  $0,0404$  моль  $H^+$ .  $[H^+] = 4 / 0,400 = 0,101$  моль/л,  $pH \cong 1$ . Для нейтрализации требуется  $0,0404$  моль  $NaOH$ , или  $0,0404 / 0,200 = 0,202$  л = 202 мл раствора.



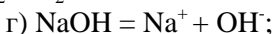
катод  $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$ ,  $pH > 7$ ; анод  $2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$ ,  $pH < 7$ .  
 $2H_2O = 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$ . Суммарная реакция  $2H_2O = 2H_2 + O_2$ .



катод  $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$ ,  $pH > 7$ ; анод  $2Br - 2e = Br_2$ , возможно,  $pH < 7$ :  
 $Br_2 + H_2O \rightleftharpoons HBr + HBrO$ . Суммарная реакция  $CaBr_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + Br_2\uparrow + H_2\uparrow$ .

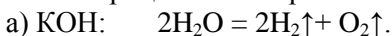


катод  $Cu^{2+} + 2e = Cu$ ; анод  $2Cl^- - 2e = Cl_2$ ; возможно  $pH < 7$ :



катод  $Na^+ + e = Na$ ; анод  $4OH^- - 4e = 2H_2O + O_2$ ;  $4NaOH = 4Na + 2H_2O + O_2\uparrow$ .

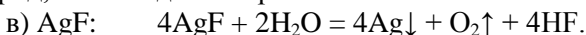
149. I. Процессы электролиза в растворе:



Калий стоит в ряду напряжений металлов до водорода, поэтому на катоде он не восстанавливается, и происходит электролиз воды.

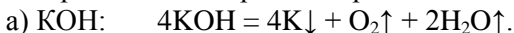


Литий стоит в ряду напряжений металлов до водорода, а кислород более электроотрицательный элемент, чем хлор, поэтому на катоде выделяется водород, а на аноде – хлор.

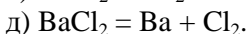
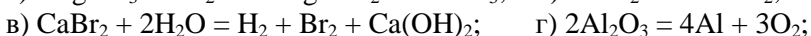
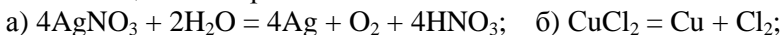


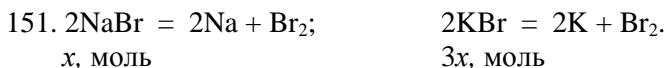
Серебро стоит в ряду напряжений металлов после водорода, а фтор более электроотрицательный элемент, чем кислород, поэтому на катоде выделяется серебро, а на аноде – кислород.

II. Процессы электролиза в расплаве:



150. Реакции электролиза:

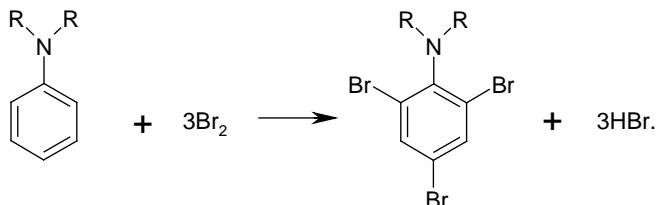




$x$ , моль

$3x$ , моль

С учетом значений  $M(\text{NaBr}) = 103 \text{ г / моль}$  и  $M(\text{KBr}) = 119 \text{ г / моль}$  имеем:  $69,0 = 103x + 119 \times 3x$ , тогда  $x = 0,150 \text{ моль}$ ,  $3x = 0,450 \text{ моль}$ . Из 1 моль бромида получается 0,5 моль  $\text{Br}_2$ , следовательно, получено 0,300 моль брома, который вступает в реакцию:



Теоретический выход продукта составляет  $28,6 / 0,80 = 35,8 \text{ г}$ . Молярная масса продукта состава  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{NR}_2$  равна  $358 \text{ г / моль}$ .

$358 = 12 \times 6 + 1 \times 2 + 80 \times 3 + 14 + 2M(\text{R})$ .  $M(\text{R}) = 15$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ .

Исходный амин – N,N-диметиланилин (диметиламинобензол).

152. При электролизе воды на катоде выделился водород в количестве  $v = PV / RT = (2,03 \cdot 10^5 \times 153 \cdot 10^{-3}) / (8,31 \times 373) = 10 \text{ моль}$ . Поскольку электролиз прошел количественно, исходное количество «тяжелой воды» также равно 10 моль или 188 г, из которых 160 г – масса кислорода. Таким образом,  $10 \times 2 = 20 \text{ моль}$  атомов «смеси» водорода с дейтерием имеют массу 28 г. Обозначив число моль атомов дейтерия в этой «смеси» за  $x$ , получим уравнение:  $2x + 1 \times (20 - x) = 28$ , откуда  $x = 8$ . Тогда число моль атомов водорода равно  $20 - 8 = 12$ , а мольное соотношение  $\text{H} : \text{D}$  в «тяжелой воде» составляет  $12 : 8 = 3 : 2$ .



Водорода выделяется  $v(\text{H}_2) = 2,00 \times 2,73 / 333 \times 0,082 = 0,200 \text{ моль}$ , столько же было моль металлического Fe:  $0,200 \times 55,9 = 11,2 \text{ г}$ . Оксида Fe(II) было  $7,2 / 71,9 = 0,100 \text{ моль}$ , следовательно, общее содержание железа в порошке 0,300 моль и с учётом 90 %-го выхода при электролизе можно получить  $0,27 \times 55,9 = 15,1 \text{ г}$  чистого Fe.

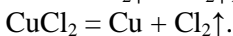
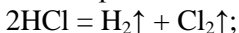
154. По реакции на электродах  $4\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ag} + 4\text{HNO}_3 + \text{O}_2$  масса раствора должна уменьшиться на массу выделившихся на электродах Ag и  $\text{O}_2$ . В исходном растворе содержалось  $400 \times 0,085 = 34 \text{ г}$   $\text{AgNO}_3$ , что дает 0,2 моль Ag (катод) и 0,05 моль  $\text{O}_2$  (анод), т. е.  $0,2 \times 108 = 21,6 \text{ г}$  Ag и  $0,005 \times 32 = 1,6 \text{ г}$   $\text{O}_2$ . При этом убыль массы  $21,6 + 1,6 = 23,2 \text{ г}$  меньше, чем по условию. Следовательно, необходимо учесть реакцию электролиза воды  $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_{2(\text{катод})} + \text{O}_{2(\text{анод})}$ .

Разность  $25,0 - 23,2 = 1,8 \text{ г}$  соответствует  $1,8 / 18 = 0,1 \text{ моль}$   $\text{H}_2\text{O}$ , что дает 0,1 моль  $\text{H}_2$  и 0,05 моль  $\text{O}_2$ . Всего на электродах выделилось 21,6 г Ag, 3,2 г

O<sub>2</sub> и 0,2 г H<sub>2</sub>. Образовавшиеся 0,2 моль HNO<sub>3</sub> дают раствор с концентрацией  $(0,2 \times 63 \times 100) / 375 = 3,4 \%$  мас.

Проверка баланса: масса продуктов на электродах составляет 21,6 + 3,2 + 0,2 = 25 г, в растворе 362,4 + 12,6 = 375 г, в сумме 400 г.

155. Параллельно протекают две реакции:



На катоде выделилась медь (0,02 моль) и H<sub>2</sub>. На аноде – Cl<sub>2</sub> (0,29 моль). Соответственно, на катоде выделилось 0,27 моль H<sub>2</sub>, или 6,05 л. Таким образом, израсходовалось 0,54 моль кислоты.

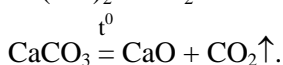
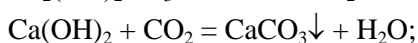
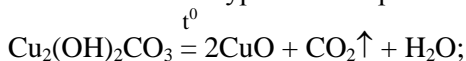
$$C(\text{HCl})_0 = 0,1 + (0,54 / 0,25) = 2,26 \text{ М. } C(\text{CuCl}_2)_0 = 0,02 / 0,25 = 0,08 \text{ М.}$$

156.  $\text{KNaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cl}_2 + 2\text{MOH} + \text{H}_2$ , где M = K, Na.

$$C(\text{KNaCl}_2) = (0,112 / 22,4) / 0,1 = 0,050 \text{ моль / л; } [\text{OH}^-] = 0,1 \text{ моль / л, pH} = 13.$$

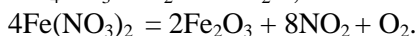
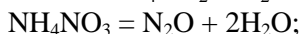
$$2\text{MOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{M}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O. } V(\text{H}_2\text{SO}_4) = (0,01 / 2) / 0,25 = 0,020 \text{ л, или 20 мл 0,25 М раствора.}$$

157. Запишем уравнения протекающих реакций:



Из приведенных уравнений видно, что число моль Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в минерале совпадает с числом моль CaO после прокаливания и равно 8,4 / 56 = 0,15. Следовательно, минерал содержит 0,15 × 221 = 33 г Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 44 – 33 = 11 г CuO. Содержание примеси составляет 11 / 44 × 100 % = 25 %.

158.  $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O};$



$$v(\text{N}_2) = v(\text{NH}_4\text{NO}_2) = 1,0 \text{ моль};$$

$$v(\text{N}_2\text{O}) = v(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 2,0 \text{ моль};$$

$$v(\text{NO}_2) = 2 \times v(\text{Fe}(\text{NO}_3)_2) = 2 \times 3,0 = 6,0 \text{ моль};$$

$$v(\text{O}_2) = 0,25 \times v(\text{Fe}(\text{NO}_3)_2) = 0,25 \times 3,0 = 0,75 \text{ моль.}$$

Общее число моль осушенных газов составляет

$$v_{\text{общ}} = 1,0 + 2,0 + 6,0 + 0,75 = 9,75 \text{ моль.}$$

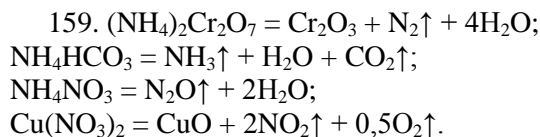
По уравнению Менделеева–Клапейрона находим давление в баллоне с газовой смесью, которое составляет

$$P = \frac{vRT}{V} = \frac{9,75 \times 8,31 \times 303}{0,040} = 614 \text{ кПа.}$$

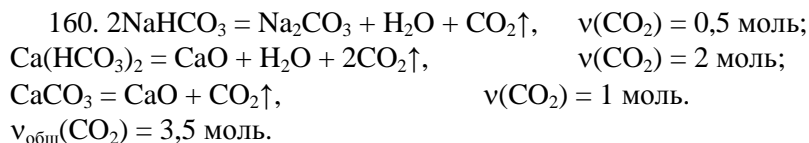
Среднюю молярную массу газовой смеси находим по формуле

$$M_{\text{ср}} = \sum \alpha_i M_i, \text{ где } \alpha_i = v_i / v_{\text{общ}} - \text{мольная доля газа в газовой смеси:}$$

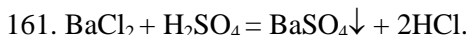
$$M_{\text{ср}} = 0,1 \times 28 + 0,2 \times 44 + 0,62 \times 46 + 0,08 \times 32 = 43 \text{ г / моль.}$$



Без учета воды соотношение объемов: 1 : 2 : 1 : 2,5. Если вода в газообразном состоянии, тогда соотношение объемов 5 : 3 : 3 : 2,5.



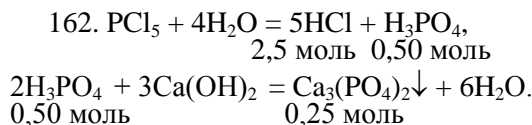
$$p = \nu RT / V = 3,5 \times 0,082 \times 293 / 50 = 1,68 \text{ атм}.$$



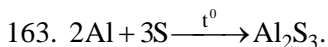
Количество  $\text{BaCl}_2$  в растворе  $0,1 \times 1,10 \times 1\,000 / 208,3 = 0,528$  моль.

Количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе  $0,2 \times 1,14 \times 200 / 98 = 0,465$  моль.

Осталось  $\text{BaCl}_2$  в растворе  $0,528 - 0,465 = 0,063$  моль, что в пересчете на дигидрат дает  $0,063 \times 244,3 = 15,4$  г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

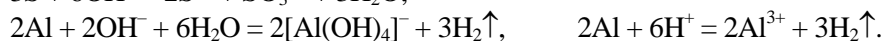
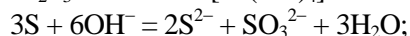


$M(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 310$  г / моль. Масса осадка  $m = 310 \times 0,25 = 77,5$  г.



В зависимости от исходного соотношения Al и S возможны варианты состава продуктов реакции: а)  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ; б)  $\text{Al}_2\text{S}_3 + \text{S}$ ; в)  $\text{Al}_2\text{S}_3 + \text{Al}$ .

Выделение газообразных продуктов может происходить в результате трёх из пяти возможных реакций (сера с кислотой не реагирует):

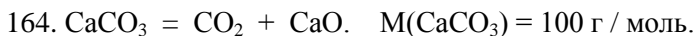


Из того, что при щелочной обработке выделяется газ, следует, что состав продуктов соответствует варианту в.

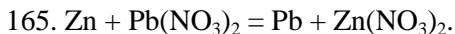
Пусть при щелочной обработке выделилось  $x$  моль  $\text{H}_2$ , тогда при кислотной  $3x$ . При кислотной и щелочной обработке в реакции с Al образуется одинаковое количество  $\text{H}_2$ , т. е. при реакции кислоты с  $\text{Al}_2\text{S}_3$  выделилось  $2x$  моль  $\text{H}_2\text{S}$ . Значит, в смеси содержится  $2 / 3x$  моль Al и  $2 / 3x$  моль  $\text{Al}_2\text{S}_3$ , т. е. в исходной смеси содержались эквимольные количества Al и S, или по 50 мол. %.

