

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ

ХИМИЯ

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

А. В. Суворов, А. Б. Никольский

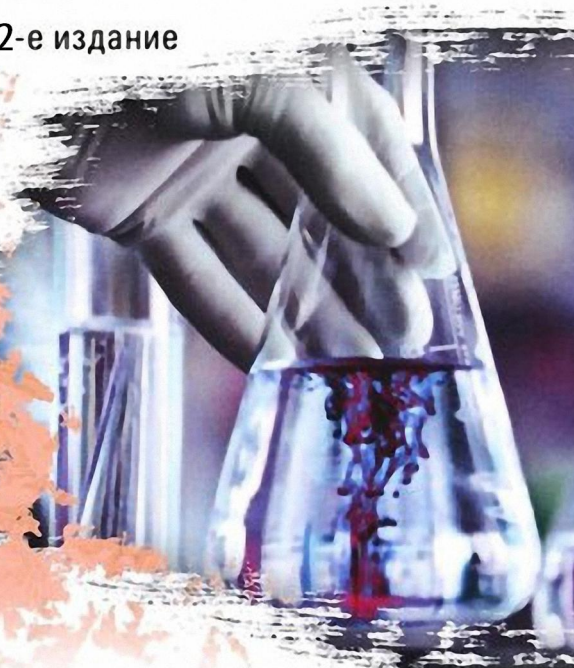
2-е издание



УМО СПО рекомендует

 **ЮРАЙТ**
издательство

biblio-online.ru



А. В. Суворов, А. Б. Никольский

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО

2-е издание, исправленное и дополненное

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом среднего
профессионального образования в качестве учебного пособия
для студентов образовательных учреждений
среднего профессионального образования*

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2021

УДК 546(075.32)
ББК 24.1я723
С89

Авторы:

Суворов Андрей Владимирович — доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации, заслуженный работник высшей школы Российской Федерации;

Никольский Алексей Борисович — профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Института химии, почетный профессор Санкт-Петербургского государственного университета, заслуженный деятель науки Российской Федерации, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации, заслуженный работник высшей школы Российской Федерации.

Суворов, А. В.

С89

Общая и неорганическая химия. Вопросы и задачи : учеб. пособие для СПО / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2021. — 309 с. — (Серия : Профессиональное образование).

ISBN 978-5-534-07903-6

В учебном пособии представлены вопросы и задачи по общей и неорганической химии. Авторами рассмотрены ключевые вопросы теории, такие как строение ядра, химическая связь, виды растворов и их свойства, энтропия и т.д. Структура каждой главы включает в себя перечень понятий, определение и смысл которых необходимо знать для понимания рассматриваемой темы. Также даются примеры с разбором решений, вопросы и задачи для самостоятельной работы студентов.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным специальностям, аспирантов, преподавателей и всех интересующихся.

УДК 546(075.32)
ББК 24.1я723

© Суворов А. В., Никольский А. Б., 2002

© Суворов А. В., Никольский А. Б., 2018,
с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2021

ISBN 978-5-534-07903-6

Оглавление

Предисловие	6
Прочитайте введение!.....	9
Глава 1. Строение атома.....	11
1.1. Атомное ядро	11
1.2. Радиоактивность	15
1.3. Строение электронной оболочки атома	22
Глава 2. Химическая связь	33
2.1. Типы химических связей и электроотрицательности элементов.....	33
2.2. Метод молекулярных орбиталей	37
2.3. Метод валентных связей и направленность химических связей	47
Глава 3. Атомно-молекулярная теория	55
3.1. Моль. Молярная масса. Молярный объем	55
3.2. Состав вещества	60
Глава 4. Химические системы.....	65
Глава 5. Газовые системы.....	70
5.1. Газовые законы.....	70
5.2. Смеси газов. Парциальные давления газов.....	74
5.3. Определение молекулярных масс газов. Относительная плотность газов.....	79
Глава 6. Жидкие растворы	83
6.1. Понятие раствора. Растворимость	83
6.2. Концентрация растворов	87
6.3. Приготовление растворов.....	94
Глава 7. Свойства разбавленных растворов неэлектролитов	100
7.1. Общие свойства разбавленных растворов. Диффузия. Осмотическое давление.....	100

7.2. Давление пара растворов. Закон Рауля	104
7.3. Температуры кипения и кристаллизации растворов неэлектролитов.....	106
Глава 8. Термохимические расчеты	110
8.1. Тепловой эффект химических реакций	110
8.2. Энтальпия атомизации. Средняя энергия химических связей	119
8.3. Энергия ионной кристаллической решетки. Цикл Борна — Габеры	124
Глава 9. Энтропия	128
Глава 10. Энергия Гиббса (свободная энергия).....	134
Глава 11. Скорость химических реакций	143
Глава 12. Химическое равновесие	153
Глава 13. Растворы электролитов. Степень диссоциации	164
Глава 14. Произведение растворимости	171
Глава 15. Реакции между ионами	179
Глава 16. Ионное произведение воды. Водородный показатель (pH)	185
Глава 17. Нейтрализация и гидролиз	191
Глава 18. Окислительно-восстановительные реакции в растворах.....	206
18.1. Степень окисления. Окислители и восстановители.....	206
18.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	213
Глава 19. Количественные характеристики окислительно-восстановительных реакций в растворах.....	226
19.1. Восстановительные потенциалы.....	226
19.2. Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций в растворах	240
Глава 20. Окислительно-восстановительные свойства воды	244

Глава 21. Периодический закон и свойства элементов ...	250
21.1. Периодический закон.....	250
21.2. Химия элементов VII группы.....	251
21.3. Химия элементов VI группы.....	254
21.4. Химия элементов V группы.....	257
21.5. Химия элементов IV группы.....	262
21.6. Химия элементов III группы.....	267
21.7. Химия элементов I и II групп.....	269
21.8. Введение в координационную химию.....	272
21.9. Химия элементов первого переходного ряда	274
21.10. Химия тяжелых переходных металлов.....	277
21.11. Химия лантаноидов и актиноидов.....	278
<i>Приложение 1. Электроотрицательности элементов в шкале Олреда — Рохова.....</i>	280
<i>Приложение 2. Энтальпии образования и абсолютные энтропии некоторых веществ</i>	281
<i>Приложение 3. Энтальпии и энтропии одноатомных газов.....</i>	286
<i>Приложение 4. Энергии ионизации и сродство к электрону атомов и ионов.....</i>	287
<i>Приложение 5. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах при 25°C</i>	289
<i>Приложение 6. Произведения растворимости некоторых малорастворимых электролитов при 25°C.....</i>	290
<i>Приложение 7. Стандартные восстановительные потенциалы в кислой среде.....</i>	291
<i>Приложение 8. Стандартные восстановительные потенциалы в щелочной среде</i>	292
<i>Приложение 9. Восстановительные потенциалы в водных растворах при 25°C</i>	293
Ответы к задачам	299
Литература.....	307
Новые издания по дисциплине «Общая и неорганическая химия» и смежным дисциплинам.....	307

Предисловие

Предлагаемый сборник вопросов и задач по общей и неорганической химии составлен в соответствии с действующими стандартами химического образования и, по сути, является расширенным практикумом к базовому учебнику для СПО А. В. Суворова и А. Б. Никольского «Общая и неорганическая химия. В 2 томах» (М. : Издательство Юрайт, 2016).

В основу сборника положены вопросы и задачи, широко используемые преподавателями кафедры общей и неорганической химии Санкт-Петербургского государственного университета при работе со студентами естественных факультетов — химического, биологического, медицинского, геологического, географического. Многие из них оригинальны и по содержанию, и по формулировкам. Один из авторов участвовал в создании и редактировании сборника задач по химии для средней школы, что позволило осуществить разумную преемственность в уровне сложности и разнообразии задач, соответствующих школьным и вузовским программам по химии.

Предлагаемые в сборнике вопросы и задачи — более тысячи — охватывают весь основной материал общей химии: строение атома и химическая связь, атомно-молекулярная теория и стехиометрические расчеты, простейшие расчеты кинетических и термодинамических характеристик реакций, общие свойства растворов, обменные и окислительно-восстановительные реакции в растворах. Большая глава посвящена материалу неорганической химии: применению периодического закона и свойствам важнейших элементов.

Каждая глава сборника начинается с перечня понятий, определения и смысл которых необходимо знать для понимания рассматриваемой темы. Этот материал имеется в любом учебнике по общей химии. Однако, как свидетельствует опыт авторов в проведении семинарских занятий, студентам первого курса, как правило, не хватает умения на основе материала, изложен-

ного в учебнике, увидеть общие принципы и подходы к решению задач. В учебниках эти вопросы специально не рассматриваются, а в задачниках обычно даются только примеры решения задач. Поэтому авторы сочли полезным написать небольшие пояснения к каждой теме, которые служили бы промежуточным звеном между теорией учебника и практикой решения конкретных задач. В этих пояснениях авторы часто советуют: «Обратите внимание...» или «Важно понять...», акцентируя внимание студента на некоторых общих вопросах и принципах важных для освоения подходов к решению химических задач.

На основе теории и сделанных пояснений в каждой главе даются примеры решений типичных задач разной степени сложности, а также краткое резюме, в котором сказано, зачем нужны задачи данной главы и какое место занимают они в общей системе химического образования.

Далее следуют вопросы, как правило, не требующие численных ответов, и собственно задачи. Все справочные данные, необходимые для их решения, собраны в таблицы, которые приведены в приложениях. При таком расположении материала студенты с самого начала учатся пользоваться справочными таблицами.

Численные ответы приведены для всех задач, требующих такие ответы. Сравнивая полученный при решении задачи результат с приведенным ответом, необходимо иметь в виду, что округления, производимые (или не производимые) в процессе решения задачи, будут сказываться на третьей (а иногда и на второй) значащей цифре. Помимо численных результатов, в ответах даются химические формулы, уравнения реакций и т.д.

Авторы ставили своей целью создать учебное пособие, которое может быть использовано при подготовке специалистов любых естественнонаучных профилей, поэтому формулировки задач не связаны с конкретным учебником. Сборник ориентирован в основном на среднего студента, и задач повышенной трудности в нем немного. В то же время для удобства преподавателей, большинство задач дублировано в разных вариантах.

Изучив материал, изложенный в сборнике, обучающийся должен освоить:

трудовые действия

- владения методами составления уравнений химических реакций с указанием условий их протекания;

- методами вычисления количественных характеристик химических реакций;

необходимые умения

- составить алгоритм решения химической задачи;
- предсказать и написать уравнение реакции между заданными веществами в предлагаемых условиях;
- анализировать качественное соответствие результата условиям задачи;

необходимые знания

- определений и смысла понятий, используемых в химии;
- обозначения характеристик, используемых в химии.

Авторы приносят глубокую и искреннюю благодарность своим коллегам — преподавателям за предоставленное право использовать тексты задач, за предложения и замечания, сделанные в процессе обсуждения рукописи. Мы благодарны рецензентам, замечания которых позволили избежать ряда неточностей. Большая работа по улучшению изложения сделана редактором сборника А. М. Комендантовым, которому авторы выражают особую признательность.

Мы с благодарностью примем любые замечания и пожелания читателей.

ПРОЧИТАЙТЕ ВВЕДЕНИЕ!

Многоуважаемые господа студенты!

Мы предлагаем Вам вопросы и задачи, работа над которыми должна способствовать Вашему активному овладению основами химической науки.

Методика обучения чему бы то ни было лежит между двумя крайностями, которые можно обозначить так: «Предоставить кошке полную свободу гулять самой по себе» и «Выдрессировать зайца так, чтобы он зажигал спички».

Две другие крайности выражаются замечательными афоризмами: «Умный учится на ошибках других, а дурак – на своих собственных» и «Чужой опыт никого ничему не учит». Если едущий перед Вами велосипедист не смог форсировать лужу и упал в нее, Вы можете либо повторить его ошибку, либо объехать лужу. Но опыт всех велосипедистов мира не поможет Вам, когда Вы первый раз сядете на велосипед. Научиться ездить на нем можно, только набив свои собственные синяки и шишки! Мы можем объяснить Вам, как надо решать задачи, каких правил придерживаться, каких ошибок избегать (это чужой опыт), но *научиться решать задачи Вы можете только сами.*

Наш сборник адресован прежде всего тем, *кто на самостоятельном выбранном пути хочет приобрести собственный опыт.*

Этим студентам мы хотим дать несколько советов из нашего опыта:

1. Начните работу с задачником с того, что прочитайте оглавление и резюме *ко всем* главам: Вам станут понятны основные взаимосвязи разделов. Очень полезно повторить эту процедуру перед тем, как приступить к главе 8, и еще раз перед главой 13.

2. Глядя на определения, перечисленные в начале главы, не говорите себе «это я знаю», а *произнесите само определение*. Обратите внимание: из пяти определений, которые «это я знаю», три Вы не сможете сразу воспроизвести без ошибки.

3. В пояснениях к темам Вам советуют: «Обратите внимание...» или «Важно понять...». Задержитесь в этом месте и сообразите, действительно ли Вы понимаете то, на что обращено Ваше внимание? Как правило, эти советы касаются общих вопросов и принципов, важных для освоения подходов к решению химических задач.

4. Приступая к ответам на вопросы данной главы, *прочитайте их все* и ответьте (а не скажите себе: «это я знаю») на те, которые Вам понятны. Имейте в виду, что многие вопросы дискуссии

онные и ответы на них неоднозначны. Если Вам не ясен ответ, посмотрите еще раз учебники, пояснение к теме и постарайтесь сообразить, в чем дискуссионность вопроса.

5. Приступая к решению задачи, прежде всего представьте себе физико-химическую модель происходящего. Что и в каких условиях происходит. Если в тексте задачи условия прохождения реакции не указаны, додумайте их из общего контекста. Например, слова «При взаимодействии иодида калия с хлором...» в главах 5 и 8 определенно подразумевают твердый иодид и газообразный хлор, а в главах 15 и 19 – водный раствор иодида калия и хлорную воду. Получив ответ, не ленитесь еще раз перечитать условия задачи и убедиться в том, что ответ качественно согласуется с ее условием.

6. Когда Вы, решая задачу, ведете вычисления на калькуляторе, то помните, что массы навесок, объемы выделяющихся газов, числа молей реагентов обычно определяются не точнее, чем с четырьмя значащими цифрами, остальные шесть, которые выдает на табло калькулятор – только вредны. В соответствии с условиями задачи округляйте не только результат, но и промежуточные данные и не удивляйтесь, если Ваш ответ не точно совпадает с приведенным в «Ответах».