Рассчитаем содержание элементов:

$$0,5 \times 27 / (0,5 \times 27 + 0,5 \times 32) = 46 \text{ мас. \% Al и } 54 \text{ мас. \% S}.$$



Количество диоксида углерода равно  $1,52 / 22,4 = 0,0680$  моль  $\text{CO}_2$ . Массовая доля  $\text{CaCO}_3$  в образце равна  $(0,0680 \times 100) / 7,85 = 0,866$ .



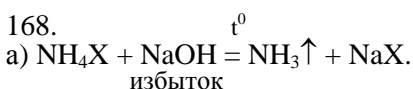
Если прореагировало  $v$  моль цинка, масса пластинки (г) равна  $94,2 = 80,0 - 65,4v + 207,2v$ , откуда  $v = 0,100$  моль,  $m(\text{Pb}) = 20,7$  г.



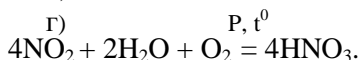
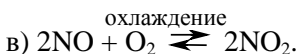
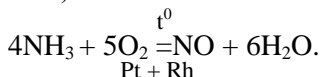
$M(\text{BaSO}_4) = 233$  г / моль,  $M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 322$  г / моль. Осадок  $\text{BaSO}_4$  массой 0,4560 г составляет  $0,4560 / 233 = 1,96 \cdot 10^{-3}$  моль. Из уравнения реакции следует, что такое же количество моль мирабилита содержится в 0,8050 г образца, а в 1,000 г его содержится  $(1,96 \cdot 10^{-3} \times 1,000) / 0,8050 = 2,44 \cdot 10^{-3}$  моль. Следовательно, в 1,000 г образца содержится  $18 \times 10 \times 2,44 \cdot 10^{-3} = 0,44$  г воды.



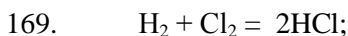
Для раствора  $\text{NaOH}$   $\text{pH} = 14$ ,  $\text{pOH} = 0$ ,  $[\text{OH}^-] = 1$  моль / л. В 400 мл 1 М раствора  $\text{NaOH}$  содержится 0,4 моль  $\text{NaOH}$ , следовательно, количество выделившегося кислорода равно 0,1 моль или 2,24 л при н. у. Для пересчета на заданные условия используем соотношение  $p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2$ . Тогда  $V(\text{O}_2) = (1 \times 2,24 \times 303) / (2 \times 273) = 1,24$  л.



б) Каталитическое окисление аммиака в контактном аппарате:



Рассчитываем массу  $\text{HNO}_3$ , которую теоретически можно получить из данного количества галогенида:  $m(\text{HNO}_3) = (1,00 \times 100 \times 1,3 \times 50 \times 10^3) / (65 \times 100) = 1\,000$  г, что составляет  $1\,000 / 63 = 15,9$  моль. Отсюда  $M(\text{NH}_4\text{X}) = 588 / 15,9 = 37$  г / моль. Следовательно,  $\text{X} = \text{F}$  и исходный галогенид – фторид аммония.



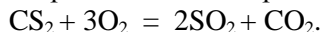
М (г / моль): 2      71

Число моль 1,0 0,028 0,056

Сравнение числа моль реагентов показывает, что  $\text{H}_2$  в избытке, поэтому расчет производится по хлору. Из 0,028 моль  $\text{Cl}_2$  образуется 0,056 моль  $\text{HCl}$ , а при растворении в 560 мл получается 0,1 М раствор кислоты сильной соляной кислоты с  $\text{pH} = 1$ .

Повышение давления не влияет на равновесие этой реакции, а понижение температуры смещает его в сторону образования хлороводорода. Реакция протекает по цепному (радикальному) механизму, который инициируется облучением, с выделением тепла, часто со взрывом.

170. Молярная масса газа равна  $2,62 \times 29 = 76$  г / моль. Это сероуглерод:



$\nu$  (моль) 0,10                      0,20    0,10

Масса щелочи в исходном растворе  $m = 500 \times 1,12 \times 0,1 = 56$  г, что составляет 1 моль КОН, следовательно, щелочь в избытке и при поглощении продуктов реакции горения образуются средние соли:



$\nu$  (моль) 0,20    0,40            0,20                      0,10    0,20    0,10

После образования средних солей в растворе осталось  $1,00 - 0,20 - 0,40 = 0,40$  моль КОН. Масса полученного раствора  $m = 560 + m(\text{SO}_2) + m(\text{CO}_2) = 560 + 0,20 \times 64 + 0,10 \times 44 = 577$  г. С учетом молярных масс его компонентов рассчитываем состав:

$\text{K}_2\text{SO}_3$ :  $0,20 \times 158 \times 100 / 577 = 5,5$  %;

$\text{K}_2\text{CO}_3$ :  $0,10 \times 138 \times 100 / 577 = 2,4$  %;

КОН:  $0,40 \times 56 \times 100 / 577 = 3,9$  %;

$\text{H}_2\text{O}$ :  $100,0 - 5,5 - 2,4 - 3,9 = 88,2$  %.

171. а) Из уравнения Клапейрона–Менделеева  $PV = \nu RT$  получаем, что при  $200^\circ\text{C}$  в газовой фазе находится  $5 \cdot 10^4 \text{ Па} \times 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / (8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 473 \text{ К}) = 0,0354$  моль, или 9,00 г иода. Таким образом, содержание примеси составляет  $100 \times (10,00 - 9,00) / 10,0 = 10,0$  %.

б) При  $850^\circ\text{C}$  в газовой фазе находится  $5 \cdot 10^4 \times 2,5 \times 2,78 \cdot 10^{-3} / (8,31 \times 1123) = 0,0372$  моль молекулярного и атомарного иода в сумме. Учитывая, что в реакции диссоциации  $\text{I}_2 = 2\text{I}$  из одной молекулы  $\text{I}_2$  образуется 2 атома иода, находим, что всего продиссоциировало  $0,0372 - 0,0354 = 1,80 \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{I}_2$ . Степень диссоциации иода при  $850^\circ\text{C}$   $\alpha = (1,80 \cdot 10^{-3} / 0,0354) \times 100 = 5,1$  %.

172. Реакция горения:  $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 = 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Исходные вещества вступают в реакцию в отношении 1 : 5, таким образом, кислород находится в избытке, а пропан расходуется полностью. Так как температура и объем не изменились, количество вещества в моль прямо пропорционально парциальному давлению. При температуре больше  $100^\circ\text{C}$  вода находится в газообразном состоянии. После реакции в «бомбе» давления веществ:  $\text{O}_2 - 0,3$  атм,  $\text{CO}_2 - 0,3$  атм,  $\text{H}_2\text{O} - 0,4$  атм. Общее давление составляет 1,0 атм, а состав газа:  $\text{O}_2 - 30$  мол. %,  $\text{CO}_2 - 30$  мол. %,  $\text{H}_2\text{O} - 40$  мол. %. С учетом молярных масс рассчитываем состав газа:  $\text{O}_2 - 32$  мас. %,  $\text{CO}_2 - 44$  мас. %,  $\text{H}_2\text{O} - 24$  мас. %.

173.  $10\text{KCl} + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ .

Рассчитаем мольное соотношение имеющихся реагентов: 10 г хлорида калия – это  $10 / 74,6 = 0,134$  моль; 2 г перманганата калия –  $2 / 158 = 0,0126$  моль; 20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 20 \times 18,3 \times 0,94 = 34,4$  г или  $34,4 / 98 = 0,35$  моль. Соотношение реагентов  $10,6 : 1 : 27,8$ , а стехиометрия реакции  $5 : 1 : 4$ , т. е. перманганат калия находится в недостатке, и расчет надо вести по этому реагенту.

Из 2 моль перманганата калия образуется 5 моль хлора, значит, из 0,0126 моль образуется 0,0315 моль хлора, или 0,71 л при н. у.

174. При разложении соединений протекают следующие реакции:



При пропускании  $\text{CO}_2$  через известковую воду образуются карбонат и гидрокарбонат кальция:



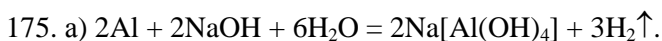
На образование 55,0 г карбоната кальция израсходовалось  $55,0 / 100 = 0,55$  моль  $\text{CO}_2$ , а на образование 44,6 г гидрокарбоната кальция –  $2 \times 44,6 / 162 = 0,55$  моль  $\text{CO}_2$ . Следовательно, при разложении минерала выделилось 1,10 моль  $\text{CO}_2$ . Приняв, что минерал содержал  $x$  моль  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  и  $y$  моль  $\text{MgCO}_3$ , получим следующие уравнения:

$$x \times 184 + y \times 84 = 97,2;$$

$$x \times 2 + y \times 1 = 1,10,$$

откуда  $x = 0,30$  моль, а  $y = 0,50$  моль. Следовательно, содержание  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$

составляет  $\frac{0,30 \times 184}{97,2} \times 100 \% = 56,8 \%$ , а  $\text{CaCO}_3$  – 43,2 %.



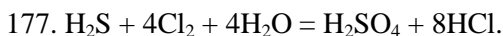
Так как 13,5 г Al составляют 0,5 моль, в результате реакции выделилось 0,75 моль  $\text{H}_2$ , или 16,8 л (н. у.). Суммарный объем газовой смеси составит  $10,0 + 16,8 = 26,8$  л. На реакцию гидрирования израсходовано  $26,8 - 20,0 = 6,8$  л водорода, таков же объем этилена. Содержание его в исходной смеси равно 68 об. %.

б)  $(1\,000 \times 0,68) / (0,0224 \times 1\,000) = 30,4$  моль полиэтилена с  $n = 1\,000$ .

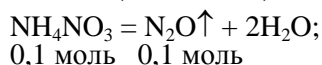
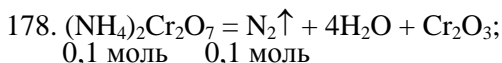
176. В 2 кг гранул содержится  $m = 2\,000 \times 0,90 = 1\,800$  г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что составляет  $1\,800 / 102 = 17,6$  моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , или 35,2 моль атомов Al.

Раствор  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  содержит  $m = V \times \rho \times 0,10 = 0,525$  г  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , что составляет  $0,525 / 410 = 1,28 \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , или  $1,28 \cdot 10^{-3}$  моль атомов Pt.

Соотношение атомов Al / Pt равно  $35,3 / 1,28 \cdot 10^{-3} = 2,76 \cdot 10^4$ . Отметим, что прокалывание в водороде не меняет соотношение атомов металла в катализаторе.



Хлор – сильный окислитель и окисляет элементы, как правило, до их высших степеней окисления. Объем хлора при н. у. равен  $(97,8 \times 273) / 298 = 89,6$  мл, что составляет 0,004 моль этого реагента. Количество  $\text{H}_2\text{S}$  составляет  $(0,01 \times 0,1) = 0,001$  моль, что соответствует стехиометрии реакции. В результате реакции образуется 0,001 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,008 моль HCl. Молярная концентрация соляной кислоты составляет  $8 \times 0,01 = 0,08$  моль / л, а серной кислоты –  $1 \times 0,01 = 0,01$  моль / л.

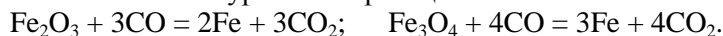






В результате термического разложения солей и пропускания образующихся газов через поглотительные склянки получают смесь 0,1 моль  $\text{N}_2$  и 0,1 моль  $\text{N}_2\text{O}$ , которая занимает при н. у. объем  $(0,1 + 0,1) \times 22,4 = 4,48$  л, а при  $40^\circ\text{C}$  и  $P = 2$  атм объем  $(4,48 \times 313) / (2 \times 273) = 2,57$  л.

179. Запишем уравнения реакций восстановления оксидов железа:



В 1 т руды содержится 320 кг оксида железа(III), что составляет 2 000 моль  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , и 116 кг  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , или 500 моль данного оксида.

Из стехиометрии реакции следует, что для восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  необходимо 6000 моль  $\text{CO}$ , а на восстановление  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  необходимо 2000 моль  $\text{CO}$ . Всего с учетом 20 %-го избытка необходимо 9 600 моль  $\text{CO}$ .

Из уравнения Менделеева–Клапейрона найдем, что один баллон содержит

$$v = \frac{PV}{RT} = \frac{150 \times 50,0}{0,082 \times 303} = 302 \text{ моль газа.}$$

Для восстановления оксидов потребуется  $9\,600 / 302 = 32$  баллона  $\text{CO}$ .

180. При взаимодействии с фтороводородной кислотой ( $\text{HF}$ ) в качестве газообразного продукта может выделяться только  $\text{SiF}_4$ . Таким образом, доля кремния в образце составляет:

$$\omega(\text{Si}) = (0,896 \times 22,4 \times 28) / 5 = 0,224.$$

Доля кислорода составляет:

$$\omega(\text{O}) = 1 - 0,224 - 0,162 - 0,225 = 0,389.$$

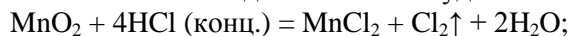
$\omega(\text{Si}) = [v(\text{Si}) \times M(\text{Si})] / M$ , где  $v(\text{Si})$  – число атомов кремния в молекуле,  $M(\text{Si})$  – атомная масса кремния,  $M$  – молярная масса молекулы. Аналогичные выражения записываем для других элементов и получаем равенство:

$$[v(\text{Si}) \times M(\text{Si})] / \omega(\text{Si}) = [v(\text{Ca}) \times M(\text{Ca})] / \omega(\text{Ca}) = [v(\text{Fe}) \times M(\text{Fe})] / \omega(\text{Fe}) = [v(\text{O}) \times M(\text{O})] / \omega(\text{O}).$$

Находим соотношение числа атомов элементов между собой:

$$v(\text{Si}) / v(\text{Ca}) = M(\text{Ca}) \times \omega(\text{Si}) / [M(\text{Si}) \times \omega(\text{Ca})]. \text{ Приняв } v(\text{Ca}) = 1, \text{ получаем } \text{Ca} : \text{Fe} : \text{Si} : \text{O} = 1 : 1 : 2 : 6. \text{ Химический состав лунного минерала: } \text{CaFeSi}_2\text{O}_6.$$

181. С  $\text{HCl}$  с выделением газа будет взаимодействовать только  $\text{MnO}_2$ :



$$v(\text{Cl}_2) = pV / RT = 0,1 \text{ моль; } m(\text{MnO}_2) = 8,7 \text{ г. } v(\text{MnO}) = 0,2 \text{ моль.}$$

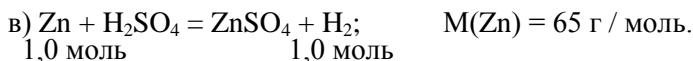
Состав двойного оксида:  $2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ .

$$182. v(\text{Cl}_2) = pV / RT = 0,0075 \text{ моль; } m(\text{MnO}_2) = 0,65 \text{ г.}$$

$$v(\text{MnO}) = 0,0075 \text{ моль. Состав двойного оксида: } \text{MnO} \cdot \text{MnO}_2.$$

183. Рассчитываем по уравнениям реакций число моль образующихся газов:

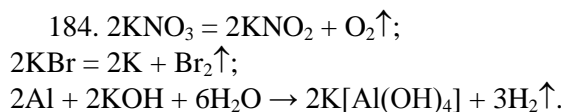




Образующиеся газы вступают в реакции:

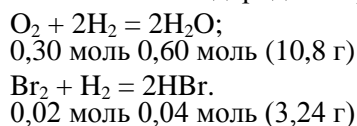


В реакционной смеси избыток водорода, поэтому расчет ведется по бром и кислороду. Получается 0,10 моль HBr и 0,60 моль H<sub>2</sub>O, что с учетом M(HBr) = 81 г / моль и M(H<sub>2</sub>O) = 18 г / моль приводит к получению раствора с концентрацией HBr  $\omega = (81 \times 0,10 \times 100) / (81 \times 0,10 + 0,60 \times 18) = 43 \%$ .



Зная массу исходных соединений, найдем количества образующихся газов. Разложение  $60,6 / 101 = 0,60$  моль KNO<sub>3</sub> дает 0,30 моль O<sub>2</sub>; электролиз  $4,76 / 119 = 0,04$  моль KBr дает 0,02 моль Br<sub>2</sub>; растворение  $27,0 / 27 = 1$  моль алюминия дает 1,5 моль H<sub>2</sub>.

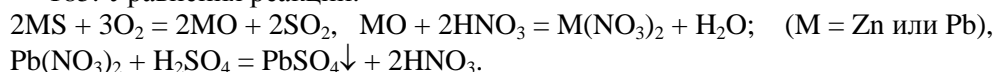
В избытке водорода во время взрыва протекают следующие реакции:



Массовая концентрация раствора HBr составляет

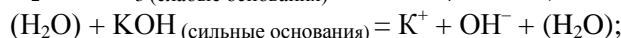
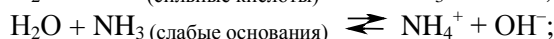
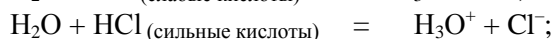
$$\omega = \frac{3,24 \times 100 \%}{3,24 + 10,8} = 23 \%$$

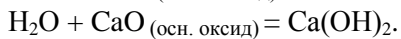
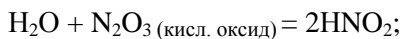
185. Уравнения реакций:



Суммарное количество сульфидов совпадает с количеством образовавшегося сернистого газа и составляет  $1,57 / 22,4 = 0,07$  моль. Количество сульфата свинца в осадке  $6,06 / 303 = 0,02$  моль. Следовательно, в образце минерала было 0,02 моль галенита и  $0,07 - 0,02 = 0,05$  моль сфалерита, а их мольное отношение в руде  $v_{\text{ZnS}} / v_{\text{PbS}} = 5 / 2$ .

186. Вода – амфотерное соединение, может проявлять как кислые (отдавать свой протон частице основания), так и основные свойства (принимать протон от частицы кислоты):

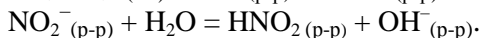
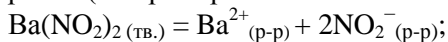




Ионное произведение воды – константа равновесия процесса (1):

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-].$$

При растворении солей протекают электролитическая диссоциация и гидролиз (на примере соли сильного основания и слабой кислоты):



187. Обратимый гидролиз:

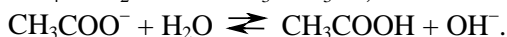
а) соль слабой кислоты и сильного основания ( $\text{NaClO}$ ) гидролизуется по аниону:



б) соль слабого основания и сильной кислоты ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) – по катиону:

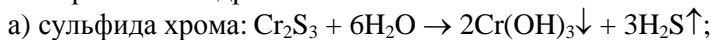


в) соль слабой кислоты и слабого основания  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (ацетат аммония) гидролизуется и по катиону, и по аниону:

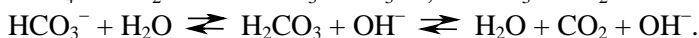
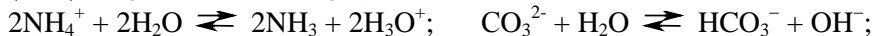
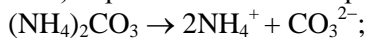


В этом случае суммарное уравнение  $\text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- = \text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$  не отражает реального протекания процесса, так как равновесия гидролиза катиона и аниона – разные, pH среды при гидролизе таких солей определяется соотношением силы образующих соль кислоты и основания.

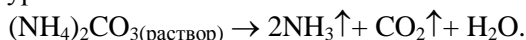
Необратимый гидролиз солей:



б) карбоната аммония при нагревании его водного раствора:

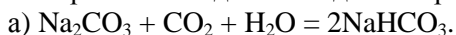


Суммарное уравнение:  $t^0$



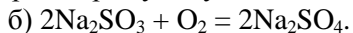
Протеканию гидролиза способствуют: выведение продуктов гидролиза из сферы реакции (образование нерастворимых или газообразных продуктов гидролиза); уменьшение концентрации; увеличение температуры, изменение pH в нужную сторону. Предотвратить гидролиз (или хотя бы уменьшить степень его протекания) можно также изменением pH, увеличением концентрации соли, уменьшением температуры.

188. Поскольку в состав атмосферного воздуха входят всего два «химически активных» газа (кислород, ~ 21 об. %) и углекислый газ (~ 0,032 об. %), рассмотрим взаимодействие данных растворов только с этими компонентами.

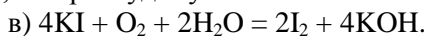


В начальном состоянии это раствор соли сильного основания и слабой кислоты, который вследствие гидролиза имеет щелочную среду. При поглощении углекислого газа в растворе образуется гидрокарбонат-ион, который подвер-

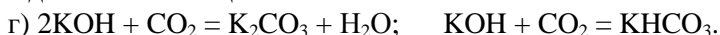
жен гидролизу в меньшей степени, чем карбонат (по первой ступени угольная кислота является кислотой средней силы). Это приведет к тому, что значение pH раствора будет уменьшаться.



В начальном состоянии это раствор соли сильного основания и кислоты средней силы, который вследствие гидролиза имеет слабощелочную среду. В результате окисления образуется соль сильного основания и сильной кислоты, т. е. pH будет уменьшаться вплоть до нейтрального.



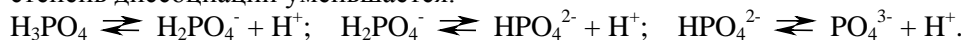
В начальном состоянии это нейтральный раствор соли сильного основания и сильной кислоты. В результате реакции окисления pH раствора должен смещаться в сильнощелочную область вследствие образования сильного основания. Однако кислородом, в отличие от озона, раствор иодида калия окисляется очень медленно. Образующийся гидроксид калия будет реагировать с углекислым газом с образованием карбоната калия, а затем гидрокарбоната калия, причем обе эти реакции идут заметно быстрее, чем реакция окисления. В результате pH раствора все-таки растет, но его конечное значение будет находиться в слабощелочной области.



В начальном состоянии это раствор сильного основания, pH которого находится в сильнощелочной области. При поглощении углекислого газа в растворе вначале образуется карбонат, затем гидрокарбонат калия, что приводит к смещению pH в слабощелочную область.

189. а) В водном растворе сахара находится в виде молекул, раствор не проводит электрический ток.

б) Фосфорная кислота – слабый электролит, в водном растворе происходит диссоциация по трем ступеням, причем на каждой последующей ступени степень диссоциации уменьшается:



pH < 7.

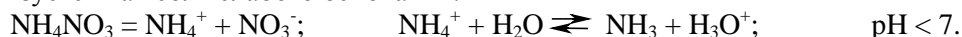
в) Хлорид калия – сильный электролит, в водном растворе полностью диссоциирует на ионы, раствор проводит электрический ток:



г) Ацетат калия – сильный электролит, но в водном растворе гидролизует-ся как соль слабой кислоты:



д) Нитрат аммония – сильный электролит, но в водном растворе гидролизует-ся как соль слабого основания:



190. Растворы располагаются в следующем порядке увеличения pH:

$\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ),  $\text{NaOH}$ .  
 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$ , полная диссоциация, сильная кислота.  
 $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ , полная диссоциация.  
 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ , гидролиз катиона слабого основания.  
 $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ , полная диссоциация, гидролиза нет.  
 $\text{K}_2\text{CO}_3 = 2\text{K}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ , полная диссоциация.  
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ , гидролиз аниона слабой кислоты.  
 (вторая ступень гидролиза и кислотная диссоциация гидрокарбоната протекают в меньшей степени, и их вкладом в pH среды по сравнению с первой ступенью гидролиза можно пренебречь).  
 $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ , полная диссоциация, сильное основание.

191. а)  $\text{CH}_3\text{COOK} = \text{K}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ ;  
 $\text{KCN} = \text{K}^+ + \text{CN}^-$ ,  $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$ .  
 $\text{CH}_3\text{COOH}$  более сильная кислота, чем  $\text{HCN}$ , поэтому ацетат гидролизруется в меньшей степени, чем цианид:

$$\alpha_{\text{CH}_3\text{COOK}} < \alpha_{\text{KCN}}, [\text{OH}^-]_{\text{CH}_3\text{COOK}} < [\text{OH}^-]_{\text{KCN}}, \text{pH}_{\text{CH}_3\text{COOK}} < \text{pH}_{\text{KCN}}.$$

б)  $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHNO}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+ + \text{NO}_3^-$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{H}_3\text{O}^+$ .  
 Аммиак более слабое основание, чем  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  (этильные группы обладают положительным индуктивным эффектом), поэтому катион  $\text{NH}_4^+$  гидролизуются в большей степени, чем  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$ :

$$\alpha_{\text{NH}_4\text{NO}_3} > \alpha_{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHNO}_3}, [\text{H}^+]_{\text{NH}_4\text{NO}_3} > [\text{H}^+]_{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHNO}_3},$$

$$\text{pH}_{\text{NH}_4\text{NO}_3} < \text{pH}_{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHNO}_3}.$$

При снижении температуры и повышении концентрации соли степень гидролиза понижается. Для предотвращения гидролиза в случае *a* необходимо добавить щелочи, в случае *б* – кислоты.

192. а)  $\text{CH}_3\text{COONa} = \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ ;  
 $\alpha_{0,1} > \alpha_{0,4}$ .

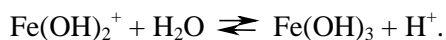
б)  $\text{HCOONa} = \text{Na}^+ + \text{HCOO}^-$ ,  $\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOOH} + \text{OH}^-$ ;  
 $\alpha_{\text{HCOONa}} < \alpha_{\text{CH}_3\text{COONa}}, [\text{OH}^-]_{\text{HCOONa}} < [\text{OH}^-]_{\text{CH}_3\text{COONa}}, \text{pH}_{\text{HCOONa}} < \text{pH}_{\text{CH}_3\text{COONa}}.$

в)  $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ + \text{Cl}^-$ ,  
 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Et}_2\text{NH}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Et}_2\text{NH} + \text{H}_3\text{O}^+$ .

Этильные группы в молекуле диэтиламина обладают положительным индуктивным эффектом, поэтому электронная плотность на азоте диэтиламина выше, чем в молекуле аммиака. Таким образом, диэтиламин является более сильным основанием, чем аммиак, и его соли гидролизуются в меньшей степени.

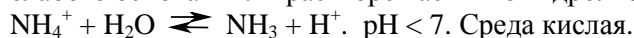
$$\alpha_{\text{NH}_4\text{Cl}} > \alpha_{\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}}, [\text{H}^+]_{\text{NH}_4\text{Cl}} > [\text{H}^+]_{\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}}, \text{pH}_{\text{NH}_4\text{Cl}} < \text{pH}_{\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}}.$$

г)  $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$ ,  
 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$ ,

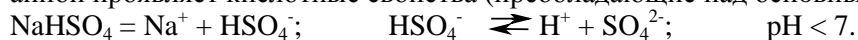


При уменьшении температуры снижается и степень гидролиза. Для предотвращения гидролиза в случаях *a* и *б* необходимо добавить щелочи, в случаях *в* и *г* – кислоты.