7. Приведенные в сборнике пояснения к темам отнюдь не заменяют учебника. Поэтому, готовясь к занятиям, читайте учебник. Какой? Тот, который используется в Вашем вузе и рекомендован Вашим преподавателем.

Желаем Вам успеха!

Глава 1. СТРОЕНИЕ АТОМА

1.1. АТОМНОЕ ЯДРО

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Атом, атомное ядро
2. Элементарная частица
3. Электрон, протон, нейтрон
4. Заряд ядра
5. Атомный номер
6. Изотоп
7. Нуклид
8. Атомная масса
9. Массовое число
10. Дефект массы

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Носителями свойств химических элементов являются атомы. Взаимодействуя друг с другом, атомы образуют все многообразие окружающих нас веществ. Для понимания того, как осуществляется взаимодействие атомов, необходимо иметь представление об их внутреннем строении.

Экспериментально было установлено, что атом состоит из ядра и электронной оболочки. Основная масса атома сосредоточена в ядре, которое занимает очень малую часть его объема: диаметр ядра порядка 10^{-12} см, он составляет лишь около 10^{-4} диаметра атома. Наглядно это соотношение размеров можно представить себе, если увеличить атом в 10^{11} раз: тогда ядро диаметром 1 мм разместится внутри атома диаметром около 10 метров.

Атомные ядра состоят из положительно заряженных частиц – протонов и незаряженных частиц – нейтронов. Число протонов определяет *заряд ядра* и *атомный номер* атома Z , а сумма чисел протонов и нейтронов – *массовое число* атома – округленную общую массу ядра в атомных единицах. Очевидно, что в электронейтральном атоме число протонов в ядре равно числу электронов в электронной оболочке.

Электроны, протоны и нейтроны имеют следующие массы и заряды:

Система единиц	СИ		Атомная	
	Масса, кг	Заряд, Кл	Масса, а.е.м.*	Заряд, а.е.з.**
Электрон	$9,11 \cdot 10^{-31}$	$-1,60 \cdot 10^{-19}$	0,0005	-1
Протон	$1,67 \cdot 10^{-27}$	$+1,60 \cdot 10^{-19}$	1,0073	+1
Нейтрон	$1,67 \cdot 10^{-27}$	0	1,0087	0

* а.е.м. – это атомная единица массы, равная $1/12$ массы атома углерода-12 или $1,6605 \cdot 10^{-27}$ кг.

** а.е.з. – это атомная единица заряда, равная заряду протона или заряду электрона, взятому с обратным знаком, т. е. $1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Ядро атома водорода содержит один протон, гелия – два, лития – три и т. д. Атомный номер лежит в основе систематизации химических элементов и определяет положение элемента в периодической системе.

При определенном атомном номере, т. е. при определенном числе протонов, в ядре могут находиться разные числа нейтронов, поэтому могут существовать различающиеся массовыми числами разновидности атомов одного и того же элемента – изотопы.

Например, природный водород представляет собой смесь изотопов с массовыми числами 1 и 2 (они обозначаются ${}^1\text{H}$ и ${}^2\text{D}$). Ядро первого из них – протия – содержит один протон и ни одного нейтрона, ядро второго – дейтерия – один протон и один нейтрон. Природный уран – это смесь изотопов ${}^{238}_{92}\text{U}$ (99,276 %), ${}^{235}_{92}\text{U}$ (0,718 %) и ${}^{234}_{92}\text{U}$ (0,0056 %), ядра которых содержат по 92 протона и 146, 143 и 142 нейтрона соответственно.

Обратите внимание на то, что для легких элементов числа протонов и нейтронов в ядрах часто одинаковы, но начиная примерно с ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, число нейтронов в ядрах увеличивается быстрее, чем число протонов. *За исключением двух ядер – ${}^1\text{H}$ и ${}^3\text{He}$, нет ни одного случая, когда число нейтронов было бы меньше числа протонов.*

В современной литературе распространен термин “нуклид” – совокупность атомов с определенными зарядом ядра и массовым числом (суммой чисел протонов и нейтронов в ядре). Нуклиды обозначают названием элемента, к которому через дефис присоединяют значение массового числа (например, бор-11 или уран-238), или символом элемента, рядом с которым слева сверху указано массовое число (${}^{11}\text{B}$, ${}^{238}\text{U}$).

В периодической таблице элементы расположены в порядке увеличения заряда ядра, а в отдельных клеточках таблицы принято приводить средневзвешенные (с учетом распространенности в природе различных изотопов) атомные массы, поэтому часто они сильно отличаются от целочисленных.

Кроме того, образование атомных ядер из протонов и нейтронов сопровождается выделением огромной энергии. Поскольку масса и энергия частиц взаимосвязаны ($E = mc^2$), масса ядра всегда меньше суммы масс исходных частиц. Это явление называют «дефект массы», и из-за него атомные массы отдельных изотопов также нецелочисленны, например для трех изотопов магния: 23,9850; 24,9858 и 25,9826, но обычно при расчетах их округляют до целых чисел: 24, 25, 26.

Атомный номер

12

Mg

Символ элемента

Атомная масса

24,305

Магний

Название элемента

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Сколько нейтронов содержится в ядре атома золота с массовым числом 197?

Решение. Золото (Au) имеет атомный номер 79 и, следовательно, в ядре атома золота 79 протонов. Количество нейтронов в ядре равно массовому числу минус количество протонов: $197 - 79 = 118$.

Ответ. В ядре атома $^{197}_{79}\text{Au}$ 118 нейтронов.

Пример 2. Природный хлор имеет атомную массу 35,453 и состоит из изотопов ^{35}Cl с массой 34,969 и ^{37}Cl с массой 36,966. Найдите относительное содержание этих изотопов в природном хлоре.

Решение. Обозначим долю изотопа ^{35}Cl через x . Тогда доля изотопа ^{37}Cl составит $1 - x$. Составим уравнение, связывающее массы и доли изотопов и среднюю атомную массу природного хлора:

$$34,969x + 36,966(1 - x) = 35,453$$

Отсюда $(34,969 - 36,966)x = 35,453 - 36,966$; $1,997x = 1,513$

$$x = 0,7576; 1 - x = 0,2424$$

Округлим массы изотопов. Тогда $35x + 37(1 - x) = 35,453$; $2x = 1,547$

$$x = 0,7735; 1 - x = 0,2265$$

Как видно, результаты расходятся не так уж сильно.

Ответ. Природный хлор содержит 75,8 % изотопа ^{35}Cl и 24,2 % ^{37}Cl .

РЕЗЮМЕ

Химические свойства элементов определяются, конечно, строением электронной оболочки их атомов. Ядерные силы, строение и превращения атомных ядер – предмет физики, а не химии. Однако именно заряд ядра определяет положение элемента в периодической системе и число электронов в электронной оболочке. Представление о том, каким образом изотопный состав определяет атомную массу, исключительно полезно для того, чтобы Вам было понятно, почему Д. И. Менделеев, положив в основу периодического закона атомную массу, а не атомный номер, смог правильно расположить элементы в периодической системе.

ВОПРОСЫ

1. Чем отличаются друг от друга изотопы одного и того же элемента?
2. Приведите примеры природных изотопов, в каждом из которых содержится одинаковое число протонов и нейтронов.
3. Могут ли ядра, имеющие одинаковые массы, отвечать разным элементам?
4. Почему атомные массы элементов нецелочисленны?
5. Атом дейтерия содержит один протон, один нейтрон и один электрон. Сумма масс этих частиц 2,0165 а.е.м. больше, чем атомная масса дейтерия, равная 2,0147 а.е.м. Почему?
6. Какие связи более прочны – внутриядерные или связи между электронами и ядрами?
7. Укажите примеры, когда в периодической системе последующий элемент имеет меньшую атомную массу, чем предыдущий. Чем объясняется такое расположение элементов?

ЗАДАЧИ

- 1-1. Если бы атомное ядро имело диаметр 10 см, то какого порядка был бы размер атома?
- 1-2. Масса Земли $5,976 \cdot 10^{24}$ кг. Если бы Земля имела плотность атомного ядра ($\approx 10^{14}$ г/см³), то каким примерно был бы ее диаметр?
- 1-3. Средний диаметр Земли 3185,5 км. Если бы Земля имела плотность атомного ядра ($\approx 10^{14}$ г/см³), то какова примерно была бы ее масса?
- 1-4. Каково массовое число атома железа с 30 нейтронами?
- 1-5. Сколько протонов и нейтронов в ядрах изотопов хрома с массовыми числами 50, 52, 53, 54?
- 1-6. Сколько протонов, нейтронов и электронов в атоме ${}^{19}_{40}\text{K}$?
- 1-7. Имеются три ядра, содержащие следующие количества протонов и нейтронов: а) 11 протонов и 13 нейтронов; б) 12 протонов и 12 нейтронов; в) 12 протонов и 13 нейтронов. Какие из них являются изотопами? Какого элемента? Какие ядра имеют практически одинаковые массы?
- 1-8. Природный литий имеет атомную массу 6,941 и состоит из изотопов ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$. Найдите относительное содержание этих изотопов, считая их атомные массы целочисленными.

1-9. Природный бор имеет атомную массу 10,811 и состоит из изотопов ^{10}B и ^{11}B . Найдите относительное содержание этих изотопов, считая их атомные массы целочисленными.

1-10. Природный кремний имеет три изотопа, содержащиеся в ядрах 14, 15 и 16 нейтронов. Относительное содержание их соответственно 92,2; 3,7 и 3,9 %. Вычислите среднюю атомную массу кремния.

1-11. Природный литий состоит из изотопов ^6Li и ^7Li , а хлор – из изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl . Сколько изотопных разновидностей LiCl существует в природе?

1-12. Природный алюминий моноизотопен, а хлор состоит из изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl . Сколько изотопных разновидностей AlCl_3 существует в природе?

1-13. Первая атомная бомба, изготовленная в Лос-Аламосе (США), содержала в качестве ядерной взрывчатки ^{235}U . Этот изотоп был отделен от основного изотопа ^{238}U за счет разной скорости диффузии газообразного гексафторида урана с разной массой. Разделение изотопов урана оказалось возможным только потому, что фтор моноизотопен. Учитывая, что скорость диффузии газа обратно пропорциональна квадратному корню из его молекулярной массы, определите соотношение скоростей диффузии $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$.

1.2. РАДИОАКТИВНОСТЬ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Радиоактивность
2. Альфа-распад
3. Бета-распад
4. Позитронный распад
5. К-захват
6. Естественное радиоактивное семейство
7. Период полураспада
8. Спонтанное деление ядер
9. Искусственное деление ядер
10. Ядерная реакция

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Ядра тяжелых атомов, следующих в периодической таблице за висмутом (атомный номер 83), подвергаются самопроизвольному распаду, который сопровождается характерным излучением. Это явление, по предложению Марии Склодовской-Кюри, было названо *радиоактивностью*, а сопровождающее его излучение – *радиоактивным излучением*. Превращения ядер сопровождаются не

только большим выделением энергии, но и характерным излучением. Исследование действия магнитного поля на радиоактивное излучение показало, что оно состоит из трех компонент:

α – альфа-лучи – это пучки ядер гелия ${}^4_2\text{He}$,

β – бета-лучи – пучки электронов (${}^0_{-1}\beta$ или β^-),

γ – гамма-лучи – электромагнитные волны, подобные рентгеновским лучам.

Поскольку атомные ядра состоят из протонов и нейтронов, может показаться непонятным, каким образом ядра (именно ядра, а не электронные оболочки) испускают бета-лучи. Их происхождение связано с внутриядерным превращением нейтрона в электрон и протон:



Обратите внимание: при написании ядерных превращений обычно указывают не только заряды и массовые числа ядер, но и соответствующие характеристики элементарных частиц, участвующих в превращениях.

Позднее кроме этих типов радиоактивного распада были обнаружены еще два типа радиоактивности. Во-первых, это испускание ядром *позитрона* – частицы с зарядом $+1$ и такой же массой, как у электрона: ${}^0_{+1}\beta$ или β^+ . Во-вторых – захват ядром электрона из электронной оболочки атома (как правило, из ближайшей к ядру так называемой *K*-оболочки) – *K*-захват.

Последствия всех типов радиоактивного распада можно представить в виде следующей таблицы:

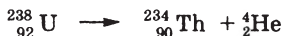
Тип распада	Изменение числа протонов (заряда ядра)	Изменение числа нейтронов	Изменение массы
Альфа	-2	-2	-4
Бета	+1	-1	0
Гамма	0	0	0
Позитронный	-1	+1	0
<i>K</i> -Захват	-1	+1	0

При составлении уравнения ядерной реакции следует помнить, что в обеих частях уравнения должны быть равны и суммы массовых чисел (верхний индекс), и суммы зарядов (нижний индекс).

Важно понимать, что:

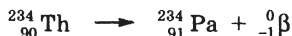
При альфа-распаде масса ядра уменьшается на четыре единицы, а заряд – на две.

Например, основной природный изотоп урана $^{238}_{92}\text{U}$ превращается таким образом в торий $^{234}_{90}\text{Th}$:



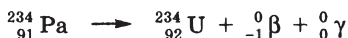
При бета-распаде масса ядра практически не меняется, а заряд увеличивается на единицу.

Например, образовавшийся $^{234}_{90}\text{Th}$, в свою очередь, испуская бета-частицу, переходит в протактиний $^{234}_{91}\text{Pa}$:



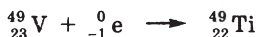
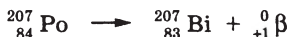
При гамма-излучении ни масса, ни заряд ядра не меняются. Обычно гамма-лучи уносят из образовавшегося возбужденного ядра избыточную энергию.

Например, образовавшийся протактиний $^{234}_{91}\text{Pa}$, превращаясь в уран $^{234}_{92}\text{U}$, претерпевает бета-распад, который сопровождается излучением γ -кванта:



При позитронном распаде и К-захвате масса ядра практически не меняется, а заряд уменьшается на единицу.

Например:



Скорость распада радиоактивного изотопа принято характеризовать периодом полураспада.

Период полураспада $t_{1/2}$ – это время, за которое исходное количество атомов радиоактивного изотопа уменьшается вдвое.

Период полураспада – очень полезная характеристика, позволяющая проследить за динамикой распада радиоактивных изотопов. Очевидно, что при исходном количестве радиоактивных атомов N_0 остающиеся через время t количество атомов N будет выражаться формулой

$$N = N_0 (1/2)^n$$

где n – число прошедших периодов полураспада. Так, через время, равное пяти периодам полураспада, останется $1/32$ (3,1 %) от исходного количества, а через $10t_{1/2}$ – $1/1024$ (0,1 %). Строго говоря, любое радиоактивное вещество *полностью* распадется лишь через бесконечно долгий срок.