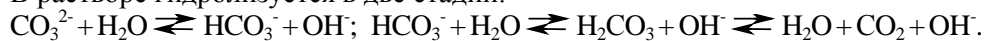
193. а)  $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ . Хлорид аммония – соль сильной кислоты и слабого основания. В растворе частично гидролизуетея:



б)  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Гидросульфат натрия или кислый сернокислый натрий – однозамещенная (кислая) соль сильной двухосновной кислоты и сильного основания. В растворе диссоциирует на катион и анион, анион проявляет кислотные свойства (преобладающие над основными):



в)  $\text{NaOH} + \text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Карбонат натрия или углекислый натрий – средняя соль слабой двухосновной кислоты и сильного основания. В растворе гидролизуетея в две стадии:



$\text{pH} > 7$ . Среда щелочная.

г)  $\text{BaCl}_2 + \text{NaOH} = \text{Ba}(\text{OH})\text{Cl} + \text{NaCl}$  – но запись этого уравнения в молекулярной форме не передает существа процесса. Правильнее использовать ионную форму записи:



Поскольку и исходные  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{NaOH}$ , и продукты реакции – растворимые сильные электролиты, то фактически в растворе имеются ионы в следующих концентрациях:  $[\text{Ba}^{2+}] = 1$ ;  $[\text{Na}^+] = 1$ ;  $[\text{Cl}^-] = 2$ ;  $[\text{OH}^-] = 1$  моль / л. Поэтому при упаривании раствора могут образовываться любые комбинации из катионов и анионов, т. е. твердые  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и  $\text{Ba}(\text{OH})\text{Cl}$ .

$\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaCl}$  – средние соли,  $\text{NaHSO}_4$  – кислая соль,  $\text{Ba}(\text{OH})\text{Cl}$  – соль основная,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  – гидроксид, основание. Во всех указанных соединениях имеется ионная связь между катионами и анионами:  $\text{NH}_4^+ - \text{Cl}^-$ ;  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ ;  $2\text{Na}^+ - \text{CO}_3^{2-}$ ;  $\text{Na}^+ - \text{HSO}_4^-$ ;  $\text{Ba}^{2+} - \text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ . Кроме ионных, в  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  имеются ковалентные полярные связи:  $\text{N}-\text{H}$ ;  $\text{H}-\text{S}$  и  $\text{S}-\text{O}$ ;  $\text{C}-\text{O}$ ;  $\text{O}-\text{H}$ . Механизм образования одной из связей в катионе аммония донорно-акцепторный, всех остальных – обменный.

194. При растворении солей происходят следующие процессы:

а) соль сильного основания и сильной кислоты –  
электролитическая диссоциация  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ;

б) кислая соль сильной кислоты и сильного основания –  
электролитическая диссоциация  $\text{NaHSO}_4 = \text{Na}^+ + \text{HSO}_4^-$  и кислотная диссоциация аниона  $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ; (гидролиз  $\text{HSO}_4^-$  пренебрежимо мал по сравнению с кислотной диссоциацией);

в) кислая соль слабой кислоты и сильного основания –

электролитическая диссоциация  $\text{NaHSO}_3 = \text{Na}^+ + \text{HSO}_3^-$  и процессы:  
диссоциации аниона по второй ступени:  $\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ ;  
гидролиза по аниону:  $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_2\text{SO}_3$ .

г) соль слабой кислоты и сильного основания –  
электролитическая диссоциация  $\text{Na}_2\text{SO}_3 = 2\text{Na}^+ + \text{SO}_3^{2-}$  и гидролиз по аниону:  
 $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HSO}_3^-$ ;  $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_2\text{SO}_3$ .

Кроме этого, сернистая кислота неустойчива:  $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ .

д) соль сильной кислоты и слабого основания –  
электролитическая диссоциация:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ;  
гидролиз по катиону:  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$ .

В растворах присутствуют частицы, указанные в приведенных выше реакциях, а также ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  вследствие реакции диссоциации воды:  
 $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ .

195. Частиц, проявляющих в растворе свойства сильных кислот, нет.

Слабые кислоты:

$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  
 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$ ,  
 $\text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_3^-$ .

Слабые основания:

$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$ ,  
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  
 $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^-$ .

Гидроксид алюминия, гидросульфид-ион и вода – амфотерные соединения, проявляют и кислотные и основные свойства.

196. а) Глюкоза – молекулярный кристалл. При растворении молекулы глюкозы (здесь не существенно, находятся они в линейной или циклической форме) сольватируются молекулами воды и переходят в раствор в виде не заряженных, нейтральных молекул. Глюкоза – не электролит, ее раствор не проводит электрический ток.

б) Хлорид натрия – ионный кристалл и сильный электролит. При растворении ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  сольватируются дипольными молекулами воды, в водном растворе  $\text{NaCl}$  полностью диссоциирует на ионы, раствор проводит электрический ток:  
 $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ .  $\text{pH} = 7$ .

в) Хлорид аммония, как и хлорид натрия, – ионный кристалл и сильный электролит, но катион  $\text{NH}_4^+$  – от слабого основания, в водном растворе гидролизуетея:  $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ ;  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ .  $\text{pH} < 7$ .

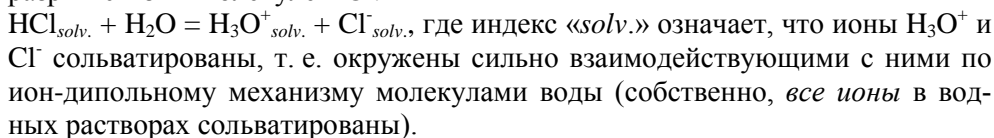
г) Карбонат натрия – также ионный кристалл и сильный электролит, в водном растворе происходит двухступенчатый гидролиз по аниону слабой угольной кислоты:  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ .  
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ ;  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ .  $\text{pH} > 7$ .

Кроме этого, угольная кислота неустойчива:  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .

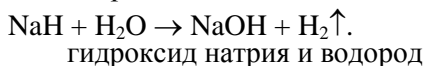
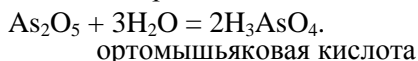
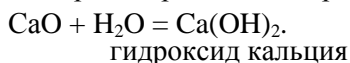
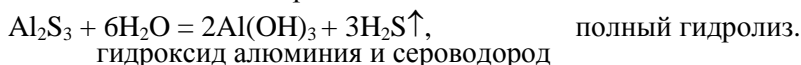
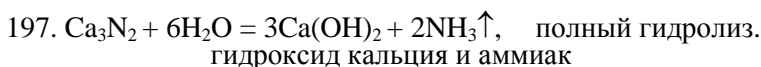
д) Фосфорная кислота – молекулярное вещество, при растворении сольватируются молекулы и частично диссоциируют (слабый электролит) по трем ступеням, причем степень диссоциации уменьшается по ступеням:



е) Хлороводород – молекулярное вещество, но с очень полярной связью. При растворении оказывается энергетически выгодным гетеролитический разрыв связи в молекуле HCl:



Таким образом, соляная кислота – сильный электролит, полностью диссоциирует на ионы:  $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ .  $\text{pH} < 7$ .



NO с водой не реагирует.

198. Рассчитываем молярную концентрацию NaOH:

$$C = (1,204 \cdot 10^{21} / 6,02 \cdot 10^{23}) / 0,2 = 0,01 \text{ моль / л.}$$

Следовательно,  $\text{pH} = 14 + \lg 0,01 = 12$ . В 200 мл этого раствора находится 0,002 моль NaOH, а в 100 мл 0,05 М раствора HCl – 0,005 моль HCl. После реакции нейтрализации  $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  прореагирует весь NaOH и 0,002 моль HCl, а в 300 мл раствора останется 0,003 моль HCl, т. е. получается 0,01 М раствор HCl с  $\text{pH} = 2$ .

199. Уравнения диссоциации:  $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$  и  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ . Изначально  $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ моль / л}$ ,  $[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-2} = 10^{-12} \text{ М}$ ,  $\text{pH} = 2$ .

а)  $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ,  $[\text{OH}^-] = 10^{-14} / (0,5 \cdot 10^{-2}) = 2 \cdot 10^{-12} \text{ М}$ ,  $\text{pH} = 2 + \lg 2$ .

б)  $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ;  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ , но щелочь в избытке:  $[\text{OH}^-] = (0,02 - 0,01) \times 0,1 / 0,2 = [\text{Cl}^-] = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ,  $[\text{Na}^+] = 10^{-2} \text{ М}$ ,  $[\text{H}^+] = 10^{-14} / (0,5 \cdot 10^{-2}) = 2 \cdot 10^{-12} \text{ М}$ ,  $\text{pH} = 12 - \lg 2 = 11,7$ .

в)  $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ,  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ М}$ ,  $\text{pH} = 7$ .

г)  $\text{HI} = \text{H}^+ + \text{I}^-$ .  $[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ М}$ ,  $[\text{I}^-] = [\text{Cl}^-] = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ,  $[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ М}$ ,  $\text{pH} = 2$ .



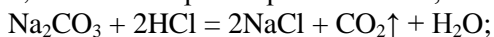
Количество соответствующих ионов будет равно произведению их концентрации на объем раствора и число Авогадро ( $6,02 \cdot 10^{23}$ )  $N = C \times V \times N_A$ .

200. На стадии I щелочь будет взаимодействовать с кислой солью. Начальные количества реагентов:  $\text{NaOH} - 0,010$  моль,  $\text{NaHCO}_3 - 0,040$  моль (избыток):  $\text{NaOH} + \text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Конечные количества:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 0,010$  моль ( $0,020$  моль  $\text{Na}^+$ ),  $\text{NaHCO}_3 - 0,030$  моль.

На стадии II нет химических реакций, в реакцию смесь добавили  $5,72 \text{ г} / M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,020$  моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Конечные количества:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 0,030$  моль ( $0,060$  моль  $\text{Na}^+$ ),  $\text{NaHCO}_3 - 0,030$  моль.

На стадии III карбонаты реагируют с соляной кислотой с выделением углекислого газа. Введено  $0,20$  моль  $\text{HCl}$ , конечное количество  $\text{NaCl} - 0,090$  моль. В растворе осталось  $0,11$  моль  $\text{HCl}$ :



На стадии IV из реакционной смеси удаляется углекислый газ, химических реакций нет. Конечный раствор содержит  $0,090$  моль  $\text{Na}^+$ ,  $0,20$  моль  $\text{Cl}^-$ ,  $0,11$  моль  $\text{H}^+$ . Молярные концентрации всех частиц:  $[\text{Na}^+] = 0,225$ ,  $[\text{Cl}^-] = 0,500$ ,  $[\text{OH}^-] = 3,64 \cdot 10^{-14}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,275$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] \approx 56$ .

201. В первом стакане после растворения и с учетом полной диссоциации (объем раствора практически не изменился) в растворе:  $\text{Ca}^{2+} - 0,02$  моль,  $\text{Cl}^- - 0,02 \times 2 + 0,03 = 0,07$  моль,  $\text{H}^+ - 0,03$  моль,  $\text{OH}^- - 3,3 \cdot 10^{-13}$  моль,  $\text{H}_2\text{O} - \sim 56$  моль.

Во втором стакане протекает реакция:  $\text{Zn} + 2 \text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ .

Так как по условию соляная кислота в избытке, весь цинк превратится в хлорид. С учетом полной диссоциации (объем раствора практически не изменился) в растворе содержится:  $\text{Zn}^{2+} - 0,01$  моль,  $\text{Cl}^- - 0,01 \times 2 + 0,01 = 0,03$  моль,  $\text{H}^+ - 0,01$  моль,  $\text{OH}^- - 1 \cdot 10^{-12}$  моль,  $\text{H}_2\text{O} - \sim 56$  моль.

202. Из значения ионного произведения воды ( $1 \cdot 10^{-14}$ ) следует, что  $\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = -14$ , откуда  $[\text{OH}^-] = 0,1$  моль / л. В  $200$  мл раствора находится  $0,1 \times 0,2 = 0,02$  моль  $\text{NaOH}$  и столько же ионов  $\text{Na}^+$ , количество которых можно рассчитать, используя число Авогадро:  $N(\text{Na}^+) = 0,02 \times 6,02 \cdot 10^{23} = 1,2 \cdot 10^{22}$ .

Для реакции нейтрализации  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  потребуется  $0,02$  моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , или  $1,96 \text{ г}$ , или  $(1,96 \times 100) / 5 = 39,2 \text{ г}$   $5\%$ -го раствора кислоты объемом  $39,2 / 1,03 = 38,1 \text{ мл}$ .

203. Рассчитаем количество частиц  $\text{OH}^-$  в  $150 \text{ мл}$   $0,8\%$ -го раствора  $\text{NaOH}$ :  $0,8 / 40 = 0,02$  моль  $\text{OH}^-$  в  $100 \text{ мл}$  раствора, в  $150 \text{ мл} - 0,03$  моль  $\text{OH}^-$ . Из них  $0,2 \times 0,05 = 0,01$  моль прореагировало при смешении с  $\text{HCl}$ , осталось  $0,02$  моль  $\text{OH}^-$ . Для их нейтрализации потребуется  $0,02 / 0,5 = 0,04 \text{ л}$ , или  $40 \text{ мл}$   $0,2 \text{ М}$   $\text{HCl}$ .

204.  $[\text{H}^+] = C(\text{HClO}_4) = (3,01 \cdot 10^{21} / 6,02 \cdot 10^{23}) / 0,05 = 0,10$  моль / л;  $\text{pH} = 1$ .  
 $\text{HClO}_4 + \text{KOH} = \text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .  $V = 0,10 \times 0,05 / 0,20 = 0,0250$  л = 25 мл.

205. а)  $M[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2] = 148$  г / моль;  $M[\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 203$  г / моль;  
 $M[\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}] = 246$  г / моль.

Масса 50 мл раствора с плотностью  $1,1$  г /  $\text{см}^3$  равна 55 г, в 100 г 13,5 %-го раствора содержится 13,5 г  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , тогда в 55 г –  $13,5 \times 55 / 100 = 7,42$  г, или  $7,42 / 148 = 5 \cdot 10^{-2}$  моль  $\text{Mg}^{2+}$ .

В 2,03 г  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  содержится  $1 \cdot 10^{-2}$  моль  $\text{Mg}^{2+}$ , а в 2,46 г  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  –  $1 \cdot 10^{-2}$  моль  $\text{Mg}^{2+}$ . Всего в 50 мл раствора находится  $5 \cdot 10^{-2} + 1 \cdot 10^{-2} + 1 \cdot 10^{-2} = 7 \cdot 10^{-2}$  моль  $\text{Mg}^{2+}$ . Концентрация  $\text{Mg}^{2+}$  в растворе равна  $0,07 / 0,05 = 1,4$  моль / л.

б) Для реакции  $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2$  с учетом полуторакратного избытка потребуется  $7 \cdot 10^{-2} \times 2 \times 1,5 = 0,21$  моль  $\text{OH}^-$ , что составит 210 мл 1 М раствора  $\text{NaOH}$  ( $\text{pH} = 14$ ).

206. В 100 мл раствора содержится  $1,2 \cdot 10^{19}$  ионов, значит, в 1 л этого раствора содержится  $12 \cdot 10^{19}$  ионов. В растворе слабого одноокислотного основания могут иметь место следующие равновесия:

$\text{MOH} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{OH}^-$ , если это основание по Аррениусу, либо

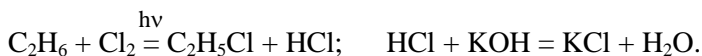
$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ , если это основание по Бренстеду.

Поскольку раствор электронейтральный, то при любом варианте количество катионов равно количеству анионов,  $6 \cdot 10^{19}$  в 1 л раствора, что соответствует концентрации  $1 \cdot 10^{-4}$  моль / л ( $6 \cdot 10^{19} / N_A$ , где  $N_A$  – число Авогадро). Так как ионное произведение воды  $[\text{OH}^-] \times [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-14}$ , то  $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-10}$  моль / л,  $\text{pH} = -\lg([\text{H}^+]) = -\lg(10^{-10}) = 10$ .

Степенью диссоциации ( $\alpha$ ) электролита в растворе называется отношение концентрации молекул, продиссоциировавших на ионы ( $C_1$ ) к начальной концентрации этих молекул ( $C_0$ ):

$\alpha = C_1 / C_0 = 10^{-4} / 10^{-2} = 0,01$ .

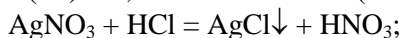
207. Уравнения реакций:



Поскольку  $\text{pH}$  раствора-поглотителя уменьшается на единицу при неизменном объеме, концентрация  $\text{KOH}$  уменьшается в 10 раз и составляет 0,05 моль / л. Количество вступившей в реакцию щелочи равно  $(0,5 - 0,05) \times 4 = 1,8$  моль, следовательно,  $\text{HCl}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  в смеси было по 1,8 моль. Количество полученного в первой реакции этана эквивалентно количеству исходной соли и составляет  $192 / (12 \times 3 + 16 \times 2 + 5 + 23) = 2$  моль. Таким образом, степень превращения в реакции хлорирования равна  $(1,8 / 2) \times 100 = 90$  %.

208. В исходном растворе

$C(\text{H}^+) = 1,0 \cdot 10^{-2}$  моль / л =  $C(\text{HCl}) + C(\text{HNO}_3)$ .



$v(\text{HCl}) = v(\text{AgCl}) = 0,429 / 143 = 3,0 \cdot 10^{-3}$  моль.  
 $C(\text{HCl}) = v / V = 0,0030 / 0,400 = 7,5 \cdot 10^{-3}$  моль / л.  
 $C(\text{HNO}_3) = 1,0 \cdot 10^{-2} - 7,5 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3}$  моль / л.

209.  $v(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 4,38 / 219 = 0,020$  моль;  
 $v_0(\text{HCl}) = C \times V = 0,20 \times 0,100 = 0,020$  моль.

Концентрации частиц:

$C(\text{Ca}^{2+}) = v / V = 0,020 / 0,100 = 0,20$  моль / л;  
 $C(\text{H}^+) = 0,020 / 0,100 = 0,20$  моль / л;  
 $C(\text{OH}^-) = 5,0 \cdot 10^{-14}$  моль / л;  
 $C(\text{Cl}^-) = (0,02 + 0,02 \times 2) / 0,100 = 0,60$  моль / л;  
 $C(\text{H}_2\text{O}) \approx 56$  моль / л.

210.  $v(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 5,4 / 270 = 0,020$  моль;  
 $v_0(\text{HCl}) = C \times V = 0,20 \times 0,30 = 0,060$  моль;  
 $v_0(\text{NaOH}) = C \times V = 0,1 \times 0,1 = 0,010$  моль;  
 $V = V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}} = 0,30 + 0,10 = 0,40$  л.

При смешении растворов HCl и NaOH протекает реакция  
 $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Поскольку кислота в избытке, гидролиз ионов  $\text{Fe}^{3+}$  можно не учитывать.  
 Молярные концентрации частиц:

$C(\text{Fe}^{3+}) = v / V = 0,020 / 0,40 = 0,050$  моль / л;  
 $C(\text{Na}^+) = 0,010 / 0,40 = 0,025$  моль / л;  
 $C(\text{H}^+) = (0,060 - 0,010) / 0,40 = 0,125$  моль / л;  
 $C(\text{Cl}^-) = (0,060 + 0,020 \times 3) / 0,40 = 0,30$  моль / л;  
 $C(\text{OH}^-) = 7,9 \cdot 10^{-14}$  моль / л;  
 $C(\text{H}_2\text{O}) \approx 56$  моль / л.

211. Реакция нейтрализации между  $(1,0 \times 0,10) = 0,10$  моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $(0,070 \times 300 \times 1,143) : 40 = 0,60$  моль NaOH приводит к образованию  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Соответственно в растворе будут находиться ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и в очень низких концентрациях:  $\text{H}^+$  и  $\text{HSO}_4^-$ . В растворе останется 0,40 моль NaOH.  $C(\text{OH}^-) = 0,40$  моль : 0,40 л = 1 М. pH = 14. Наибольшая концентрация у иона  $\text{Na}^+$ :  $C(\text{Na}^+) = 0,60$  моль / 0,40 л = 1,5 М.

212. а) Значение pH газированной воды находится в кислой области (pH < 7), что обусловлено взаимодействием растворенного углекислого газа с водой по реакции  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ .

После открывания бутылки концентрация растворенного газа резко уменьшается, что приводит к сдвигу указанного выше равновесия влево, что, в свою очередь, приводит к увеличению pH.

б) Давление в бутылке «газировки» больше атмосферного, при открывании бутылки оно уменьшается и понижается растворимость углекислого газа, поэтому избыток растворенного газа выделяется в виде пузырьков. Охлаждение газированной воды повысит растворимость  $\text{CO}_2$ , что, в свою очередь, уменьшит количество выделяющегося газа при открывании бутылки.

в) Выделилось 0,489 л  $\text{CO}_2$  – это соответствует 0,02 моль газа (один моль газа при давлении 1 атм и температуре 25 °С занимает объем  $22,4 \times 298 / 273 = 24,45$  л). Раствор в поглотительной склянке содержал  $200 \times 0,016 = 3,2$  г  $\text{NaOH}$  – это соответствует 0,08 моль щелочи. При пропускании выделившегося газа в поглотительную склянку протекает реакция  $\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Поскольку количество щелочи в два раза больше стехиометрического (согласно уравнению реакции), в поглотительном растворе будут находиться 0,02 моль карбоната натрия и 0,04 моль едкого натра. Частицы, находящиеся в растворе (без учета воды):  $\text{Na}^+ - 0,08$  моль,  $\text{CO}_3^{2-} - 0,02$  моль,  $\text{OH}^- - 0,04$  моль.

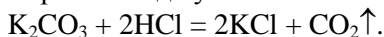
213.  $M(\text{CaCl}_2) = 111$  г / моль,  $M(\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 183$  г / моль.

В 200 мл или 220 г исходного раствора содержится 22,2 г  $\text{CaCl}_2$ . В 70 г кристаллогидрата содержится  $(70 \times 111) / 183 = 42,5$  г  $\text{CaCl}_2$ . После добавления кристаллогидрата концентрация раствора  $\text{CaCl}_2$  составляет  $\omega = (22,2 + 42,5) \times 100 / (220 + 70) = 22,3$  %.

214.  $M(\text{FeSO}_4) = 151,9$  г / моль;  $M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 277,9$  г / моль. В 100 мл раствора при 70 °С содержится 0,3 моль безводной соли, или  $0,3 \times 151,9 = 45,57$  г  $\text{FeSO}_4$ . Масса этих 100 мл раствора 135 г, из которых 45,57 г составляет  $\text{FeSO}_4$  и 89,43 г – вода. При 0 °С в осадок выделяется  $x$  (г) гептагидрата, содержащего  $(x \times 151,9) / 277,9 = 0,5466x$  (г)  $\text{FeSO}_4$  и  $0,4534x$  (г) воды. Тогда концентрация раствора, полученного при охлаждении от 70 °С до 0 °С, составляет  $15,65 / 100 = (45,57 - 0,5466x) / (89,43 - 0,4534x)$ ;  $x = 66,38$  г гептагидрата.

215. Масса 10 мл раствора с плотностью 1,10 г / мл равна 11 г. В этом растворе содержится  $11 \times 5 / 100 = 0,55$  г кислоты. Из каждой молекулы сильной кислоты за счет диссоциации получается два иона:  $\text{H}\text{ЭО}_3 = \text{H}^+ + \text{ЭО}_3^-$ . Следовательно, количество кислоты составляет  $(0,5 \times 7,84 \cdot 10^{21}) / 6,02 \cdot 10^{23} = 6,5 \cdot 10^{-3}$  моль. Тогда молярная масса этой кислоты  $0,55 / 6,5 \cdot 10^{-3} = 84,6$  г / моль, вычитая из которой массу  $(1 + 16 \times 3) = 49$ , приходящуюся на водород и кислород, получаем  $84,6 - 49 = 35,6$  г / моль, что практически совпадает с атомной массой хлора. Следовательно,  $\text{H}\text{ЭО}_3$  – это хлорноватая кислота.

216. а) По условию  $\text{HCl}$  в избытке, поэтому взаимодействие карбоната калия с соляной кислотой протекает до углекислого газа:



До реакции (моль):        0,03     0,08

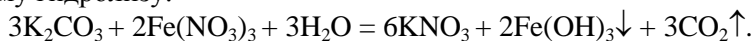
После реакции (моль):        0,02     0,06     0,03.

При нагревании  $\text{CO}_2$  полностью улетучивается и в растворе остается (учитывая конечный объем – 2 л и полную диссоциацию  $\text{HCl}$  и  $\text{KCl}$ ):

$\text{Cl}^- - 0,08$  моль;  $\text{K}^+ - 0,06$  моль;  $\text{H}^+ - 0,02$  моль;

$\text{H}_2\text{O} - 111$  моль;  $\text{OH}^- - 2 \cdot 10^{-12}$  моль.

б) Взаимодействие  $K_2CO_3$  с  $Fe(NO_3)_3$  в водном растворе при нагревании приводит к полному гидролизу:



До реакции (моль): 0,03 0,02

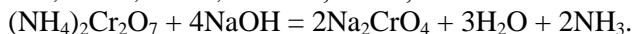
После реакции (моль): 0,06 0,02 0,03.

При нагревании  $CO_2$  полностью улетучивается и в растворе остается (учитывая конечный объем – 2 л и полную диссоциацию нитрата калия):

$K^+ - 0,06$  моль;  $NO_3^- - 0,06$  моль;  $H^+ - 2 \cdot 10^{-7}$  моль;

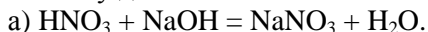
$OH^- - 2 \cdot 10^{-7}$  моль;  $H_2O - 110$  моль.

217. В 146,5 г раствора при 30 °С содержится 46,5 г соли, в 500 г – 500 × 46,5 / 146,5 = 158,7 г соли и 341,3 г воды. При 0 °С на 100 г воды приходится 18,2 г соли, на 341,3 – 62,1 г. Следовательно, в осадок выпадает 158,7 – 62,1 = 96,6 г соли, или 0,383 моль.

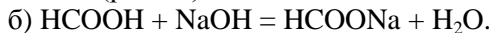


Аммиака выделяется  $2 \times 0,383 = 0,766$  моль, что составляет 13,0 г, или  $0,766 \times 22,4 = 17,2$  л (н. у.). По условию такое количество  $NH_3$  поглощается 17 200 / 1 170 = 14,7 мл  $H_2O$ , тогда общая масса водного раствора аммиака составит 13,0 + 14,7 = 27,7 г.  $V = m / \rho = 27,7 / 0,85 = 32,6$  мл,  $c = N / V = 0,766 / 0,0326 = 23,5$  моль / л.