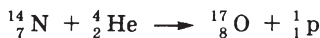
Под действием нейтронов ядра некоторых тяжелых элементов способны распадаться на несколько более легких ядер. Например, при делении урана образуются “осколочные” ядра бария, лантана, церия и криптона. Это явление получило название *искусственного деления ядер*. Например:



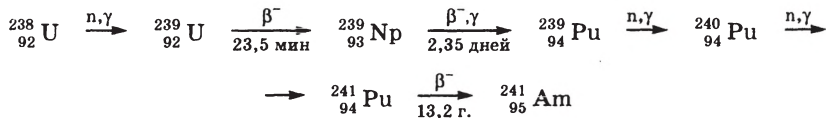
Деление ядер урана происходит также и самопроизвольно, это так называемое *спонтанное деление*.

Приведенные выше примеры *K*-захвата и деления ядер – это примеры ядерных реакций. Среди огромного количества таких реакций, изученных к настоящему времени, особый интерес представляют реакции, связанные не с уменьшением, а с увеличением заряда и массы ядер. С помощью таких реакций получены не только новые (как правило, радиоактивные) изотопы всех известных элементов, но и изотопы трансурановых элементов, вообще не существующих на Земле. Синтез новых искусственных элементов проводят, “бомбардируя” выбранные исходные ядра (фактически атомы) высокоэнергичными элементарными частицами или ядрами других элементов.

Примерами реакций получения легких изотопов могут служить:

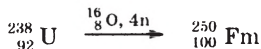


При краткой записи ядерных реакций указывают исходный изотоп, а за ним в скобках сначала частицу, которой его бомбардируют, а потом, через запятую, испускаемую частицу: ${}_{5}^{10}\text{B}(\text{d}, \text{n})$, ${}_{6}^{11}\text{C}$, ${}_{17}^{35}\text{Cl}(\text{n}, \text{p})$, ${}_{16}^{35}\text{S}$, ${}_{33}^{75}\text{As}(\text{n}, \gamma)$, ${}_{33}^{76}\text{As}$, ${}_{7}^{14}\text{N}(\alpha, \text{p})$, ${}_{8}^{17}\text{O}$. Возможна и еще одна форма записи. Например, результаты бомбардировки нейтронами ${}_{92}^{238}\text{U}$, а затем плутония могут быть записаны как следующие превращения:



Здесь над стрелкой указан вид ядерных превращений (n, γ – захват нейтрона, сопровождаемый испусканием γ -кванта; β^- – β -распад), а под стрелкой – период полураспада изотопа.

Более тяжелые трансамерициевые элементы получают, бомбардируя ядра плутония, америция, кюрия, урана и т. п. ядрами ${}^4_2\text{He}$ (α -частицы), ${}^{11}_5\text{B}$, ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{14}_7\text{N}$, ${}^{19}_8\text{O}$ и даже ${}^{22}_{10}\text{Ne}$. Так, сотый элемент – фермий – может быть получен по реакции



В 1994 г. было получено по *три атома* элементов № 110 и № 111 по реакциям:



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 3. Напишите схему альфа-распада изотопа актиния ${}^{222}_{89}\text{Ac}$.

Решение. При α -распаде атомный номер уменьшится на 2, следовательно, мы получим изотоп элемента № 87 – франция. Массовое число уменьшится на 4, следовательно, это изотоп ${}^{218}_{87}\text{Fr}$.

Ответ. ${}^{222}_{89}\text{Ac} \longrightarrow {}^{218}_{87}\text{Fr} + {}^4_2\text{He}$.

Пример 4. Что должно получиться при успешном протекании реакции ${}^{197}_{77}\text{Ir} (\alpha, 2n) X$? Запишите полное уравнение этой ядерной реакции.

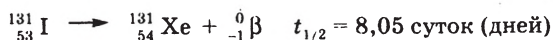
Решение. При присоединении ядром ${}^{193}_{77}\text{Ir}$ α -частицы заряд нового ядра возрастет на две единицы, а масса – на четыре. Получится изотоп элемента № 79 – золота с массовым числом 197. Испустив два нейтрона, он даст продукт ядерной реакции – изотоп ${}^{195}_{79}\text{Au}$:



(Отметим в скобках, что это крайне невыгодный способ добычи золота.)

Ответ. Продукт ядерной реакции изотоп ${}^{195}_{79}\text{Au}$.

Пример 5. Часто возникает вопрос: когда можно считать, что радиоактивное вещество “распалось полностью”? Например, за какое время радиоактивный иод, порожденный взрывом в Чернобыле, превратится в стабильный ксенон по реакции:



Это не совсем корректная постановка задачи, ибо не задана конечная степень распада, поэтому лучше формулировать задачу так: за какое время $^{131}_{53}\text{I}$ распадется на 99,9999 %.

Решение. Доля нераспавшегося нуклида, заданная в задаче, составляет 0,0001 %, или $1 \cdot 10^{-6}$ от исходного количества. Используем формулу $N = N_0(1/2)^n$, где N_0 – исходное количество радиоактивных атомов, а N – количество атомов, оставшееся по прошествии n периодов полураспада. В нашем случае $N/N_0 = 1 \cdot 10^{-6} = 1/2^n$. Отсюда находим n – число периодов полураспада:

$$-n \lg 2 = -6; \quad n = 6/0,3 = 20$$

Период полураспада известен, и находим время, соответствующее 20 периодам полураспада:

$$20 \cdot t_{1/2} = 20 \cdot 8,05 \text{ дней} = 161 \text{ день}$$

Ответ. $^{131}_{53}\text{I}$ распадется на 99,9999 % через 161 день, или $\approx 5,5$ месяца.

РЕЗЮМЕ

Изучением ядерных реакций занимается *ядерная химия*. Конечно, не имеет смысла углубляться в ее “дебри”. Однако предлагаемые в этом разделе задачи полезны потому, что они знакомят Вас с тем разнообразием атомов, которое вовсе не исчерпывается числом известных элементов. Кроме того, представления о радиоактивности, о разнообразии ядерных превращений расширяют Ваш кругозор в отношении методов исследования вещества, поскольку многие радиоактивные изотопы широко применяются в науке и промышленности.

ВОПРОСЫ

8. Что такое радиоактивность?
9. Почему возникает радиоактивный распад?
10. Что такое альфа- и бета-частицы? Каковы их заряды и массы?
11. Что такое гамма-лучи?
12. При β -распаде радиоактивный элемент испускает электроны. Откуда они берутся: из ядра или из электронной валентной оболочки атома?
13. Как меняются атомный номер и массовое число ядра при α -распаде? β^- -распаде? β^+ -распаде? γ -излучении?
14. Почему говорят об альфа- и бета-частицах, об альфа- и бета-распаде, но о гамма-лучах и гамма-излучении?
15. Что такое ядерная реакция?
16. В уравнениях ядерных реакций всегда указывают округленные значения массовых чисел, суммы которых в обеих частях уравнения равны между собой. Если же использовать точные значения масс изотопов, то равенства масс не будет. Почему?

ЗАДАЧИ

1-14. Напишите схему альфа-распада ${}_{90}^{234}\text{Th}$.

1-15. В природной смеси изотопов калия содержится 0,0118 % радиоактивного ${}_{19}^{40}\text{K}$, подвергающегося бета-распаду. Изотоп какого элемента при этом образуется?

1-16. Радон-221 может претерпевать либо α -, либо β -распад. Какие нуклиды образуются в одном и в другом случае?

1-17. Полоний-203 способен к электронному K -захвату. Что при этом образуется?

1-18. На примерах синтеза ядер 110-го и 111-го элементов видно, что слияние ядер сопровождается выделением нейтрона. Мы хотим получить эйнштейний-248, облучая уран ядрами азота-14. Напишите полностью предполагаемую ядерную реакцию, при которой выделяется один нейтрон.

1-19. Можно ли предложить гипотетическую ядерную реакцию для получения золота из олова?

1-20. Можно ли предложить ядерную реакцию для получения золота из ртути?

1-21. Завершите уравнения следующих ядерных превращений, указав символ элемента, массовое число и атомный номер продукта, обозначенного вопросительным знаком:



1-22. Найдите, какая часть от некоторого неизвестного исходного количества радиоактивного иода-31 ($t_{1/2} = 8,05$ дней) останется через день, через неделю, через месяц, через год?

1-23. Наиболее долгоживущий β^- -радиоактивный изотоп франция ${}_{87}^{223}\text{Fr}$ имеет период полураспада 22 мин. Образец металлического франция ${}_{87}^{223}\text{Fr}$ массой 0,0010 г уравновешен на весах, погрешность взвешивания которых составляет 0,0001 г. Какую массу зафиксируют весы через два часа после начала опыта?

1-24. Радиоактивный стронций-90 образуется при взрыве атомных бомб. Этот долгоживущий нуклид представляет особую опасность для людей и животных из-за его способности концентрироваться в костях. Стронций-90 распадается, испуская β^- -частицы. Напишите полное уравнение его распада.

1-25. Допустим, образец стронция-90 ($t_{1/2} = 28$ лет) испускает 8000 β^- -частиц в минуту. Через какое время его активность снизится настолько, что скорость распада составит 100 распадов в минуту?

1-26. В начальный момент эксперимента образец актиния-225 испускал $6,0 \cdot 10^4$ α -частиц в секунду. Через 20,0 дней его активность снизилась до $1,5 \cdot 10^4$ распадов в секунду. Найдите период полураспада актиния-225.

1-27. Изотоп радон-222 испускает последовательно две α -частицы и две β -частицы. Какой нуклид получается в результате? Напишите уравнения распада.

1.3. СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ОБОЛОЧКИ АТОМА

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Квант энергии
2. Волновая функция
3. Атомная орбиталь
4. Квантовые числа
5. Основное и возбужденное состояние атома
6. Потенциал ионизации атома
7. Электронный слой
8. Электронная оболочка
9. Электронная подоболочка
10. Эффективный заряд ядра
11. Электронная конфигурация атома
12. Суммарный спин

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Современная квантово-механическая модель атома рассматривает электрон в атоме как своего рода стоячую волну, состояние которой описывается с помощью *волновой функции*. Волновая функция Ψ является решением *волнового уравнения Шредингера* и представляет собой зависимость амплитуды стационарной волны, соответствующей электрону, от трех его пространственных координат. Квадрат волновой функции определяет вероятность пребывания электрона в некоторой пространственной области. В квантово-механической модели атома удобно рассматривать электрон как размытое в пространстве облако отрицательного заряда. Плотность электронного облака в любой точке пропорциональна Ψ^2 .

Точное решение волнового уравнения может быть получено только для атома или иона, имеющего единственный электрон. Решения волнового уравнения – пространственные волновые функции электрона – носят название *атомных орбиталей (АО)*. Этим решениям соответствуют различные точно определенные (дискретные) значения энергии атома.

Важно понимать, что АО с определенными энергиями *как решения уравнения* можно рассматривать независимо от того, *заселены* ли они электронами или *вакантны*.

Электрон в атоме может находиться на любой из множества АО, и каждому такому случаю отвечают состояния, различные по энергии. Наиболее устойчивому *основному состоянию* атома соответствует минимальная энергия. В этом случае электрон находится на самом низком энергетическом уровне и наиболее прочно связан с ядром. Более высоким энергетическим уровням отвечают *возбужденные состояния* атома. У каждого атома может быть только одно основное состояние и множество возбужденных, и всем им отвечают различные АО.

При строгих расчетах в квантовой механике и квантовой химии решения волнового уравнения берутся в явном виде, но при качественном описании атомной орбитали можно использовать в качестве ее характеристики не сами решения, а постоянные числа, входящие в конкретное решение – *квантовые числа*.

Полное описание атомной орбитали включает три квантовых числа:

Главное квантовое число n

Орбитальное квантовое число l

Магнитное квантовое число m

Значение главного квантового числа n определяет размер орбитали и энергию электрона на ней: чем меньше n , тем больше отрицательное значение энергии электрона, тем прочнее он связан с ядром и тем ближе, в среднем, он находится к ядру. Главное квантовое число может принимать целочисленные положительные значения 1, 2, 3 и т. д. Совокупность АО с одинаковым n составляет электронный слой.

Второе квантовое число l называется орбитальным, оно определяет возможные квантованные величины орбитального момента количества движения электрона, находящегося на соответствующей АО. Число l может принимать целочисленные значения от 0 до $n - 1$, т. е. всего n значений. По традиции, сложившейся при описании атомных спектров, величину l обычно обозначают буквами: s, p, d, f и далее по английскому алфавиту, вместо 0, 1, 2, 3 и т. д. При описании электрона в виде облака число l определяет его форму. Так, s -электроны ($l = 0$) имеют шарообразные, сферически симметричные облака; p -электроны ($l = 1$) имеют гантелеобразные облака, d - ($l = 2$) и f -электроны ($l = 3$) образуют облака более сложной формы.

Набор АО с одинаковыми первым и вторым квантовыми числами принято называть *электронной подоболочкой*, например $2s$ -, $2p$ - или $3d$ -подоболочка.

Обратите внимание, в русском научном языке используются три термина: *электронная оболочка* – все заселенные АО (все электроны в атоме), *электронный слой* – все АО с одинаковым n

и электронная подоболочка – все АО с одинаковым n и одинаковым l . При этом очень часто слова электронная(ый) опускаются.

Третье квантовое число m – магнитное – определяет направление орбитального момента электрона, а с позиции модели электронного облака – его ориентацию в пространстве. Магнитное квантовое число может принимать целочисленные значения от $-l$ до $+l$, т. е. всего $2l + 1$ значений. Число значений m показывает, сколько может быть взаимных ориентаций электронных облаков, форма которых характеризуется значением l . В отсутствие внешнего поля все разрешенные ориентации электронного облака равновероятны.

Обратите внимание на то, что m связано с l , но не связано непосредственно с n .

Поскольку s -облако сферически симметрично, вопрос о его ориентации не имеет смысла, и, соответственно, s -АО с заданным значением n может быть только одна ($2l + 1 = 0 + 1 = 1$). В случае p -электронов возможны три значения магнитного квантового числа $-1, 0, +1$ и соответственно разрешены три ориентации p -облака. Они взаимно перпендикулярны. Различные значения магнитного квантового числа p -электронов принято условно обозначать индексами x, y, z в соответствии с ориентацией гантелеобразных облаков относительно декартовых координат. У d -электронов возможны пять значений m , у f -электронов – семь и т. д.