218. Количество каждой из кислот равно  $0,010 \times 0,010 = 10^{-4}$  моль и равно количеству добавленного сильного основания ( $0,001 \times 0,1 = 10^{-4}$  моль).

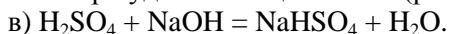


Поскольку нитрат-ион – остаток сильной кислоты, раствор будет нейтральным (pH = 7).



Муравьиная кислота – кислота средней силы и формиат-ион подвержен гидролизу:  $HCOO^- + H_2O = HCOOH + OH^-$ .

Раствор будет слабощелочным (pH > 7).



Так как серная кислота – двухосновная сильная кислота, в результате реакции образуется кислая соль. Кислотные свойства  $HSO_4^-$  преобладают над основными, и раствор имеет кислую реакцию (pH < 7).

219. Исходный раствор содержит  $12,2 / 244 = 0,05$  моль  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ . К раствору добавили  $0,2 \times 0,20 = 0,04$  моль серной кислоты. После осаждения сульфата бария  $BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$  в растворе останется  $0,05 - 0,04 = 0,01$  моль (2,08 г) хлорида бария. В осадок выделится 0,04 моль (9,34 г)  $BaSO_4$ . Общая масса раствора после отделения осадка составляет  $300 + 12,2 + 200 \times 1,01 - 9,34 = 541$  г. Концентрация хлорида бария равна  $2,08 \times 100 / 541 = 0,385$  мас. %.

220. В 200 г 5 %-го раствора должно содержаться 10 г  $CaCl_2$ . Молярные массы:  $M(CaCl_2) = 111$  г / моль и  $M(CaCl_2 \cdot 4H_2O) = 183$  г / моль. Для приго-

товления раствора нужно взвесить  $(10 \times 183) / 111 = 16,5$  г кристаллогидрата и добавить к нему 183,5 мл воды.

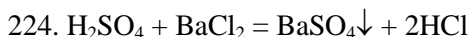
221. Из значения ионного произведения воды  $1 \cdot 10^{-14}$  следует, что в идеально чистой воде  $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$  моль / л. Тогда в 2,00 л этой воды содержится  $2 \times 2 \cdot 10^{-7} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 2,41 \cdot 10^{17}$  ионов.

222. В  $200 \times 1,25 = 250$  г раствора при  $30^\circ\text{C}$  имеется  $250 \times 13 / 113 = 28,8$  г соли и 221,2 г воды; при  $0^\circ\text{C}$  в 221 г воды растворено  $221 \times (13 / 1,76) / 100 = 16,3$  г соли, следовательно, в осадок выпадает  $28,8 - 16,3 = 12,5$  г.

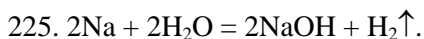
223. При сливании растворов нитрата серебра и соляной кислоты происходит реакция  $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl} \downarrow + \text{HNO}_3$ . Начальные количества реагентов следующие:

$\nu\text{AgNO}_3 = 1,5 \times 0,3 = 0,45$  моль;  $\nu\text{HCl} = 0,2 \times 1,02 \times 0,0537 / 36,5 = 0,3$  моль.

Поскольку нитрат серебра был в избытке, то после осаждения в растворе осталось 0,15 моль  $\text{AgNO}_3$ , а в осадок выпало 0,3 моль (43 г)  $\text{AgCl}$ . Масса раствора равна  $300 \times 1,2 + 200 \times 1,02 - 43 = 521$  г. Итак, в 521 г раствора находится 0,15 моль  $\text{AgNO}_3$  (25,5 г нитрата серебра), концентрация равна 4,89 мас. %.



$\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu(\text{BaSO}_4) = m(\text{BaSO}_4) / M(\text{BaSO}_4) = 5,82 / 233 = 2,50 \cdot 10^{-2}$  моль;  
 $C_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,50 \cdot 10^{-2} / 0,250 = 0,100$  моль / л. Из уравнения реакции  $\nu(\text{HCl}) = 2\nu(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ;  $C_{\text{H}^+} = (\nu_{\text{HNO}_3} + \nu_{\text{HCl}}) / V = (0,250 \times 0,800 + 2 \times 2,50 \cdot 10^{-2}) / 0,250 = 1$  моль / л;  $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 1 = 0$ .



$M_r(\text{NaOH}) = 40$  г / моль;  $m(\text{Na}) = x$ ;  $m(\text{NaOH}) = x / 23 \times 40 = 1,74x$ ;  $m(\text{H}_2) = x / 23 = 0,044x$ ;  $m(\text{раствора NaOH}) = x + 1000 - 0,044x = 0,956x + 1000$ ;  $\omega(\text{NaOH}) = 1,74x / (0,956x + 1000) = 0,10$ ;  $x = 60,8$  г.

226. Массовая доля  $\text{CaCl}_2$  и его количество в кристаллогидратах:

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1 г)  $\omega = 0,507$   $m(\text{CaCl}_2) = 0,5$  г.

$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2 г)  $\omega = 0,607$   $m(\text{CaCl}_2) = 1,2$  г.

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3 г)  $\omega = 0,755$   $m(\text{CaCl}_2) = 2,3$  г.

$\text{CaCl}_2$  (4 г)  $\omega = 1,00$   $m(\text{CaCl}_2) = 4$  г.

Суммарное количество  $m(\text{CaCl}_2) = 8,0$  г,  $\nu(\text{CaCl}_2) = 0,072$  моль.

В растворе  $\omega(\text{CaCl}_2) = (8,0 / 200) \times 100\% = 4,0$  мас. %.

Объем раствора  $V = 200 : 1,1 = 182$  мл;  $C(\text{CaCl}_2) = 0,072 : 0,182 = 0,40$  М.

227. Натрий растворяется в воде с образованием щелочи:

$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$ . У химика было  $46 / 23 = 2$  моль натрия, щелочи получилось тоже 2 моль, а ее концентрация составила  $2 / 2 = 1$  моль / л. Гидроксид натрия и соляная кислота (хлороводород) реагируют в соотношении 1 : 1:  $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ , поэтому потребуется 2 моль  $\text{HCl}$ , которые

содержатся в  $2 / 4 = 0,5$  л соляной кислоты. Концентрация поваренной соли в новом растворе составит  $2 / 2,5 = 0,8$  моль / л. По определению,  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ , а концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  связаны соотношением  $K_w = 10^{-14} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ . В «правильном» растворе  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ ,  $\text{pH} = -\lg[10^{-7}] = 7$ , а в «неправильном»  $[\text{H}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ ,  $\text{pH} = -\lg[10^{-14}] = 14$ .

228. а) Состав раствора до травления:

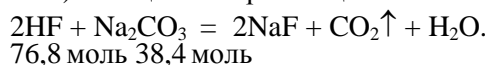
|                   |  |           |
|-------------------|--|-----------|
| HF                | $0,35 \times 10 \times 1,2 = 4,2$ кг,  | 210 моль; |
| NH <sub>4</sub> F | $0,25 \times 10 \times 1,2 = 3,0$ кг,  | 81 моль;  |
| H <sub>2</sub> O  | $12 - 4,2 - 3,0 = 4,8$ кг,   | 267 моль. |
| Реакция травления | $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} + 2\text{NH}_4\text{F} = (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . |           |
| М, г / моль       | 60      20      37      178      18  |           |

В результате реакции растворилось 2 000 г SiO<sub>2</sub>, т. е.  $2000 / 60 = 33,3$  моль, при этом израсходовалось 133,2 моль HF и 66,6 моль NH<sub>4</sub>F, а образовалось 33,3 моль (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и 66,6 моль H<sub>2</sub>O.

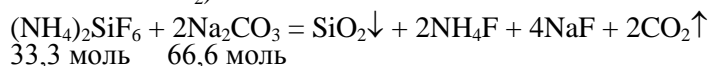
Состав раствора после травления:

|  | моль | кг   | мас. % |
|--|------|------|--------|
| HF   | 76,8 | 1,54 | 11,0   |
| NH <sub>4</sub> F                                | 14,4 | 0,53 | 3,8    |
| H <sub>2</sub> O                                 | 334  | 6,00 | 42,9   |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> | 33,3 | 5,93 | 42,3   |

б) Реакция нейтрализации HF:

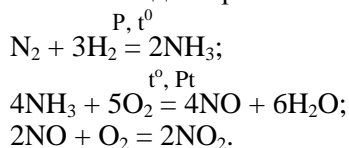


Реакция нейтрализации (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (анион SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> гидролизуетсся с образованием HF и SiO<sub>2</sub>):

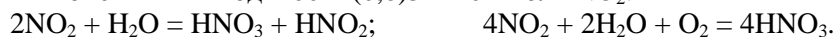


Таким образом, для реакции требуется  $38,4 + 66,6 = 105$  моль Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, что составляет  $105 \times 106 = 11,13$  кг, или  $(11,13 / 0,9) = 12,4$  кг технической соды.

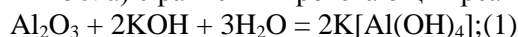
229. Стадии промышленного получения:



Конечный выход  $200 \times (0,8)3 = 102$  моль NO<sub>2</sub>.



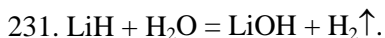
230. а) Уравнения протекающих реакций:



Газ выделяется лишь по реакции (2), поэтому можно рассчитать массу алюминия в образце. Из формулы  $V_1 / T_1 = V_{\text{н.у.}} / T_{\text{н.у.}}$  находим объем, который бы занимал газ при н. у.:  $V_{\text{н.у.}} = V_1 \times T_{\text{н.у.}} / T_1 = 76 \times 273 / 308 = 67$  мл, что со-

ставляет  $3,0 \cdot 10^{-3}$  моль водорода. Таким образом, металлического алюминия в образце содержится  $2 / 3 \times 3,0 \cdot 10^{-3}$  моль =  $2 \cdot 10^{-3}$  моль, или 54 мг. Теперь, зная массу алюминия в навеске, можно рассчитать процентное содержание металла:  $(54 \times 100) / 60 = 90 \%$ .

б) В 1,0 г порошка содержится 0,10 г оксида алюминия. Толщина пленки  $h = V / S = m / (d \times S) = 0,10 \text{ г} / (4 \text{ г} / \text{см}^3 \times 10 \cdot 10^4 \text{ см}^2) = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 25 \text{ \AA}$ .



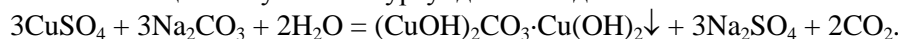
а) Рассчитаем среднюю молярную массу воздуха:

$$M_{\text{воздуха}} = \omega_{\text{N}_2} \times M_{\text{N}_2} + \omega_{\text{O}_2} \times M_{\text{O}_2} = 0,75 \times 28 + 0,25 \times 32 = 29 \text{ г} / \text{моль}.$$

По закону Архимеда грузоподъемность 1 моль водорода в воздухе равна  $29 - 2 = 27$  г. Чтобы поднять 100 кг, необходимо  $100\,000 / 27 = 3\,704$  моль  $\text{H}_2$  или столько же моль  $\text{LiH}$ , масса которого равна  $3\,704 \times 7,9 = 29\,259$  г, или примерно 29 кг.

б) По закону Архимеда грузоподъемность 1 моль водорода в воде равна  $22\,400 - 2 \approx 22\,400$  г = 22,4 кг. Следовательно, чтобы удержать на плаву 100 кг, необходимо  $100 / 22,4 = 4,5$  моль  $\text{H}_2$  или столько же моль  $\text{LiH}$ , масса которого равна  $4,5 \times 7,9 = 35$  г.

232. Реакция получения «бургундской жидкости»:



$$M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 250 \text{ г} / \text{моль}. \quad M_{\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 286 \text{ г} / \text{моль}.$$

В одном килограмме медного купороса содержится 4 моль вещества, т. е. для реакции с учетом избытка требуется 5 моль соды.

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 286 \times 5 = 1,43 \text{ кг}.$$

По уравнению реакции из 3 моль медного купороса получается 1 моль продукта, тогда из 4 моль – 1,33 моль соответственно.

$$M[(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2] = 320 \text{ г} / \text{моль},$$

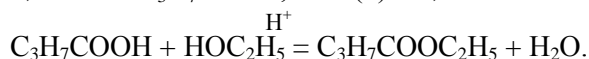
$$m[(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2] = 320 \times 1,33 = 427 \text{ г}.$$

233. Начальное количество  $v_0(\text{H}_2) = 100 \times 10,0 / (0,082 \times 298) = 40,9$  моль; утечка  $1\,1018 \times 182,5 \times 24 \times 60 \times 60 = 1,58 \cdot 10^{25}$  молекул, или 26,2 моль; осталось 14,7 моль,  $p = 14,7 \times 0,082 \times 298 / 10,0 = 35,9$  атм,  $\Delta p = 64,1$  атм.

В реакции  $2\text{Au} + 3\text{H}_2 = 2\text{Au} + 6\text{H}^+$ , с учетом двукратного избытка для получения 1 моль  $\text{Au}$  требуется  $(3 / 2) \times 2 = 3$  моль  $\text{H}_2$ ; образуется  $14,8 / 3 = 4,93$  моль или  $4,93 \times 197 = 972$  г золота.

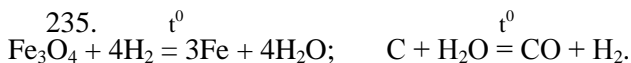


Прореагировало  $450 \times 0,20 / 180 = 0,50$  моль глюкозы. Водорода образовалось  $17,92 / 22,4 = 0,800$  моль ( $\text{CO}_2$  полностью поглощается щелочью). По реакции (2) прореагировало  $0,80 / 2 = 0,40$  моль глюкозы с образованием 0,40 моль  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ , а по (1) – 0,10 моль с образованием 0,20 моль спирта.