Для полного описания состояния электрона в атоме кроме трех квантовых чисел, определяющих энергию электрона и распределение электронной плотности в пространстве, необходимо указать собственный момент количества движения электрона – спин. Спин электрона характеризуется спиновым квантовым числом m_s , которое может иметь два значения $+1/2$ и $-1/2$, т. е. спин может иметь два противоположных направления.

Таким образом, для полной характеристики состояния электрона в атоме необходимы четыре квантовых числа. Ниже приведена их краткая характеристика.

Квантовое число Символ Смысл: число определяет	Главное n Энергию и размер АО	Орбитальное l Форму АО	Магнитное m Ориента- цию АО	Спиновое m_s Собственный момент элек- трона
Возможные значения	1, 2, 3, ...	0, 1, ..., ($n - 1$)	$-l, ..., 0, ..., +l$	$+1/2, -1/2$
Число возможных значений при заданном n	–	n	$2l + 1$	2

В одноэлектронном атоме или в одноэлектронном ионе с зарядом ядра Z энергию электрона E_n однозначно определяет главное квантовое число:

$$E_n = -RZ^2/n^2$$

Здесь R – постоянный множитель (постоянная Ридберга), равный 1312 кДж, если энергия отнесена к 1 моль атомов; Z – заряд, измеряемый в атомных единицах заряда.

Например, в основном состоянии атома водорода его электрон имеет n равное 1, при этом $E_1 = -1312$ кДж. Такое количество энергии выделится (поэтому знак “–”) при образовании *одного моля* атомов водорода из протонов и электронов, находящихся на бесконечном удалении друг от друга. Возбужденным состояниям атома водорода соответствуют значения n больше единицы, и первое (нижнее по энергии) возбужденное состояние атома водорода с $n = 2$ находится на уровне $E_2 = -1312/4 = -328$ кДж. Энергия возбуждения равна $E_2 - E_1 = -328 - (-1312) = 984$ кДж.

Все вышесказанное относится только к атому водорода и одноэлектронным ионам типа He^+ , Li^{2+} и т. д. В общем случае *многоэлектронных атомов* к взаимодействию электрон – ядро прибавляется взаимодействие электронов друг с другом, что делает точные решения волнового уравнения невозможными, однако вполне возможны его приближенные решения. При этом учет взаимного отталкивания электронов сводится к тому, что истинный заряд ядра заменяется эффективным зарядом, действующим на выбранный электрон, находящийся на заданной атомной орбитали.

Эффективный заряд Z^ – это усредненный положительный заряд ядра и остальных электронов, который “чувствует” электрон в многоэлектронном атоме на заданной АО.*

Понятие эффективного заряда потребовалось для интерпретации энергетического состояния электронов – чем больше эффективный заряд Z^* , действующий на данный электрон, тем прочнее он связан с ядром, т. е. тем ниже энергетический уровень, на котором он находится. Обычный заряд ядра Z , равный атомному номеру, конечно же, сохраняет свой прежний смысл, т. е. определяет общее количество протонов в ядре атома и количество электронов в его электронной оболочке.

Поскольку Z^* , действующий на конкретный электрон, зависит не только от заряда ядра, но и от усредненного эффективного заряда всех остальных электронов в атоме, энергия каждого электрона в многоэлектронном атоме зависит не только от размера, но и от формы АО, на которой он находится, т. е. не только от n , но и от l .

В многоэлектронном атоме, как и в одноэлектронном, энергия электронов растет с увеличением n , например:

$$E(1s) < E(2s) < E(3s)$$

$$E(2p) < E(3p) < E(4p)$$

Если n постоянно, то энергия электронов растет с увеличением l , например:

$$E(2s) < E(2p)$$

$$E(3s) < E(3p) < E(3d)$$

В квантово-механической модели распределение электронов по АО рассматривается как результат заполнения (заселения) атомных орбиталей электронами. В основе лежат два фундаментальных принципа и одно правило:

1. *Принцип минимума внутренней энергии*, согласно которому любая система стремится к минимуму внутренней энергии.

2. *Принцип Паули*, согласно которому в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.

3. При соблюдении этих принципов действует *правило Хунда*: минимальной энергии атома отвечает максимальный суммарный спин.

В соответствии с принципом минимума внутренней энергии в любом атоме, находящемся в основном состоянии, электроны заполняют АО в порядке возрастания энергии последних, начиная с самых нижних.

Этот порядок описывается эмпирическими правилами Клечковского:

1) АО заполняются в порядке увеличения суммы $n + l$.

2) При одинаковых значениях суммы $n + l$ АО заполняются в порядке увеличения n .

Например, электрон на АО $2s$ ($n + l = 2 + 0 = 2$) имеет меньшую энергию (сильнее связан с ядром), чем на АО $2p$ ($n + l = 2 + 1 = 3$), а электрон на АО $3s$ ($n + l = 3 + 0 = 3$) имеет более высокую энергию (слабее связан с ядром), чем на АО $2p$.

Обратите внимание на то, что АО ns ($n + 0 = n$) всегда имеет меньшую энергию, чем АО $(n - 1)d$ ($(n - 1) + 2 = n + 1$).

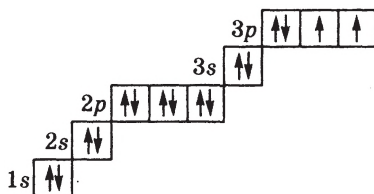
Распределение электронов по АО обычно представляют в двух формах: либо в форме схемы с изображением каждой АО в виде клеточки, а электрона – в виде стрелки, направление которой отражает значение спинового числа, либо в форме записи распределения электронов по АО, которая включает обозначения занятых подоболочек (т. е. указание первого и второго квантовых чисел) и количества электронов на них. Распределение электронов по подоболочкам называют *электронной конфигурацией атома*.

Например, в атоме гелия, находящемся в основном состоянии, оба электрона занимают низшую по энергии $1s$ -АО, но в соответствии с принципом Паули имеют разные значения спина, причем суммарный спин атома равен нулю. Схематически это изображают в форме ячейки (АО) с двумя стрелками, направленными в разные стороны (два электрона с противоположными спинами):



Электронную конфигурацию атома гелия записывают как $1s^2$.

Более сложный пример – сера ${}_{16}\text{S}$. В атоме 16 электронов, распределение которых по АО можно изобразить следующим образом:



Электронную конфигурацию записывают начиная с $1s$ -АО в следующей последовательности: $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, и последние четыре электрона помещают на $3p$ -АО – $3p^4$. Окончательно получаем $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

Процедура упрощается, если учесть, что в атомах благородных газов, заканчивающих каждый период, полностью заполнены все ns -, np - и $(n-1)d$ -АО от $n=1$ до n , равного номеру периода. Тогда запись электронной конфигурации атома серы можно разбить на два этапа:

1. Предшествующий сере инертный газ – неон во втором периоде. Его конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6$ ($2d$ -АО не существуют).

2. Сера – шестой по счету элемент третьего периода, значит, в атоме серы на АО с $n=3$ шесть электронов. Их заполнение начинается с $3s$ -АО, на которой помещается два электрона – $3s^2$. Следующая по энергии – $3p$ -АО может вместить шесть электронов, но их осталось только четыре.

Окончательно получаем: $\text{S} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

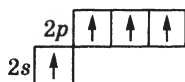
Обозначение электронной конфигурации атома не дает информации о значениях магнитного квантового числа m для отдельных АО, поэтому число спаренных и неспаренных электронов в состоянии $3p^4$ остается нерасшифрованным. В общем случае при определении распределения электронов по АО в основном состоянии атома удобно пользоваться правилом Хунда, в соответ-

ствии с которым из двух возможных вариантов распределения: $3p_x^2 3p_y^0 3p_z^0$ или $3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1$ основному состоянию атома серы будет отвечать второй вариант, поскольку в первом – *две пары* электронов, суммарный спин которых равен нулю, а во втором – *одна пара и два неспаренных* электрона, которые имеют одинаковые (параллельные) спины, и тогда суммарный спин равен $1/2 + 1/2 = 1$.

При обсуждении химических проблем оказывается очень полезным разделение электронов на внешние, или *валентные*, принимающие наиболее активное участие в образовании химических связей, – *валентная оболочка*, и внутренние, или *остовные*. К валентным обычно относят ns -, np - и $(n - 1)d$ -электроны, а к остовным – все электроны, содержащиеся в атоме инертного газа, предшествующего данному элементу в периодической таблице. Это позволяет применять сокращенную форму записи электронной конфигурации. Например, для S – $[\text{Ne}]3s^2 3p^4$. Часто электроны остова вообще опускают, и тогда ограничиваются записью S – $3s^2 3p^4$, а, скажем, для атома цезия Cs – $6s^1$.

Атомы, находящиеся в основном состоянии, могут поглотить квант энергии и перейти в возбужденное состояние с определенной дискретной энергией, превышающей энергию основного состояния точно на величину энергии поглощенного кванта. Возвращение в основное состояние сопровождается излучением такой же энергии.

Например, для атома углерода, основное состояние которого $1s^2 2s^2 2p^2$, возбужденному состоянию соответствует электронная конфигурация $1s^2 2s^1 2p^3$ с четырьмя неспаренными электронами:



Возбуждение атома может привести не только к перераспределению электронов по атомным орбиталиям, но и к полной потере одного или нескольких электронов.

Энергия электрона в атоме, взятая с противоположным знаком, равна энергии отрыва этого электрона. Она называется *потенциалом ионизации* и является важной экспериментальной характеристикой атома. Потенциал ионизации обозначают обычно буквой I и измеряют в электрон-вольтах (эВ). 1 эВ – это энергия, которую приобретает один электрон, ускоренный в электростатическом поле с разностью потенциалов 1 В. 1 эВ соответствует 96,48 кДж/моль.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

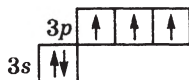
Пример 6. Чему равен второй потенциал ионизации атома He?

Решение. Второй потенциал ионизации атома He (I_2) отвечает отрыву второго электрона от атома гелия. При отрыве первого электрона образуется однозарядный одноэлектронный ион He⁺ (электронная конфигурация $1s^1$). Энергия единственного электрона может быть рассчитана по формуле $E_n = -RZ^2/n^2$. Здесь $n = 1$, $Z = 2$, $R = 1312 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, следовательно, $E_2 = -1312 \cdot 4 = -5248 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Потенциал ионизации равен этой энергии с обратным знаком, т. е. $5248 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ или $5248/96,48 = 54,36 \text{ эВ}$.

О т в е т . Второй потенциал ионизации атома He равен 54,36 эВ.

Пример 7. Напишите полную электронную конфигурацию атома фосфора в основном состоянии и нарисуйте орбитальную диаграмму (схему с клеточками и стрелками) его валентной подоболочки.

Решение. В периодической системе находим, что фосфор расположен в третьем периоде и Va (15-й) группе. Предшествующий инертный газ – неон, у которого полностью заполнены $2s$ - и $2p$ -орбитали. Отсюда конфигурация остовных электронов $1s^2 2s^2 2p^6$. В третьем периоде идет заполнение сначала $3s$ -, потом $3p$ -АО. У фосфора – пятого по счету элемента в периоде – пять электронов сверх заполненного слоя с $n = 2$: два электрона следует поместить на $3s$ -АО, они должны быть спарены, а три электрона на $3p$ -АО: $3s^2 3p^3$. Полная электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. По правилу Хунда все $3p$ -электроны должны быть неспарены:



О т в е т . Электронная конфигурация атома фосфора в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ или $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$.

Пример 8. Напишите полную электронную конфигурацию атома $^{190}_{76}\text{Э}$ в основном состоянии.

Решение. Вы уже должны понимать, что изотоп $^{190}_{76}\text{Э}$ соответствует элементу № 76 в периодической системе, в его ядре 76 протонов и в атоме 76 электронов. Массовое число 190 для решения неважно. В периодической системе находим, что элемент № 76 это осмий, который расположен в шестом периоде и VIIIб (8-й) группе. Предшествующий инертный газ – ксенон, последний элемент *пятого* периода, у которого полностью заполнены $5s$ -, $5p$ - и

4d-орбитали: Xe – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$. В этой конфигурации остались вакантными 4f-, 5d- и 5f-подоболочки. Далее, у осмия должны заполняться орбитали с $n = 6$.

Найдем суммы $n + l$ и используем правила Клечковского: $\sum(6s) = 6$, $\sum(6p) = 7$, $\sum(5d) = 7$, $\sum(4f) = 7$. При одинаковых суммах заполнение идет по возрастанию n . Тогда последовательность заполнения АО: 6s, 4f, 5d, 6p. Атомный номер осмия 76, ксенона 54. Следовательно, после 54 электронов в атоме Хе в атоме Ос надо разместить еще $76 - 54 = 22$ электрона. При найденной последовательности заполнения получим: $6s^2$, $4f^{14}$, $5d^6$, все 6p-АО остаются вакантными, и полная электронная конфигурация осмия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^6 6s^2$. Неспаренных электронов – четыре.

О т в е т. Ос – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^6 6s^2$.

РЕЗЮМЕ

Химические свойства элементов определяются прежде всего количеством и “качеством” (орбитальным квантовым числом) валентных электронов. Умение видеть эти характеристики любого атома – неперенное условие химического образования. Конечно, в обычной химической практике Вам не придется каждый раз, обсуждая свойства того или иного элемента, записывать его полную электронную конфигурацию, но Вы, безусловно, должны научиться быстро и правильно писать электронную конфигурацию валентной оболочки любого атома. Когда Вы поймете основные принципы заполнения АО, то увидите, что это очень просто. Все дело в тренировке – займитесь ею.

ВОПРОСЫ

17. В чем заключается дуализм элементарных частиц?
18. От каких независимых переменных зависит волновая функция электрона в атоме?
19. Почему в атоме водорода электрон, находящийся на орбиталях с одинаковым n и разными l , имеет одинаковую энергию, а в многоэлектронных атомах – разную?
20. В чем заключается принцип Паули?
21. В чем заключается правило Хунда?
22. В чем заключаются правила Клечковского?
23. Увеличивается или уменьшается эффективный заряд, действующий на 2p-электроны, при переходе от бора к гелию?
24. Если $n = 3$, какие значения может принимать l ?
25. Если $l = 3$, какие значения может принимать m ?