Следовательно, теоретический выход эфира состава  $C_6H_{12}O_2$  – 0,20 моль, практический (50 %) – 0,10 моль, или 11,6 г.



С учетом 80 %-го выхода железа рассчитываем расход реагентов для получения 1 т:  $1 \text{ т} \times 100 / 80 = 1,25 \text{ т} = 1\,250 \cdot 10^3 \text{ г Fe}$ , что составляет  $1250 \cdot 10^3 / 55,8 = 22,4 \cdot 10^3$  моль. По уравнению реакции для получения этого количества железа нужно  $22,4 \cdot 10^3 / 3 = 7,47 \cdot 10^3$  моль  $Fe_3O_4$  и  $22,4 \cdot 10^3 \times 4 / 3 = 29,9 \cdot 10^3$  моль воды (теоретически). С учетом 10 % примесей и 50 %-го выхода по водороду практически для этого потребуется магнетита  $7,47 \cdot 10^3 \times 231,4 \times 100 / 90 \text{ г} = 1,92 \text{ т}$  и  $2 \times 29,9 \cdot 10^3 \times 18 = 1\,075 \cdot 10^3 \text{ г} = 1,08 \text{ т}$  воды.

236. На приготовление 2,4 т = 2400 кг 12 %-го олеума потребовалось бы  $2\,400 - (0,12 \times 2\,400) = 2\,112 \text{ кг}$  100 %-й серной кислоты. Из уравнения  $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$  следует, что из 100 кг 82 %-й  $H_2SO_4$ , содержащей 18 кг воды, при добавлении 80 кг оксида серы(VI) образуется 180 кг 100 %-й серной кислоты. Следовательно, для получения 2 112 кг 100 %-й серной кислоты необходимо взять  $2\,112 \times (100 / 180) = 1\,173 \text{ кг}$  82 %-й серной кислоты, а общая масса оксида серы(VI), необходимая для получения 12 %-го олеума, равна  $2\,400 - 1\,173 = 1\,227 \text{ кг}$ , или примерно 1,2 т.

237. В 10 кг минерала содержится  $10 \times (100 - 15) / 100 = 8,5 \text{ кг}$  соединения, что соответствует  $8,5 \cdot 103 / 277,9 = 30,6$  моль  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . Реакции электролиза расплавов солей:  $MgCl_2 = Mg + Cl_2$ ;  $KCl = K + 0,5Cl_2$ .

а) При электролизе 30,6 моль  $MgCl_2$  (с учетом 80 %-го выхода) образуется  $(30,6 \times 24,3 \times 80) / 100 = 595 \text{ г}$  магния.

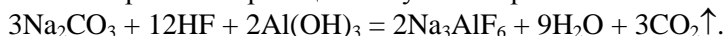
б) При электролизе из 1 моль минерала можно получить 1,5 моль хлора, а из 30,6 моль минерала –  $30,6 \times 1,5 = 45,9$  моль  $Cl_2$ .

в) Объем хлора при указанных условиях составляет:

$$V = \frac{v \times R \times T}{P} = \frac{45,9 \times 8,31 \times 373}{3,039 \cdot 10^5} = 0,468 \text{ м}^3 = 468 \text{ л}.$$

238. При  $pH = 11$   $[OH^-] = 10^{-3}$  моль / л, т. е. в 100 мл раствора (в 1 г удобрения) содержится  $10^{-4}$  моль КОН. Тогда в 1 т удобрения содержится 100 моль КОН, столько же моль азотной кислоты потребуется для реакции ее нейтрализации.  $m(HNO_3) = 63 \times 100 = 6,3 \cdot 10^3 \text{ г}$ , масса раствора  $6,3 \cdot 10^3 / 0,65 = 9,69 \cdot 10^3 \text{ г}$ ; при плотности 1,39 г /  $см^3$  его объем составит  $9,69 \cdot 10^3 / 1,39 = 7,0 \text{ л}$ .

239. Уравнение реакции получения криолита:



80 кг  $Na_3AlF_6$  – это  $80\,000 / 210 = 381$  моль. Для приготовления такого количества криолита (с учетом 20 %-го избытка) необходимо  $381 \times 6 \times 1,2 = 2\,743$  моль (54,9 кг) фтороводорода. Такое количество HF содержится в  $54,9 / 0,4 = 137,3 \text{ кг}$  40 %-й кислоты, которая занимает объем, равный  $137 / 1,13 = 121,2 \text{ л}$ .

В процессе электролиза расходуется только  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $M = 102$  г / моль) с содержанием алюминия 52,9 %:  $2\text{Al}_2\text{O}_3 = 4\text{Al} + 3\text{O}_2\uparrow$ . В 100 кг электролита содержится 5 кг  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2,6 кг Al), т. е. из этого количества электролита (с учетом 75 %-го выхода) можно получить  $2,6 \times 0,75 = 1,95$  кг алюминия.

240. Из уравнений реакций, протекающих при кипячении воды:  
 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 = \text{MgCO}_3 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 следует, что разложение 1 моль каждого гидрокарбоната дает 1 моль  $\text{CO}_2$ .  
 Зная объем, найдем число моль газа:

$$\nu = \frac{PV}{RT} = \frac{0,50 \times 2,65}{0,082 \times 323} = 0,050$$

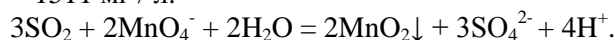
Учитывая, что мольное соотношение гидрокарбонатов кальция и магния составляет 4,00 : 1,00, находим, что раствор содержит 0,040 моль  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и 0,010 моль  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , а концентрации соединений составляют  $2,0 \cdot 10^{-3}$  М для  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $5,0 \cdot 10^{-4}$  М для  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ .

241. Для газирования 200 л вина израсходовано  $\nu$  моль  $\text{CO}_2$ .

$$\nu = \nu_0 - \nu_1; \quad \nu_0 = p_0 V / RT = 10 \times 50 / (0,082 \times 293) = 20,81;$$

$$\nu_1 = 6,7 \times 50 / 0,82 \times 293 = 13,94; \quad \nu = 6,87 \text{ моль, или } 302 \text{ г.}$$

Концентрация углекислого газа в вине:  $C(\text{CO}_2) = 302,14 \times 1000 / 200 = 1511$  мг / л.



Выпало 181 мг осадка, это соответствует 0,00210 моль  $\text{MnO}_2$ , значит, в 500 мл содержится  $0,00210 \times 3 / 2 = 0,00312$  моль  $\text{SO}_2$ . Один литр вина содержит 0,00624 моль (0,399 г) оксида серы(IV). Концентрация  $C(\text{SO}_2) = 399$  мг / л.

242. а) Из стехиометрии реакций 1, 2 и 3 следует:

$$\nu(\text{I}_2) = 0,5\nu(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,5 \times C \times V = 0,5 \times 5 \cdot 10^{-3} \times 1,28 \cdot 10^{-3} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль};$$

$$\nu_1(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 2\nu(\text{I}_2) = 2 \times 3,2 \cdot 10^{-6} = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль};$$

$$\nu_0(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = C \times V = 5,00 \cdot 10^{-3} \times 2,00 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль};$$

$$\nu(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{COH}) = 0,5 \times (\nu_0 - \nu_1) = 0,5 \times (1,0 \cdot 10^{-5} - 6,4 \cdot 10^{-6}) = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль};$$

$$C(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{COH}) = \nu / V = 1,8 \cdot 10^{-6} / 0,100 \cdot 10^{-3} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л} = 18 \text{ ммоль / л.}$$

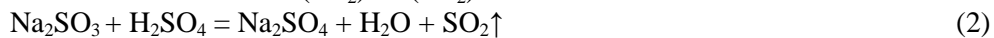
Донору грозит сахарный диабет.



Масса  $\text{SO}_2$ , полученного при сжигании 1 т угля, составит

$$m(\text{SO}_2) = (m(\text{S}) / M(\text{S})) \times M(\text{SO}_2) = 106 \times 0,03 / 32 \times 64 = 6 \cdot 10^4 \text{ г} = 6 \cdot 10^7 \text{ мг.}$$

$$\text{Количество вина } V = m(\text{SO}_2) / C(\text{SO}_2) = 6 \cdot 10^7 / 300 = 2 \cdot 10^5 \text{ л.}$$

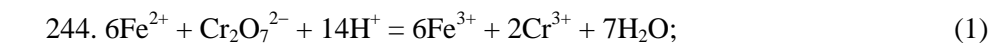


Необходимое количество  $\text{SO}_2$  равно

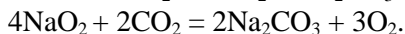
$$\nu(\text{SO}_2) = m(\text{S}) / M(\text{S}) = 106 \times 0,03 / 32 = 938 \text{ моль.}$$

С учетом 90 %-го выхода в реакции (2) необходимое количество гептагидрата сульфита натрия составит

$$\nu(\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 938 \times 100 / 90 = 1042 \text{ моль, или } 263 \text{ кг.}$$



На 1 моль  $\text{Fe}^{2+}$  требуется 1 / 6 моль дихромат-иона или 1 / 5 моль перманганата, т. е. для проведения реакции (2) потребуется  $(20,0 \text{ мл}) \times 6 / 5 = 24,0 \text{ мл } 0,100 \text{ М}$  раствора  $\text{KMnO}_4$ .



Необходимое количество кислорода  $V = 0,25 \times 60 \times 24 \times 10 = 3600 \text{ л}$ , или 161 моль. С учетом стехиометрии реакций

$$m(\text{MO}_2) = 4 / 3 \times v(\text{O}_2) \times M(\text{MO}_2);$$

$$m(\text{KO}_2) = 4 / 3 \times 80,5 \times 71 = 7620 \text{ г}, \text{ или } 7,62 \text{ кг};$$

$$m(\text{NaO}_2) = 4/3 \times 80,5 \times 55 = 5900 \text{ г}, \text{ или } 5,9 \text{ кг};$$

$$m(\text{смеси}) = 13,5 \text{ кг}.$$

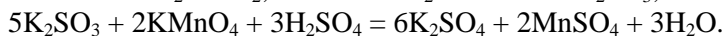
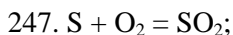


С учетом стехиометрии реакций

$$m(\text{Na}_2\text{O}_2) = 2 \times v(\text{O}_2) \times M(\text{Na}_2\text{O}_2).$$

$$m(\text{Na}_2\text{O}_2) = 2 \times 100\,000 / 22,4 \times 78 = 696429 \text{ г}, \text{ или } 696 \text{ кг}.$$

$$V = vRT / p = 4\,464 \times 0,082 \times 298 / 200 = 545 \text{ л}.$$

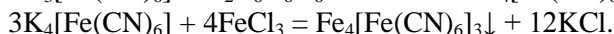
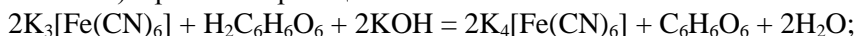


В ходе реакции израсходовалось  $4,80 \cdot 10^{-4}$  моль  $\text{KMnO}_4$ . Соответственно сульфита калия было  $1,20 \cdot 10^{-3}$  моль. Такое же количество серы было в исходном образце нефти.

$$\omega(\text{S}) = 1,20 \cdot 10^{-3} \times 32 / 3,00 = 1,28 \text{ \%}.$$

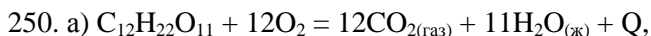


249. а) Уравнения реакций:



Значит, 1,5 моль аскорбиновой кислоты соответствует 1 моль  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ . Молярная масса  $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 = 176 \text{ г / моль}$ . Молярная масса  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 = 860 \text{ г / моль}$ .

б) При анализе таблетки препарата образуется 0,5734 г  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , следовательно, в одной таблетке содержится  $1,5 \times 0,5734 / 860 = 0,001$  моль (0,176 г) аскорбиновой кислоты. Суточная дозировка не менее 1,0 г, следовательно, необходимо принимать  $\geq 1 / 0,176 \geq 6$  таблеток.



$$Q = 12 \times 394 + 11 \times 286 - 2\,128 = 5\,746 \text{ кДж / моль}.$$

$$M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342 \text{ г / моль}. \quad v_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = \frac{10}{342} = 0,029 \text{ моль}.$$

При окислении 10 г сахарозы выделится  $Q_I = 5746 \times 0,029 = 167 \text{ кДж}$ .

б)  $Q = mc\Delta T$ , где  $c$  – удельная теплоемкость. При охлаждении 200 г горячего чая выделится  $Q_2 = 200 \times 4,2 \times (86 - 36) = 42\,000$  Дж, или 42 кДж.

в) При средней массе студента 50 кг рассчитаем повышение температуры его тела:  $\Delta T = (Q_1 + Q_2) / mc = (167 \cdot 10^3 + 42 \cdot 10^3) / (50 \cdot 10^3 \times 4,2) = 1,0$  °С.

251.  $\text{Fe} + 5\text{CO} = \text{Fe}(\text{CO})_5$ .

В 100 л воздуха предельно допустимое количество СО составляет 0,02 л, а смертельная доза – 0,08 л. Таким образом, ПДК в молях равно:

$v_0 = p_0 V / RT = 1 \times 0,02 / 0,082 \times 298 = 8 \cdot 10^{-4}$  моль.

Смертельная доза –  $3 \cdot 10^{-3}$  моль. Чтобы снизить содержание СО до ПДК, необходимо, чтобы прореагировало  $2,2 \cdot 10^{-3}$  моль СО. Для трехкратного избытка необходимо  $(2,2 \cdot 10^{-3} \times 56 \times 3) / 5 = 0,074$  г железа.

## МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. В чем состоят особенности электронного строения атомов металлов и какое положение в Периодической системе они занимают? Как меняются металлические свойства в группах и периодах? Для одного из металлов (по вашему выбору) укажите все способы его получения (уравнения реакций с условиями проведения).

2. Напишите в общем виде электронную конфигурацию для элементов подгруппы галогенов. Какова природа химической связи в молекулах галогенов? Напишите уравнения реакций, используемых для получения свободных галогенов в лабораторных условиях и промышленности.

3. Какие соединения относятся к классу основных оксидов? Для каких элементов Периодической системы характерно их образование? Для любого из этих оксидов напишите уравнения реакций, описывающие его химические свойства.

4. Сравните физические и химические свойства высших оксидов углерода и кремния.

5. Приведите пример элемента, обладающего амфотерными свойствами. Охарактеризуйте его положение в Периодической системе и электронное строение атома. Напишите уравнения реакций, характеризующие его химические свойства.

6. Приведите примеры каталитических реакций, используемых в процессах промышленного получения любого неорганического продукта. Обоснуйте условия их проведения. В чем состоит роль катализаторов при протекании химических реакций?

7. В чем заключается явление аллотропии? В чем сходство и отличие свойств различных аллотропных форм? Приведите два конкретных примера.

8. Назовите известные вам типы кристаллических решеток и приведите примеры веществ, кристаллизующихся в решетках различного типа. Как это связано с характером соответствующей химической связи?

9. Опишите строение молекулы воды с точки зрения природы химических связей в ней. Напишите уравнения реакций, отражающие химические свойства воды.

10. По какому принципу составлен ряд электрохимического напряжения металлов? Приведите не менее четырех уравнений химических реакций, объясняющих положение различных металлов в ряду напряжений.

11. Укажите все возможные степени окисления для элемента с электронной конфигурацией  $[\text{Ar}]3d^5 4s^2$ . Приведите формулы и названия соответствующих соединений. Напишите одно уравнение окислительно-восстановительной реакции с их участием.

12. Напишите структурные формулы аммиака, диоксида азота, катиона и аниона нитрата аммония, азотистой кислоты. Определите валентность и степень окисления азота в этих соединениях.

13. Приведите электронную конфигурацию атома железа. Какие степени окисления характерны для этого элемента? Приведите примеры соответствующих им соединений, назовите их.

14. Приведите характерные для атомов углерода и кремния и характерные типы гибридизации (с химическими формулами соответствующих соединений). Что произойдет при пропускании водородных соединений этих элементов в воду (уравнения реакций)? Напишите уравнения реакций получения неорганических кислородосодержащих кислот углерода и кремния. Можно ли выделить эти кислоты в индивидуальном состоянии?

15. Нарисуйте структурные формулы анионов всех аммонийных солей сернистой кислоты и назовите их. Для любой из этих солей напишите два уравнения реакций ее получения, используя разные исходные вещества.

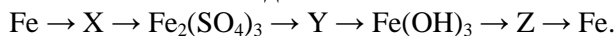
16. Нарисуйте структурные формулы мышьяковой и фосфористой кислот, катиона и аниона перрената трифениламмония, анионов дихромата калия и гидросульфита бария. Укажите степени окисления атомов.

17. Нарисуйте структурную формулу серной кислоты и напишите уравнения реакций, характеризующие ее химические свойства. Приведите химические формулы кислых и средних солей железа(III) и железа(II) с серной кислотой, назовите их.

18. Напишите уравнения реакций получения нитрата аммония из азота, водорода и кислорода (с указанием условий проведения).

19. Напишите уравнения реакций следующих превращений:  
 $\text{Ca} \rightarrow \text{CaH}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

20. Напишите уравнения реакций для следующих превращений и определите неизвестные соединения:



21. Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии:

а) меди с концентрированной азотной кислотой;

б) цинка с раствором щелочи,

в) гидросульфида бария с соляной кислотой?

Укажите визуальные признаки реакций.

22. Напишите уравнения реакций, приводящие к получению из нитрата аммония: а) аммиака; б) закиси азота? Укажите степени окисления азота в исходном и конечных продуктах. Приведите примеры соединений азота, в которых он проявляет другие степени окисления.

23. Получите максимально возможное число газообразных продуктов, проводя химические реакции только со следующими реагентами: концентрированная серная кислота, вода, порошок алюминия, раствор щелочи, нитрид магния, карбид кальция.

24. Напишите уравнения реакций для известных Вам способов получения хлора. Какая реакция протекает при пропускании газообразного хлора в раствор щелочи? Назовите продукты реакции.

25. В трех разных пробирках находятся растворы хлоридов аммония, цинка, магния. С помощью только одного химического реагента установите, какое соединение находится в каждой пробирке. Напишите уравнения реакций.

26. Лаборант забыл промаркировать колбы с пятью приготовленными растворами соединений калия, но потом догадался, что это можно исправить, сравнив pH растворов! Докажите правильность его решения, расположив в порядке возрастания pH растворы этих соединений: хлорид калия, гидрокарбонат калия, гидросульфат калия, карбонат калия, гидроксид калия. Обоснуйте ответ уравнениями реакций. *Указание:* концентрации растворов (моль / л) равны.

27. В судебной экспертизе для определения мышьяка используют метод Марша – к биологическому объекту добавляют цинк и соляную кислоту, чтобы выделяющийся водород восстановил оксид мышьяка(III) до арсина, который при нагревании разлагается на элементы с образованием «мышьякового зеркала». Опишите эту процедуру соответствующими химическими реакциями.

28. Для обнаружения загрязнения речной воды бромид-ионами используют:

а) пропускание газообразного хлора;

б) добавление раствора нитрата серебра. Напишите уравнения реакций и укажите визуальные признаки наличия загрязнения.

29. Укажите химический состав «чистого» воздуха. Как он меняется в результате хозяйственной деятельности человека? Приведите уравнения химических реакций.

30. Большая часть металлов находится в земной коре в виде сульфидных руд. Напишите уравнения реакций, показывающие, какие загрязнения атмосферы связаны с промышленной переработкой сульфидных руд.

31. Приведите примеры негидролизующихся солей и солей, дающих при гидролизе кислую или щелочную реакцию. Как сместить равновесие гидролиза в ту или иную сторону? Напишите уравнения реакций.

32. Как из раствора серной кислоты с концентрацией 88 мас. % с плотностью 1,8 г / мл приготовить 300 мл 40 мас. % -го раствора серной кислоты с плотностью 1,3 г / мл?

33. Какие объемы 50 мас. % -го раствора NaOH (плотность 1,55 г / см<sup>3</sup>) и воды надо взять, чтобы получить 1 л 20 мас. % -го раствора NaOH (плотность 1,2 г / см<sup>3</sup>)?

34. Рассчитайте концентрацию (моль / л) гидроксида натрия, сульфата натрия и хлорида натрия в водном растворе с pH = 12, если в 200 мл этого раствора содержится  $1,2 \cdot 10^{21}$  сульфат-ионов и  $4,8 \cdot 10^{21}$  ионов натрия.

35. Сколько атомов кислорода (штук) содержится в 4,18 г тетрагидрата гидрофосфата аммоний-натрия? Какой объем 4,0 мас. % -го раствора гидроксида натрия (плотность 1,0 г / мл) понадобится для превращения этого количества указанной соли в среднюю соль?

36. При взаимодействии с концентрированной серной кислотой 5,94 г гексагидрата хлорида двухвалентного металла выделяется газ, который количественно поглощается 500 мл 0,110 М раствора гидроксида натрия, при этом получается раствор с pH = 12 (изменением объема можно пренебречь). Установите формулу соли.

37. Сколько граммов натрия нужно добавить к 5,0 л раствора соляной кислоты с концентрацией 1,2 моль / л, чтобы получить раствор, пригодный для засолки огурцов? Каким веществом, обычно имеющимся на кухне или в домашней аптечке, и в каком количестве можно заменить натрий? Как отличить выделяющиеся при этом газы? Рассчитайте концентрацию (г / л) получившегося раствора для засолки. *Указание:* изменением объема при растворении пренебречь.

38. Процесс термического разложения солей протекает по-разному в зависимости от условий (температура, катализатор и т. п.). Для нитрата аммония реализуются три различных механизма, которые приводят к образованию воды и газообразных продуктов:

- а) оксида азота(I) (190–245 °C);
- б) азота и оксида азота(II) (250–300 °C);

в) азота и кислорода ( $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Напишите эти три уравнения реакций с применением метода электронного баланса. Каким образом из нитрата аммония можно получить: 1) аммиак; 2) оксид азота(IV) (уравнения реакций с указанием условий)?

39. В каком соотношении находятся суммарные объемы газообразных продуктов, полученных в результате реакций:

а) каталитического разложения пероксида водорода;

б) электролиза воды? *Указание:* масса исходного вещества одинакова.

40. Полученные при термическом разложении 1,0 моль нитрита аммония, 1,0 моль нитрата аммония и 1,0 моль нитрата меди газообразные продукты осушили и поместили в баллон объемом 40 л при температуре  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Напишите уравнения всех реакций. Рассчитайте давление в баллоне с газовой смесью и ее среднюю молярную массу.

41. Рассчитайте соотношение объемов (в расчете на н. у.) газообразных продуктов термического разложения 1,0 моль следующих солей: дихромата аммония, гидрокарбоната аммония, нитрата аммония, нитрата железа(II).

42. Определите массу газа, выделившегося при взаимодействии 7,4 г нитрида кальция с «тяжелой водой»  $\text{D}_2\text{O}$  (взята с избытком).

43. Минерал пираргирит является двойным сульфидом серебра и сурьмы. При сжигании 0,216 г этого минерала образующийся газ поглощают щелочным раствором пероксида водорода, при добавлении к этому раствору избытка хлорида бария образуется 0,280 г сульфата бария. При растворении такого же количества минерала в азотной кислоте и осаждении хлорида серебра масса осадка равна 0,172 г. Определите стехиометрию пираргирита.

44. При действии концентрированной соляной кислоты на 2,50 г руды, содержащей минерал сфалерит (сульфид цинка), выделяется газ, который количественно поглощается раствором нитрата свинца и образует осадок массой 4,78 г. Определите процентное содержание примесей в руде.

45. Минерал молибденит представляет собой соединение молибдена с серой. Его образец массой 0,576 г сжигают в кислороде, а выделившийся газ поглощают раствором щелочи. Полученный раствор количественно взаимодействует с 24,0 мл раствора перманганата калия с концентрацией 0,100 моль / л (реакция проходит в присутствии серной кислоты). Установите стехиометрический состав молибденита.

46. Для определения состава минерала, содержащего серу и железо, его навеску массой 0,120 г сожгли в атмосфере кислорода, а выделившийся при этом газ поглотили раствором щелочи с пероксидом водорода. При добавлении к этому раствору избытка хлорида бария получено 0,466 г осадка. Напишите уравнения реакций и определите состав минерала.



47. В раствор, содержащий 3,20 г сульфата меди и 6,24 г сульфата кадмия, погрузили цинковую пластинку. Как изменилась масса пластины после протекания химической реакции?

48. Какие продукты выделяются на инертных электродах при электролизе: водных растворов а) сульфата калия; б) нитрата свинца; в) фторида серебра; д) соляной кислоты и расплавов е) гидроксида натрия; ж) хлорида магния?

49. Напишите уравнения реакций, используемых в технологии получения кремния высокой чистоты для нужд микроэлектроники:

а) восстановление кварцита (порода, содержащая до 99 % диоксида кремния) спеканием с углем;

б) обработка технического кремния хлороводородом с образованием трихлорсилана;

в) восстановление трихлорсилана металлическим цинком.

Содержание примеси германия в конечном продукте находится на уровне  $2 \cdot 10^{-6}$  ат. %. Сколько г германия содержится в 1 кг высокочистого кремния?

50. Для очистки сточных вод от хлорбензола применяют его реакцию с водородом (гидрогенолиз) в присутствии палладиевого катализатора, для приготовления которого пористый уголь пропитывают раствором  $K_2PdCl_4$ . После восстановления соединения палладия водородом образуется металлическое покрытие поверхности угля. Представьте, что Вам нужно использовать процесс гидрогенолиза для очистки 100 000 л промышленных стоков с содержанием хлорбензола 2,3 мг / л.

а) Рассчитайте объем 10 %-го раствора  $K_2PdCl_4$  (плотность 1,2 г / мл), который требуется для приготовления 1,0 кг катализатора, если содержание в нем металлического палладия должно составлять 1,0 мас. %.

б) Сколько атомов углерода приходится на 1 атом палладия в приготовленном катализаторе?

в) Напишите уравнение гидрогенолиза и рассчитайте массу технической кальцинированной соды (содержание карбоната натрия 80 мас. %), требуемой для полной нейтрализации очищенного раствора.

Учебное издание

**Емельянов** Вячеслав Алексеевич,  
**Наумов** Николай Геннадьевич,  
**Федотова**, Татьяна Дмитриевна

*ХИМИЯ В НГУ*

# **НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Учебное пособие

Отв. редактор *Т. Д. Федотова*

Редактор *С. В. Исакова*

Обложка *И. П. Селиванова*

Подписано в печать...11.11.2011 г.

Формат 70×100/16/. Уч.-изд. л. 14. Усл. печ. л. 18

Тираж 400 экз. Заказ №

Редакционно-издательский центр НГУ.  
630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2.