26. Какие значения первого квантового числа могут иметь p -электроны?
27. Сколько может быть в атоме f -электронов?
28. Какие АО последовательно заполняются у атомов элементов 3-го периода? 4-го периода? 5-го периода?
29. Какой электрон труднее оторвать от атома хлора – $3s$ или $3p$?
30. Какой электрон труднее оторвать от атома брома – $3d$ или $4p$?
31. Атом какого элемента в основном состоянии имеет единственный $5p$ -электрон?
32. По определению эффективный заряд действует на конкретный электрон в атоме. По принципу Паули электроны различаются хотя бы одним квантовым числом. Определите, будет ли одинаков Z^* , действующий на два электрона, различающиеся только: а) спином; б) главным квантовым числом; в) орбитальным квантовым числом; г) магнитным квантовым числом.

ЗАДАЧИ

1-28. Найдите, во сколько раз отличаются друг от друга энергия основного состояния и первого возбужденного состояния E_2 атома водорода.

1-29. В Космосе летают не только высокоионизированные атомы, но и “голые ядра”. Вычислите, какую энергию необходимо затратить для отрыва последнего электрона от иона: а) B^{4+} , б) N^{6+} , в) F^{8+} , г) Na^{10+} ?

1-30. Что неправильно в записи конфигураций: $2p^7$, $2d^3$, $5d^{12}$?

1-31. Сколько неспаренных электронов в атомах, находящихся в основном состоянии и имеющих конфигурации np^3 , nd^2 , nd^8 , nf^2 , nf^{12} ? При каких значениях n возможны эти конфигурации?

1-32. Какой максимальный спин может иметь атом s -элемента, p -элемента, d -элемента?

1-33. Напишите электронные конфигурации атомов элементов второго периода в основном состоянии и нарисуйте их полные орбитальные диаграммы (схемы с клеточками и стрелками).

1-34. Напишите полную электронную конфигурацию атома скандия в основном состоянии и нарисуйте орбитальную диаграмму его валентной оболочки.

1-35. Напишите полные электронные конфигурации и нарисуйте орбитальные диаграммы валентных оболочек для атомов с зарядами ядер $Z = 5$, $Z = 10$, $Z = 25$, $Z = 50$ в основных состояниях.

1-36. Напишите электронные конфигурации атомов с зарядами ядер $Z = 17$, $Z = 25$ в основных состояниях. Укажите, в чем сходство и в чем различие в конфигурации валентных оболочек этих атомов.

1-37. Чем различаются электронные конфигурации валентных оболочек атомов щелочных металлов в основном состоянии?

1-38. Напишите конфигурации валентных оболочек (сверх [Ne]) атомов всех элементов 3-го периода. Какие подуровни последовательно

заполняются в атомах? Найдите атомы, спин которых равен единице. Какой атом имеет максимальное значение спина?

1-39. Какой элемент имеет в основном состоянии электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$?

1-40. Атом какого элемента и в каком состоянии может иметь электронную конфигурацию валентных электронов $4s^1 3d^3$?

1-41. Атомы каких элементов могут иметь валентные электроны, характеризующие суммой $n + l$, равной: 1, 2, 3, 5?

1-42. Электронная конфигурация валентной оболочки атома $4s^2 4p^4$. Напишите электронную конфигурацию его остова.

1-43. Атомы некоторых элементов пятого периода имеют пять валентных электронов. Как могут быть записаны их электронные конфигурации?

1-44. Изобразите орбитальные диаграммы (схемы с клеточками и стрелками) для любых трех возбужденных состояний каждого из атомов: азота, кремния, ванадия, золота.

1-45. Напишите конфигурации электронных оболочек атомов всех элементов Va группы. Выделите основные электроны. Определите, в чем качественные (по орбитальным характеристикам присутствующих и отсутствующих АО) различия остовов этих атомов.

1-46. Напишите полные электронные конфигурации: Na^+ , Ca^{2+} , S^{2-} , F^- .

1-47. Напишите электронные конфигурации валентных оболочек ионов: Br^- , Al^{3+} , Sn^{2+} , Se^{2-} , P^{3+} , P^{3-} .

1-48. Напишите электронные конфигурации валентных оболочек ионов: Ti^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{4+} .

Глава 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

2.1. ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ И ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Химическая связь
2. Делокализация электронов
3. Ковалентная связь
4. Электроотрицательность
5. неполярная связь
6. Полярная связь
7. Ионная связь
8. Степень ионности связи
9. Энергия связи

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Необходимым условием и главной причиной образования химической связи является *делокализация* (“размазывание”) *электронов* между двумя или более ядрами. Делокализованный отрицательный заряд электронов, находящихся между положительно заряженными ядрами, связывает их друг с другом. Образованная таким способом связь носит название *ковалентной химической связи*. В зависимости от природы взаимодействующих атомов возникают различные типы связи.

Когда взаимодействуют одинаковые атомы одного элемента, между ними возникает *ковалентная неполярная связь*. При таком типе связи электроны, принимающие участие в ее образовании, равномерно делокализованы между связываемыми атомами. Ковалентная неполярная связь реализуется во всех молекулах с одинаковыми ядрами – H_2 , N_2 , P_4 , S_8 и т. д.

Ковалентная полярная связь образуется между атомами разных элементов. При этом обобщенная электронная плотность оказывается распределенной между связываемыми атомами неравномерно: один из них притягивает электроны в большей степени и в результате несет на себе некоторый отрицательный заряд, а другой – в меньшей и оказывается заряженным положительно.

Важно понимать, что смещение электронной плотности по ковалентной связи всегда невелико и образующиеся эффективные заряды на атомах ($\pm\delta$) меньше ± 1 , но неравномерность распределения электронной плотности обязательно приводит к возникновению дипольного момента и к полярности связи. Электростатическое взаимодействие между возникающими на атомах зарядами дополнительно упрочняет связь. Мерой прочности химической связи является энергия связи (см. разд. 8.2, 8.3).

Способность атома определенного элемента, находящегося в соединении, притягивать электроны связи называется электроотрицательностью (ЭО) этого элемента. В отличие от потенциала ионизации, ЭО – не строго определенная физическая величина, а полезная обобщенная условная характеристика. Обратите внимание на то, что *разницей в состояниях атомов в различных соединениях при определении электроотрицательности попросту пренебрегают.* Совершенно произвольно наиболее электроотрицательному элементу – фтору – приписана ЭО равная 4,1. Значения электроотрицательностей элементов приведены в Приложении 1. Вероятность нахождения связывающих электронов у более электроотрицательного атома, а значит, и полярность связи тем больше, чем больше разность ЭО партнеров. Например, полярность связи быстро уменьшается в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ ($\Delta\text{ЭО } 2,0 - 0,8 - 0,7 - 0,1$) и увеличивается в ряду $\text{AsI}_3 - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{As}_2\text{O}_3$ ($\Delta\text{ЭО: } 0 - 0,2 - 1,3$).

Если разность ЭО партнеров велика ($\Delta\text{ЭО} > \approx 2$), происходит практически полный перенос связывающих электронов к более электроотрицательному атому, который становится в результате этого отрицательным ионом – анионом с зарядом, равным количеству перенесенных электронов. Менее электроотрицательный атом теряет соответствующее количество электронов и становится положительным ионом – катионом. В результате образуется ионная или электростатическая связь.

В действительности чисто ионная связь не реализуется даже в соединениях, состоящих из атомов, очень сильно отличающихся по электроотрицательности. Например, в NaCl , CaF_2 или BaO , несмотря на относительно большие заряды на атомах, некоторая часть электронной плотности остается делокализованной между ними. Такую связь правильнее рассматривать как преимущественно ионную с малой “примесью” ковалентности, причем значения электростатического и ковалентного вкладов могут быть получены только в результате квантовохимического расчета.

Качественно о типе связи между атомами разных элементов можно судить, основываясь на степени ионности связи. Если разность электроотрицательностей элементов $\Delta\text{ЭО}$ превышает

2 единицы, степень ионности так велика, что такие связи относят к ионному типу. При разности электроотрицательностей $1 < \Delta \text{ЭО} < 2$ связи считают полярными, если же $\Delta \text{ЭО} < 1$, то неполярными.

Кроме того, качественные заключения о типе связи в соединении можно сделать, основываясь на его свойствах. Соединения с ковалентной неполярной связью – при комнатной температуре газы (H_2 , N_2 , O_2) или очень легколетучие вещества (Br_2 , I_2). Соединения с преимущественно ионным типом связи образуют относительно тугоплавкие кристаллы: $T_{\text{пл}}(\text{NaCl}) = 801^\circ\text{C}$; $T_{\text{пл}}(\text{NaF}) = 996^\circ\text{C}$; $T_{\text{пл}}(\text{CaF}_2) = 1418^\circ\text{C}$.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Определите тип связи в соединениях: SnO , PH_3 , ClBr , NH_3 , SrCl_2 , IrF_6 , H_2O . Укажите, какие атомы в соединении несут отрицательный заряд и какие – положительный. Расположите соединения в порядке увеличения степени ионности связи.

Решение. Для удобства выпишем электроотрицательности всех элементов, участвующих в образовании рассматриваемых соединений, расположив эти элементы в порядке увеличения электроотрицательности:

Элемент	Sr	Ir	Sn	H	P	I	Br	Cl	N	O	F
ЭО	1,0	1,6	1,7	2,1	2,1	2,2	2,8	2,9	3,1	3,5	4,1

По правилам химической номенклатуры в формулах сложных веществ первым записывают элемент с меньшим значением ЭО, а справа от него – более электроотрицательный (традиционным исключением является аммиак: NH_3 , а не H_3N). Поэтому на основании значений ЭО формулу соединения хлора с бромом следует написать BrCl .

Далее определим тип связи. Перепишем наш набор соединений в порядке увеличения разностей ЭО, вычитая из большего значения меньшее:

Соединение	PH_3	BrCl	NH_3	H_2O	SnO	SrCl_2	IrF_6
Разность ЭО	0	0,1	1,0	1,4	1,8	1,9	2,5

Теперь мы можем заключить, что PH_3 и BrCl – это практически неполярные соединения, SnO , SrCl_2 и IrF_6 – соединения с высокой степенью ионности связей, NH_3 и H_2O – соединения с полярными ковалентными связями.

Ответ. Степень ионности связей растет в ряду PH_3 , BrCl , NH_3 , H_2O , SnO , SrCl_2 , IrF_6 . В PH_3 заряды на атомах практически отсутствуют, в остальных соединениях, кроме аммиака, первый атом в формуле несет положительный заряд, а второй – отрицательный. Написание формулы аммиака – NH_3 , в котором минус на азоте, а плюс – на водороде, составляет исключение.

РЕЗЮМЕ

Умение пользоваться шкалой электроотрицательностей совершенно необходимо для того, чтобы правильно понимать, какой тип связи реализуется в том или ином соединении. Без этого трудно разбираться в свойствах химических соединений и особенно в свойствах растворов электролитов. Пожалуйста, посмотрите главы 13 и 14 и убедитесь в том, что различие в поведении сильных и слабых электролитов связано прежде всего с различием в типах связи. Представления о смещении электронной плотности по связи и об образующихся зарядах на взаимодействующих атомах лежат в основе понятия «степень окисления», без освоения которого немислимо понимание окислительно-восстановительных реакций (гл. 18).

ВОПРОСЫ

1. Что характеризует электроотрицательность (ЭО) элемента?
2. Выберите из списка вещества с неполярными ковалентными связями: SiCl_4 , Br_2 , BrCl , P_4 , AlH_3 , SO_2 , C_2N_2 , Te_2 , WBr_5 , S_8 .
3. Выберите из списка вещества с ковалентными полярными связями: O_4 , P_2O_3 , P_4 , SO_3 , HF , Cl_2 , NO_2 , H_2 , SF_6 .
4. Для следующих пар двухатомных молекул укажите молекулу с более полярной связью и определите, какой атом несет отрицательный заряд и какой – положительный: а) FrF и FrAt ; б) HBr и KH ; в) CO и NO .
5. Для следующих пар химических связей укажите более полярную связь и определите, какой атом несет отрицательный заряд и какой – положительный:
а) Br—I и Br—Cl ; б) C=S и C=N ; в) C=O и S=O .
6. На основании данных Приложения 1 определите, как меняется ЭО элементов в группах и периодах периодической системы.
7. Не пользуясь таблицей ЭО, предскажите, в каком ряду изменения ЭО максимальны, а в каком минимальны:
а) B , C , N , O , F ; б) B , Si , As , Te , At ; в) F , Cl , Br , I , At ; г) F , S , As , Sn , Tl .

ЗАДАЧИ

2-1. Используя таблицу электроотрицательностей, определите, как меняется полярность связей в рядах:

- а) соединений с водородом элементов VI-а группы $\text{O} - \text{Po}$;

б) оксидов элементов II-а группы Be – Ra;

в) бромидов элементов I-а группы Li – Cs.

2-2. Найдите разности ЭО и определите, в каком направлении меняется полярность связи в ряду: $\text{HCl} - \text{H}_2\text{Se} - \text{GeH}_4$?

2-3. Найдите разности ЭО и определите, как меняется тип связи в ряду: $\text{HI} - \text{H}_2\text{Se} - \text{NH}_3$?

2-4. Определите тип связи и укажите направление смещения электронов по связи в следующих молекулах: S_2 , H_2S , NaI , CO_2 , CH_4 , NH_3 , K_2S , N_2 , SF_6 , SO_3 .

2-5. Из данного перечня выберите соединения с преимущественно ионным характером связи: H_2O , K_2O , HF , F_2O , KF , H_2Se , SnH_4 , KCl , CaF_2 , CsI .

2-6. Не проводя вычислений, расположите в ряд по убыванию степени ионности связи следующие соединения: а) NaCl , NaI , NaBr , NaF ; б) K_2S , K_2O , KF , KCl .

2-7. Определите, какая из связей в каждой из указанных молекул характеризуется большей степенью ионности: $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$, $\text{N}-\text{O}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{S}-\text{Cl}$, $\text{K}-\text{O}-\text{H}$, $\text{Na}-\text{S}-\text{H}$.

2-8. Даны два бинарных соединения. У первого температура кипения 50°C , у второго 1500°C . Как Вы считаете, в каком веществе ионный, а в каком ковалентный характер связи?

2-9. Обозначим три элемента X, Y, Z. Пусть электроотрицательности элементов соответственно равны 3, 2, 1. Напишите формулы всех возможных двухатомных молекул и укажите тип связи. Обратите внимание на последовательность написания символов элементов в формулах.

2-10. Укажите 8 – 10 элементов, расположенных в периодической системе подряд по возрастанию Z и имеющих примерно одинаковые ($\pm 0,3$) величины ЭО.

2.2. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Положительное и отрицательное перекрывание атомных орбиталей
2. Базисный набор атомных орбиталей
3. Молекулярная орбиталь
4. Связывающая молекулярная орбиталь
5. Разрыхляющая молекулярная орбиталь
6. σ -Связь, π -связь
7. Узловая поверхность
8. Порядок связи в методе МО
9. Электронная конфигурация молекулы
10. Диамагнитные и парамагнитные вещества

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

В методе молекулярных орбиталей комбинируются атомные орбитали (АО) электронов взаимодействующих атомов, в результате чего получаются *молекулярные орбитали* (МО) – одноэлектронные волновые функции электронов, делокализованных в молекуле между двумя или несколькими ядрами. Важно понять, что сначала рассматриваются именно орбитали независимо от наличия или отсутствия электронов на них, а уж потом полученные МО заселяются электронами. Обратите внимание: электроны *делокализованы* по отношению к исходным атомам, но в молекуле они *локализованы* на определенных молекулярных орбиталях.

Атомные орбитали, взятые для построения МО, образуют так называемый *базисный набор* АО. Число получаемых МО всегда равно числу АО в базисном наборе. Для образования МО, исходные АО обязательно должны *перекрываться* в пространстве. Если атомные волновые функции имеют в области перекрывания одинаковые знаки, т. е. совпадают друг с другом по фазе, то перекрывание называется *положительным* и приводит к образованию *связывающих* МО. Если же АО имеют в области перекрывания разные знаки, т. е. противоположны по фазе, то перекрывание называется *отрицательным* и приводит к образованию *разрыхляющих* МО.

Связывающие МО имеют более низкую энергию, чем исходные АО, и заселение связывающих МО электронами приводит к понижению энергии молекулы по сравнению с энергией исходных атомов – отсюда появляется энергия связи.

Например, две совпадающие по фазе $1s$ -АО двух атомов водорода ($1s_a$ и $1s_b$) образуют связывающую МО (рис. 2.1, а).

Эта МО обладает так называемой аксиальной симметрией – при вращении вокруг оси связи (линии, соединяющей ядра атомов)

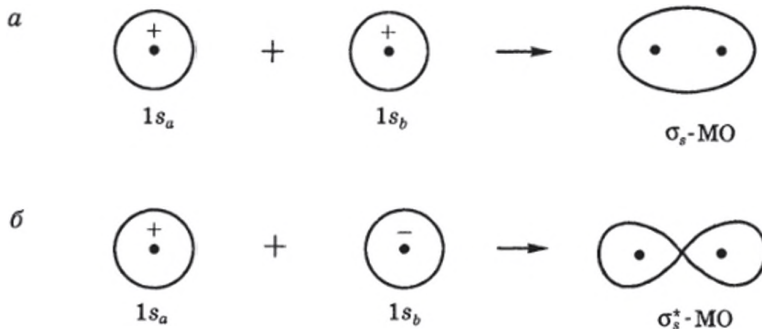


Рис. 2.1. Образование связывающей (а) и разрыхляющей (б) σ -МО из двух s -АО

на любой угол орбиталь совпадает сама с собой. Такие орбитали относят к σ -типу, а связи, образованные за счет их заселения электронами, называются σ -связями. Соответствующая комбинация АО записывается следующим образом:

$$\sigma_s = C_1 1s_a + C_2 1s_b$$

причем коэффициенты C_1 и C_2 равны, так как обе $1s$ -АО эквивалентны. Обозначение σ_s указывает на то, что σ -МО образована из s -АО. Заселение связывающей МО электронами приводит к тому, что электронная плотность в пространстве между ядрами оказывается повышена, она стягивает их друг с другом, т. е. образует химическая связь.

Разрыхляющая МО образуется при комбинации АО с разными знаками (рис. 2.1, б).

Эта МО имеет узловую плоскость, проходящую между ядрами атомов, соответствующее ей электронное облако имеет нулевую плотность в центре между ядрами и повышенную плотность вне пространства между ядрами. Энергетический уровень разрыхляющей МО выше, чем уровни образующих ее АО, заселение ее электронами дает антисвязывающий эффект. Разрыхляющую МО обычно обозначают символами со звездочкой. В данном случае она записывается как

$$\sigma_s^* = C_1 1s_a + (-C_2 1s_b)$$

С точки зрения математики эта запись эквивалентна выражению

$$\sigma_s^* = C_1 1s_a - C_2 1s_b$$

в котором коэффициенты C_1^* и C_2^* , как и для связывающей МО, равны друг другу.

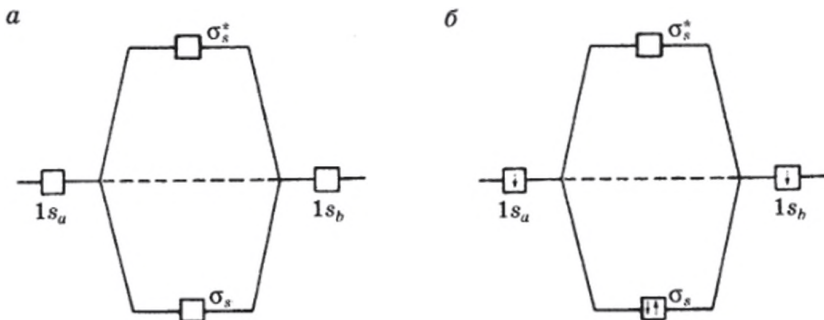


Рис. 2.2. Энергетическая схема МО, образованных из двух одинаковых $1s$ -АО (а), и ее заселение двумя электронами в молекуле H_2 (б)

В целом энергетическая схема МО для частиц, в которых МО образованы из $1s$ -АО, представлена на рис. 2.2, а. Энергия МО на схеме увеличивается снизу вверх – вспомните, как располагаются АО.

Готовую энергетическую схему МО мы далее заселяем таким количеством электронов, которые в исходных атомах находятся на АО базисного набора. Например, на нашей схеме МО можно разместить от одного до четырех электронов. Очевидно, что при полном отсутствии электронов бессмысленно говорить об образовании связи.

Как и в случае заселения атомных орбиталей, для получения основного состояния молекулы должны выполняться следующие условия: 1) принцип минимума энергии, 2) принцип Паули, 3) правило Хунда. Поэтому заселение начинаем с низших по энергии орбиталей. Например, в молекуле H_2 всего два электрона (рис. 2.2, б). Электронная конфигурация этой молекулы σ_1^2 (в методе МО *электронная конфигурация молекулы* – это распределение электронов по МО).

Обратите внимание: *при заселении МО состояния электронов должны отвечать принципу Паули для схемы МО, и неважно, какие спины электронов были на АО.*

По мере увеличения базисного набора схемы МО усложняются. Например, в случае двухатомных гомоядерных молекул, образуемых элементами второго периода, в базисный набор АО входят как $2s$ -, так и $2p$ -валентные АО каждого атома. p -Орбитали дают не только σ -, но и π -МО, которые совпадают сами с собой при вращении вокруг оси связи на 180° и имеют узловую плоскость, проходящую через эту ось. Схемы образования связывающей и разрыхляющей π -МО представлены на рис. 2.3.

В зависимости от взаимного расположения уровней $2s$ - и $2p$ -АО во взаимодействующих атомах возможны два варианта энергетической схемы МО соответствующих молекул. У атомов элементов конца второго периода (O, F, Ne) разность энергий $2s$ - и $2p$ -АО настолько велика, что можно не учитывать взаимодействие s - и p -орбиталей разных атомов друг с другом. Этот вариант схемы МО показан на рис. 2.4, а: из двух $2s$ -АО образуются связывающая и разрыхляющая σ_g -МО, а из двух $2p_z$ -АО (если принять ось z за ось связи) – связывающая и разрыхляющая σ_p -МО.

У атомов элементов от Li до N энергии $2s$ - и $2p$ -АО настолько близки, что следует учесть взаимодействие всех четырех АО ($2s$ - и $2p_z$ -АО каждого атома) друг с другом с образованием четырех σ -МО (рис. 2.4, б). Строго формально их следовало бы обозначить σ_{sp} -МО, но на схеме использованы упрощенные обозначения σ_g - и σ_p -, подчеркивающие преимущественные вклады соответствующих АО. В результате sp -взаимодействия связывающая σ_p -МО

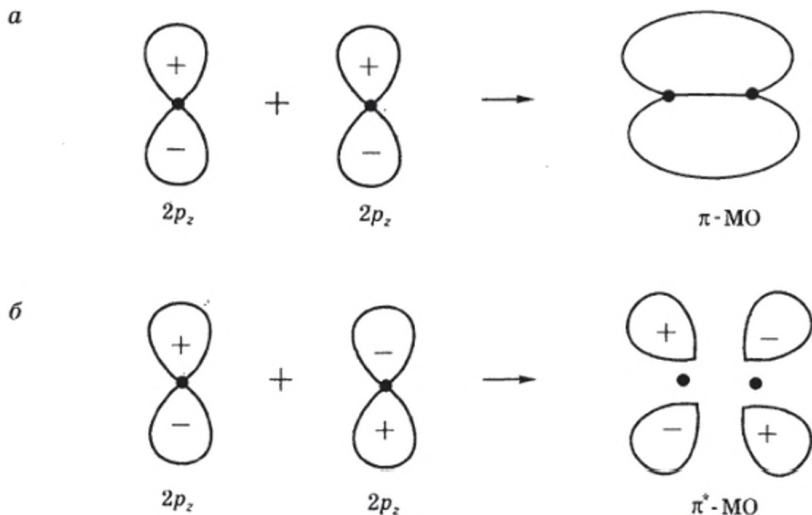


Рис. 2.3. Образование связывающей (а) и разрыхляющей (б) π -МО из двух p -АО

оказывается выше по энергии, чем связывающие π -МО. Очевидно, что π_x - и π_y -МО (и связывающие и разрыхляющие) отличаются друг от друга только ориентацией в пространстве и имеют одинаковую энергию – это вырожденные МО.

Отметим, что в любой схеме МО нижняя связывающая орбиталь расположена по энергии ниже всех АО, а верхняя разрыхляющая – выше всех.

Число электронов на рис. 2.4, а отвечает молекуле O_2 с электронной конфигурацией $\sigma_1^2 \sigma_2^2 \sigma_3^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$. Здесь заселены четыре связывающие ($\sigma_1^2 \sigma_2^2 \pi_x^2 \pi_y^2$) и три разрыхляющие ($\sigma_3^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$) МО. Разница в заселенности связывающих и разрыхляющих МО определяет порядок связи.

В методе МО порядок связи рассчитывается как число электронных пар на связывающих МО минус число электронных пар на разрыхляющих МО.

Один неспаренный электрон вносит вклад 1/2 в общий порядок связи.

В молекуле кислорода на связывающих МО четыре пары электронов: $\sigma_1^2 \sigma_2^2 \pi_x^2 \pi_y^2$, на разрыхляющих – одна пара σ_3^2 и два неспаренных электрона $\pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$, порядок связи равен двум: $4 - 1 - 2(1/2) = 2$. Наличие двух неспаренных электронов приводит к тому что молекула кислорода имеет суммарный спин, равный 1, и обладает постоянным магнитным моментом.

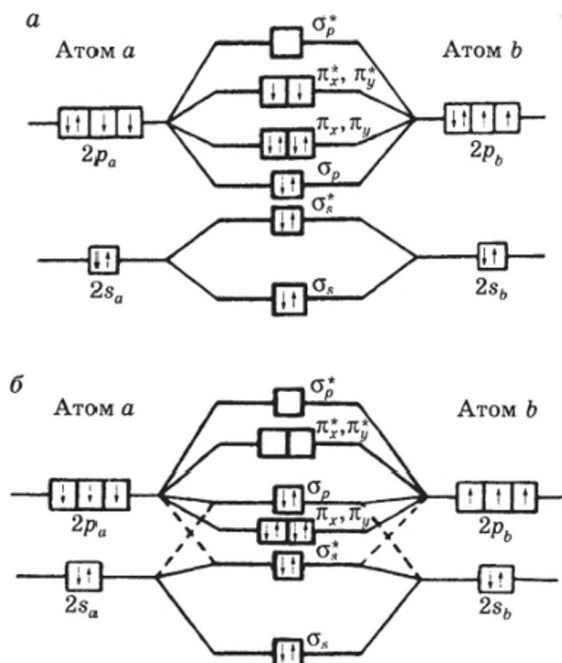


Рис. 2.4. Энергетические схемы МО для двухатомных гомоядерных молекул элементов второго периода:

a – для молекул O_2 , F_2 , Ne_2 , заселение электронами соответствует молекуле O_2 ;
б – для молекул Li_2 – N_2 , заселение электронами соответствует молекуле N_2

Число электронов на рис. 2.4, б (10) отвечает молекуле N_2 с электронной конфигурацией $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_p^2$. Порядок связи равен трем: $4 - 1 = 3$, неспаренных электронов нет и молекула N_2 не имеет постоянного дипольного момента.

Вещества, состоящие из атомов или молекул с неспаренными электронами и имеющие постоянный магнитный момент, называются парамагнитными. Вещества, состоящие из атомов и молекул, у которых все электроны являются спаренными, не обладают постоянным магнитным моментом и называются диамагнитными.

Молекула кислорода парамагнитна, молекула азота диамагнитна.

В гомоядерных молекулах электронная плотность равномерно распределена между ядрами, и одинаковые АО входят в МО с одинаковыми коэффициентами. В случае гетероядерных молекул коэффициенты C_i при АО разных атомов различны: АО более

электроотрицательных атомов входят в связывающие МО с большими коэффициентами, чем АО менее электроотрицательных.

Чем больше взаимодействующие АО перекрываются и чем ближе они друг к другу по энергии, тем сильнее электроны на связывающей МО связывают взаимодействующие атомы, а на разрыхляющей – ослабляют эту связь.

Схему МО для любой двухатомной молекулы удобно строить в следующем порядке:

1. Выбор базисного набора.
2. Составление комбинаций АО партнеров по связи, обладающих положительным перекрыванием и соответствующих связывающим МО.
3. Составление комбинаций АО, обладающих отрицательным перекрыванием и соответствующих разрыхляющим МО.
4. Определение относительных энергий МО – расположения уровней на схеме.
5. Заселение МО электронами с учетом принципа минимума энергии, принципа Паули и правила Хунда.

Рассмотрим в качестве примера построение схемы МО для молекулы HF. Выполним последовательно указанные процедуры.

1. В базисный набор следовало бы включить $1s$ -АО водорода и $2s$ - и $2p$ -АО фтора, однако маленькая $1s$ -орбиталь водорода настолько слабо перекрывается с $2s$ -орбиталью фтора, что можно пренебречь их взаимодействием по сравнению с гораздо более сильным σ -взаимодействием $1s$ – $2p$. Тогда в базисный набор войдут $1s$ -АО водорода и три $2p$ -АО фтора, следовательно, мы должны получить четыре МО.

2. Всего мы получим одну связывающую σ -МО, построенную из $1s$ -АО водорода и $2p_x$ -АО фтора.

В этой МО коэффициент при АО более электроотрицательного фтора ($\text{ЭО} = 4,1$) будет больше, чем при АО менее электроотрицательного водорода ($\text{ЭО} = 2,1$). Соответственно, вероятность пребывания связывающих электронов у атомов фтора больше, чем у атомов водорода.

Отметим, что, у атома водорода нет p -АО, поэтому, несмотря на наличие $2p_x$ - и $2p_y$ -АО фтора, π -связи в молекуле HF не могут образоваться, и эти две орбитали фтора не будут принимать участие в образовании связей, а фактически останутся атомными орбиталями фтора и при этом практически сохраняют свое положение на шкале энергии (это так называемые *несвязывающие* орбитали, которые не надо путать с разрыхляющими).

3. Комбинация АО, образующая разрыхляющую МО, строится совершенно аналогично с той лишь разницей, что коэффициент при АО фтора будет меньше, чем при АО водорода.

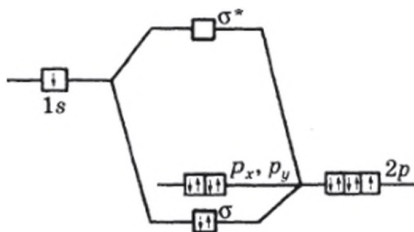


Рис. 2.5. Энергетическая схема МО молекулы HF

4. При оценке положения МО в шкале энергий мы должны учесть следующие положения:

1) чем больше электроотрицательность элемента, тем ниже по энергии расположены валентные

АО его атома;

2) чем больше коэффициент при АО в некоторой МО, тем ближе эти МО и АО друг к другу по энергии;

3) связывающие МО всегда ниже по энергии, а разрыхляющие – всегда выше, чем исходные АО.

4) несвязывающие МО практически равны по энергии исходным АО.

В нашем случае электроотрицательность фтора больше, чем водорода, поэтому энергия валентных АО фтора ниже, чем 1s-АО водорода. Напомним, что *ns*-АО всегда лежат ниже по энергии, чем *np*-АО тех же атомов, поэтому 2s-АО фтора следовало бы поместить на схеме ниже, чем 2p-АО.

Теперь мы можем построить схему МО (рис. 2.5).

С учетом используемого базисного набора АО мы должны раселить на этой схеме шесть электронов. Два электрона будут находиться на связывающей σ -МО и иметь большую вероятность пребывания у атома фтора. Оставшиеся четыре электрона находятся на несвязывающих 2p-АО фтора. Разрыхляющая орбиталь вакантна, порядок связи равен единице, молекула HF диамагнитна.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 2. Постройте схему МО для молекулы CO, определите порядок связи и число неспаренных электронов.

Решение. Прежде всего следует обратить внимание на то, что молекула CO изоэлектронна с молекулой N_2 , и поэтому схемы МО для них должны быть сходны. Как и для N_2 , в базисный набор входят 2s- и 2p-валентные АО каждого атома. Всего мы используем $4 \cdot 2 = 8$ АО и, следовательно, должны получить восемь МО.

Связывающих МО будет четыре:

σ_s – построена из 2s-АО углерода и кислорода

σ_p – построена из 2p_z-АО углерода и кислорода

π_x – построена из 2p_x-АО углерода и кислорода

π_y – построена из 2p_y-АО углерода и кислорода.

Разрыхляющих МО будет тоже четыре:

σ_s^* – построена из 2s-АО углерода и кислорода

- σ_p^* – построена из $2p_z$ -АО углерода и кислорода
- π_x^* – построена из $2p_x$ -АО углерода и кислорода
- π_y^* – построена из $2p_y$ -АО углерода и кислорода.

Схема МО для молекулы CO будет очень похожа на схему для O_2 , но она будет менее симметричной: исходные АО кислорода (ЭО = 3,5) лежат ниже по энергии, чем АО углерода (ЭО = 2,5). В результате вся схема МО будет несколько “перекошена” по сравнению со схемой для гомоядерных молекул.

Очевидно, что π_x - и π_y -МО (и связывающие и разрыхляющие) отличаются друг от друга только ориентацией в пространстве и имеют одинаковую энергию – это вырожденные МО. Строим схему МО и с учетом использованного базисного набора АО расселяем на ней 10 электронов: 4 от атома углерода и 6 от атома кислорода (рис. 2.6).

Суммарный порядок связи равен трем ($1 - 1 + 1 + 2 = 3$), молекула диамагнитна.

Отв. В молекуле CO порядок связи равен трем, неспаренных электронов нет.

Пример 3. Нитрозил-ион NO^+ входит в состав многих комплексных соединений и может принимать участие в разнообразных реакциях. Напишите его электронную конфигурацию в терминах метода МО. Произойдет ли усиление или ослабление связи при присоединении к этому иону последовательно двух электронов? Будут ли эти частицы, а также сам нитрозил-ион парамагнитными или диамагнитными?

Решение. Ион NO^+ изoeлектронен молекуле CO, его электронная конфигурация в терминах метода МО: $\sigma_1^2 \sigma_2^{*2} \sigma_3^2 \pi_4^2 \pi_5^2$ порядок связи 3, частица диамагнитна. Присоединение к NO^+ одного электрона приводит к образованию парамагнитной молекулы NO с конфигурацией $\sigma_1^2 \sigma_2^{*2} \sigma_3^2 \pi_4^2 \pi_5^2 \pi_6^*$. Дополнительный электрон попадает на разрыхляющую π^* -МО, что приводит к уменьшению порядка связи до 2,5 и к ее ослаблению. Следующий электрон попадает с тем же спином, что и первый на вторую разрыхляющую МО. В результате образуется парамагнитный анион NO^- , имеющий суммарный спин 1, а порядок связи 2.

Отв. Электронная конфигурация NO^+ $\sigma_1^2 \sigma_2^{*2} \sigma_3^2 \pi_4^2 \pi_5^2$. Присоединение электронов ослабляет связь; NO^+ диамагнитен, NO и NO^- парамагнитны.

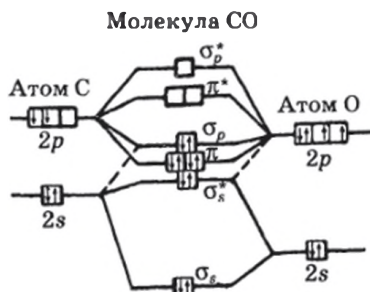


Рис. 2.6. Энергетическая схема МО молекулы CO

РЕЗЮМЕ

Для начинающего это, несомненно, достаточно сложный материал. Но метод МО, даже в самой примитивной, качественной форме, позволяет вполне удовлетворительно охарактеризовать многие химические связи. В применении к двухатомным молекулам в нем совершенно естественно возникают представления о σ - и π - типах связи, о порядке связи и ее полярности, о числе неспаренных электронов в молекуле.

ВОПРОСЫ

8. Могут ли существовать молекулы, в которых нет σ -связей?
9. Возможно ли образование π -связей с участием: s - и p -АО; p - и p -АО; p - и d -АО; s - и d -АО?
10. В чем состоят основные принципы построения схемы МО из АО?
11. Если в схеме МО двухатомной молекулы использовано по четыре АО (одна s - и три p -АО) валентной оболочки каждого атома, то сколько МО возникает при этом? Сколько из них связывающих и сколько разрыхляющих?
12. Сколько и какие АО удобно использовать для построения схемы МО частиц: HF, OH, OF?
13. Укажите связывающие и разрыхляющие МО в схеме МО для молекулы O_2 . Какова заселенность этих орбиталей? В чем особенность молекулы кислорода по сравнению с другими гомоядерными молекулами элементов второго периода? Должны ли обладать такими же особенностями молекулы S_2 и Se_2 ?
14. Приведите по три примера диамагнитных и парамагнитных веществ.
15. Какую информацию несут коэффициенты при АО в выражениях для МО?

ЗАДАЧИ

2-11. Напишите электронную конфигурацию иона He_2^+ в терминах метода МО. Определите порядок связи между атомами гелия. Произойдет ли усиление или ослабление связи при отрыве от этого иона еще одного электрона?

2-12. В двухатомной частице, образованной элементами второго периода (нейтральной или заряженной), один из атомов – атом углерода.

а) Придумайте частицы, в которых порядок связи, согласно схеме МО, был бы равен 1, 2, 3.

б) Можно ли придумать частицы с дробным порядком связи.

в) Какие частицы с порядком связи, равным 3, существуют реально?

2-13. Используя схему МО для двухатомной молекулы в базисе $2s$ -, $2p$ -, напишите электронные конфигурации гомоядерных двухатомных молекул всех элементов второго периода. Какие из них имеют неспаренные электроны? Сколько неспаренных электронов может быть в таких молекулах? Как будет меняться порядок связи в ряду $Li_2 - F_2$?

2-14. Как меняются энергия и длина связи в ряду H_2^+ , H_2 , H_2^- ? Каковы магнитные свойства этих частиц?

2-15. Придумайте молекулу, в которой связь N—N была бы одинарной. Какова длина и энергия этой связи по сравнению со связью в молекуле N_2 ?

2-16. В молекуле N_2 нет неспаренных электронов, но они могут появиться при возбуждении молекулы. Используя схему МО в базисе $2s$ -, $2p$ -АО, определите, какое максимальное число неспаренных электронов может быть в возбужденной молекуле N_2 . Каков будет при этом порядок связи? Как должно измениться межатомное расстояние при возбуждении молекулы?

2-17. Допустим, что для молекулы N_2 , находящейся в основном состоянии, возможны возбуждения за счет переноса одного электрона с любой занятой на любую вакантную МО без изменения спина. Сколько различных электронных конфигураций может быть получено при таких возбуждениях? Каков будет порядок связи в этих состояниях? Как должно измениться межатомное расстояние при возбуждении молекулы?

2-18. Можно ли считать изoelekтронными молекулы N_2 и As_2 , N_2 и CO , CO и GeSe , As_2 и GeSe ?

2-19. Определите, сколько незанятых МО имеет ион F_2^- , если в его базисный набор входят $2s$ - и $2p$ -АО фтора.

2-20. Расположите перечисленные частицы в порядке увеличения порядка связи между атомами: O_2 , O_2^- , O^- , O_2^{2-} , O_2^+ .

2-21. Расположите перечисленные частицы в порядке увеличения длины связи между атомами: CN^+ , CN , CN^- , CN^{2-} .

2.3. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ И НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Электронный обмен, обменная энергия
2. Кратность связи по методу ВС
3. Донорно-акцепторная связь
4. Гибридизация
5. Гибридная орбиталь
6. Валентное состояние атома
7. Электронная пара валентной оболочки
8. Связывающая пара электронов
9. Неподеленная пара электронов

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Метод валентных связей – метод ВС, описывает делокализацию электронов как своего рода обмен, при котором связывающие электроны, принадлежавшие до образования молекулы ка-

ждый “своему” атому, получают возможность часть времени проводить у “чужого” атома (одного или нескольких). В соответствии с принципом Паули два обменивающихся электрона, образующие связывающую пару, должны иметь противоположные спины. *Электронный обмен* приводит к тому, что в пространстве между атомами возникает повышенная электронная плотность, обеспечивающая их связь. Полученный таким образом выигрыш в энергии называется в квантовой механике *обменной энергией*.

Обратите внимание на то, что в методе ВС описание химической связи начинается с рассмотрения *обобществления электронов, а не орбиталей*, как в методе МО. Напомним, что метод МО исходит из базисного набора АО, здесь же речь идет об электронах, находящихся на АО, т. е. об электронах *валентной оболочки* атомов.

В методе ВС для качественного описания делокализации электронов при образовании ковалентных связей используются простые диаграммы (схемы Льюиса), в которых электроны валентной оболочки атомов обозначаются точками, а химическая связь, образованная двумя электронами, – штрихом. В простейшем случае эти пары электронов образуются из неспаренных электронов атомов – партнеров по связи, каждый из которых “поставляет” по одному неспаренному электрону.

Например, атом хлора при конфигурации $2s^2 2p^5$ имеет один неспаренный $2p$ -электрон. Соответственно, молекуле Cl_2 с одинарной связью отвечает схема ВС:



Здесь одна обобществленная пара электронов ответственна за связь (*связывающая пара*) и кроме этого каждый атом несет на себе еще три пары собственных электронов валентной оболочки (*неподеленные пары*).

Для связей, образованных с участием двух или трех электронных пар, в методе ВС применяется термин “кратная связь”. Кратность связей, измеряемая числом пар обобщенных электронов, аналогична по смыслу формальному порядку связи в методе МО (разд. 3.4). Например, в молекуле O_2 реализуется двойная связь:



При этом один из неспаренных p -электронов каждого атома идет на образование σ -связи, а второй – на образование π -связи.

В молекуле N_2 атомы азота соединены тройной связью (одна σ - и две π -связи):



Обратите внимание на то, что *понятия σ - и π -связей в методах ВС и МО полностью совпадают*.

Также просто метод ВС позволяет описывать многоатомные молекулы. Например, мы легко можем объяснить образование трех связей в молекуле NH_3 за счет трех неспаренных электронов атома азота и трех неспаренных электронов атомов водорода, по одному от каждого атома, причем у атома азота останется неподеленная пара электронов:

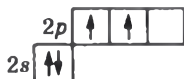


Связывающая пара электронов может быть образована не только из неспаренных электронов взаимодействующих атомов, но и из неподеленной пары одного из атомов (донора электронов) и вакантной орбитали второго (акцептора электронов). Так, аммиак легко присоединяет ион водорода, образуя ион аммония:

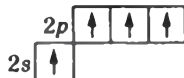


Здесь молекула аммиака – донор – предоставляет для образования связи неподеленную пару электронов, а ион водорода – акцептор – вакантную орбиталь, принимая (акцептируя) на нее эту неподеленную пару. Такие связи называются *координационными*, или *донорно-акцепторными*.

В некоторых случаях для образования необходимого числа связей требуется переход атома из основного состояния в *валентное состояние*, т. е. в то гипотетическое состояние, в котором он находился бы в данном соединении, если мгновенно убрать все остальные атомы с их электронами. Например, атом углерода в основном состоянии имеет лишь два неспаренных $2p$ -электрона:



После *промотирования* (возбуждения) одного из $2s$ -электронов на $2p$ -орбиталь



атом имеет четыре неспаренных электрона и способен к образованию четырех валентных связей, как, например, в молекуле метана CH_4 .

Хотя в этой молекуле в образовании связей $\text{C}-\text{H}$ принимают участие разные электроны (s и p), все четыре связи имеют одинаковую длину и направлены под углом $109^\circ 28'$ друг к другу – к вершинам тетраэдра с атомом углерода в центре. Для описания подобных связей служит концепция *гибридизации*, согласно которой близкие по энергии АО с одинаковыми n , но разными l “смешиваются” с образованием нового набора *одинаковых гибридных ор-*

биталей, определенным образом ориентированных в пространстве. В частности, в молекуле метана одна $2s$ - и три $2p$ -АО атома углерода образуют четыре одинаковые sp^3 -гибридные орбитали, вытянутые в направлении вершин тетраэдра. Некоторая затрата энергии на уравнивание энергии орбиталей с избытком компенсируется выигрышем в суммарной энергии связей.

Гибридизация s -орбитали возможна не только с тремя p -орбиталями (sp^3), но и с одной (sp), двумя (sp^2) или нецелым числом (sp^n , $n \leq 3$) p -орбиталей, также как и гибридизация с участием d -орбиталей. В каждом случае гибридные орбитали имеют определенную направленность, что способствует образованию молекул с определенными углами между связями, или *валентными углами*. Важнейшие типы гибридизации и форма соответствующих молекул представлены ниже.

Гибридизация	Форма молекулы	Валентный угол	Примеры
sp	Линейная	180°	BeCl_2
sp^2	Треугольник	120°	BCl_3
sp^3	Тетраэдр	$109,5^\circ$	CCl_4
dsp^2	Квадрат	90°	PtCl_4^{2-}
d^2sp^3	Октаэдр	90°	WCl_6

Гибридные орбитали могут участвовать в образовании как одинарных, так и кратных связей. Например, в молекуле этилена C_2H_4 с двойной связью $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ каждый атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации и образует три σ -связи: две $\text{C}-\text{H}$ и одну $\text{C}-\text{C}$. Кроме такой σ -связи кратная связь $\text{C}=\text{C}$ включает π -связь $\text{C}-\text{C}$, которая образована оставшимися негибридованными p -электронами.

Необходимо особо подчеркнуть, что *только из химической формулы невозможно определить тип гибридизации атомов в соединении, если неизвестна пространственная структура молекулы, но оценить пространственную структуру исходя из химической формулы и электронного строения молекулы – можно.*

На основании анализа многочисленных экспериментальных данных был разработан очень простой подход, позволяющий предсказать направленность химических связей (геометрию молекулы) только на основании формулы соединения. Этот подход – *теория отталкивания электронных пар валентной оболочки* (ОЭПВО), основан на том, что при образовании связей электронные пары располагаются так, чтобы отталкивание между ними было минимальным. Реализация этого подхода состоит в следующем.

Рассматривается многоатомная молекула AB_n , в которой существуют связи центрального атома A с каждым из атомов B . Атомы B

могут быть одинаковыми или разными, но они не связаны между собой. Далее рассматривается только электронное окружение центрального атома, формируемое из валентных электронов.

Электроны, окружающие атом А, делятся на *связывающие* – по числу двухэлектронных связей с атомами В, причем в каждую связывающую пару входят по одному электрону от атома А и по одному – от атома В, и на *неподеленные пары* – собственные электроны атома А, заселяющие попарно его валентные АО.

Минимуму отталкивания отвечает такое симметричное расположение всех электронных пар (и связывающих и неподеленных) вокруг электронного остова центрального атома, при котором они максимально удалены друг от друга.

В общем случае, если у центрального атома *нет неподеленных пар*, т. е. если все его валентные электроны используются для образования одинарных связей с одинаковыми атомами В, молекула будет максимально симметричной. Следовательно, молекула трихлорида бора BCl_3 должна иметь форму правильного треугольника, метана CH_4 – правильного тетраэдра, пентафторида фосфора PF_5 – тригональной бипирамиды, гексафторида серы SF_6 – октаэдра.

Если же у центрального атома есть *неподеленные пары* или *неспаренные электроны*, то они занимают места наравне со *связывающими парами*. Например, в молекуле SnCl_2 валентная оболочка атома олова (4-я группа) содержит четыре валентных электрона. Каждый атом хлора «поставляет» для связи по одному электрону, в результате вокруг атома олова образуются три электронные пары – две связывающие СП и одна неподеленная НП, которые по теории ОЭПВО должны располагаться в вершинах равностороннего треугольника, который мы назовем НП-треугольник. В результате мы предсказываем, что молекула SnCl_2 должна быть нелинейна, а валентный угол Cl-Sn-Cl близок к 120° .

Теория ОЭПВО позволяет несколько уточнить величины валентных углов, если учесть, что электроны неподеленной пары (НП) будут сильнее отталкиваться друг от друга и займут больший сектор около центрального атома, чем связывающие пары (СП). Отсюда следует, что угол между связями в SnCl_2 должен быть меньше 120° (реально 110°).

Согласно теории ОЭПВО, отталкивание между разнотипными электронными парами валентной оболочки убывает в последовательности:

$$(\text{НП} - \text{НП}) > (\text{НП} - \text{СП}) > (\text{СП} - \text{СП})$$

Например, на этом основании для молекулы H_2O , структура которой представляется как 2НП-тетраэдр – две СП и две НП, мы можем не только определить уголковую структуру, но и предсказать, что угол H-O-H должен быть меньше тетраэдрического угла $109^\circ 28'$ (реально $105^\circ 3'$).

Если в молекуле присутствуют двойные связи, то им присписывается *электронный квартет*. Например, в молекуле $\text{O}=\text{CCl}_2$ вокруг центрального атома углерода в вершинах треугольника располагаются две связывающие электронные пары связей $\text{C}-\text{Cl}$, и электронный квартет связи $\text{C}=\text{O}$. Треугольник неправильный, так как двойная связь $\text{C}=\text{O}$ значительно короче, чем одинарные связи $\text{C}-\text{Cl}$.

Наконец, после предсказания пространственного строения того или иного соединения с использованием теории ОЭПВО мы вполне можем интерпретировать вид гибридизации центрального атома в этом соединении.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 4. Пользуясь символами: штрих – двухэлектронная связь, точка – электрон валентной оболочки атома, составьте схемы химических связей по методу ВС для молекул SiH_4 , SeCl_2 , SOCl_2 , POCl_3 . Определите, сколько неподеленных пар на центральном атоме каждой из молекул.

Решение. Вы уже должны свободно оперировать электронными конфигурациями атомов. Центральные атомы этих молекул имеют следующие конфигурации валентных оболочек: Si: $3s^2 3p^2$; Se: $4s^2 4p^4$; P: $3s^2 3p^3$; S: $3s^2 3p^4$. В SiH_4 в образовании связей использованы все четыре электрона кремния. В SeCl_2 использованы два из четырех p -электронов селена. В SOCl_2 связь $\text{S}=\text{O}$ двойная, связи $\text{S}-\text{Cl}$ одинарные, для их образования использованы четыре из шести электронов серы. В POCl_3 использованы все пять электронов фосфора, связь $\text{P}=\text{O}$ – двойная.

О т в е т. На атомах кремния и фосфора неподеленных пар нет, на атоме серы одна неподеленная пара, на атоме селена – две.

Пример 5. Высший фторид азота – NF_3 , а фосфора – PF_3 . Объясните это различие с позиций метода ВС.

Решение. Атом азота имеет электронную конфигурацию валентной оболочки $2s^2 2p^3$ с тремя неспаренными электронами, и *других атомных орбиталей с главным квантовым числом 2 не существует*. Промотирование одного из $2s$ -электронов на ближайшую по энергии $3s$ -АО требует очень большой энергии, и поэтому нейтральный атом азота не может образовать более трех ковалентных связей.

У атома фосфора с электронной конфигурацией $3s^2 3p^3 3d^0$ имеются *вакантные $3d$ -АО*, на любую из которых может быть промотирован один из $3s$ -электронов с образованием валентного состояния с пятью неспаренными электронами – $3s^1 3p^3 3d^1$, подготовленного к образованию пяти ковалентных связей. Промотирование электрона в пределах одного слоя ($3s \rightarrow 3d$) требует существенно меньших затрат энергии, чем в случае азота ($2s \rightarrow 3s$).

О т в е т. Молекула NF_3 не существует из-за отсутствия у атома азота доступной по энергии вакантной АО, на которую можно было бы промотировать $2s$ -электрон.

Пример 6. Пользуясь теорией ОЭПВО, предскажите валентный угол в молекуле OF_2 и тип гибридизации атома кислорода.

Р е ш е н и е. Кислород имеет шесть валентных электронов: $2s^2 2p^4$. Два неспаренных p -электрона принимают участие в образовании двух связей с атомами фтора, а остальные четыре электрона остаются неподеленными парами атома кислорода. Всего имеем четыре электронные пары, которые располагаются в вершинах 2HP -тетраэдра вокруг атома кислорода, которому, соответственно, следует присписать состояние sp^3 -гибридизации. Угол между связями $\text{O}-\text{F}$ должен быть несколько меньше тетраэдрического угла $109,5^\circ$, так как НП отталкиваются друг от друга сильнее, чем СП (реально $103,17^\circ$).

О т в е т. Валентный угол в молекуле OF_2 немного меньше $109,5^\circ$, тип гибридизации атома кислорода sp^3 .

Пример 7. Определите, будут ли одинаковы структуры молекул COCl_2 и SOCl_2 .

Р е ш е н и е. Находим общее число электронов вокруг каждого центрального атома. Вокруг атома углерода восемь электронов: 4 от С, 2 от О и 2 от 2Cl . Они образуют две связывающие пары $\text{C}-\text{Cl}$ и один связывающий квартет связи $\text{C}=\text{O}$, которые располагаются в вершинах треугольника. Молекула COCl_2 – плоская.

Вокруг атома серы десять электронов: 6 от S, 2 от О и 2 от 2Cl . Они образуют две связывающие пары $\text{S}-\text{Cl}$, один связывающий квартет связи $\text{S}=\text{O}$ и одну неподеленную пару, которые располагаются в вершинах HP -тетраэдра.

О т в е т. Молекула COCl_2 – плоская, SOCl_2 – пирамидальная (искаженный HP -тетраэдр).

РЕЗЮМЕ

Метод ВС несколько проще для понимания и применения, чем метод МО, но в простом варианте он менее информативен. Например, из его представлений не следует, что молекула кислорода парамагнитна, или что кратные связи включают различные по природе σ - и π -связи. Тем не менее «валентный штрих» – черточка между связанными атомами – очень удобен при изображении графических формул молекул, а теория ОЭПВО дает указания к тому, как надо правильно расположить в пространстве атомы, соединенные валентными штрихами. Все эти представления совершенно необходимы для понимания тех изменений в характере связей, которые происходят при химических превращениях.

ВОПРОСЫ

16. Можно ли считать синонимами понятия «кратность связи» в методе ВС и «порядок связи» в методе МО? Что они обозначают?
17. Приведите по три примера соединений, в которых реализуется sp^3 , sp^2 - и sp -гибридизация.
18. Какое максимальное и минимальное количество гибридных орбиталей может образовать атом азота?
19. Каковы углы между связями, образованными sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридными орбиталями?
20. Сколько чистых p -орбиталей остается у атома, находящегося в состоянии sp -гибридизации? Сколько π -связей он может образовать?
21. Какое максимальное число гибридных орбиталей может образовать атом элемента третьего периода, например фосфора?
22. Перечислите основные положения теории отталкивания электронных пар валентной оболочки.
23. Какие электронные пары – неподеленные или связывающие – сильнее отталкиваются друг от друга?

ЗАДАЧИ

2-22. Пользуясь символами: «—» двухэлектронная связь, «••» электрон валентной оболочки атома, составьте схемы химических связей по методу ВС для молекул: BeCl_2 , NF_3 , SeF_4 , COCl_2 , HCN , SO_2 .

2-23. Пользуясь символами, указанными в задаче 2-22, составьте схемы химических связей по методу ВС для ионов: CO_3^{2-} , NO_2^- , O_2^{2-} , NO_3^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- .

2-24. Принято считать, что в молекуле Cl_2 кратность связи > 1 за счет $\pi_p - \pi_d$ взаимодействия. В рамках метода ВС покажите, какие орбитали и электроны участвуют в этом взаимодействии.

2-25. Пользуясь теорией ОЭПВО, предскажите геометрическое строение молекул: BeCl_2 , SCl_2 , GaCl_3 , CS_2 , NF_3 , PH_3 , TeF_6 .

2-26. Пользуясь теорией ОЭПВО, предскажите геометрическое строение молекул: SF_6 , SnCl_4 , SbF_3 , SiF_4 , SO_3 , CO_2 , AsF_3 , IF_3 .

2-27. Пользуясь теорией ОЭПВО, предскажите геометрическое строение ионов: PH_4^+ , NO_3^- , ClO_2^- , NH_2^- , NO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- .

2-28. Выпишите из ряда CH_4 , BF_3 , H_3O^+ , SF_4 , SeF_4 , PCl_3 , AlH_3^- , GaI_3 , TeCl_4 , NH_3 , XeF_4 , AsF_4^- , ICl_4^- , AlCl_3 следующие частицы:

а) тетраэдрические; б) треугольные; в) квадратные; г) пирамидальные; д) имеющие НП; е) не имеющие НП.

2-29. Определите геометрию следующих частиц и выпишите плоские частицы: SeOCl_2 , BeCl_2 , AlI_3 , NOCl , COCl_2 , BrF_3 , NF_3 , SO_2 , SO_3^{2-} , SO_3 , SO_4^{2-} , CO_2 , BCl_3 .

2-30. Выберите из приведенного ряда изоэлектронные частицы: NO , NO^+ , NO^- , CO , CN , CN^+ , CN^- , N_2 , O_2^- .

Глава 3. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ

3.1. МОЛЬ. МОЛЯРНАЯ МАССА. МОЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Атом, молекула
2. Элемент, простое вещество
3. Моль, число Авогадро
4. Химическая формула, химическая реакция
5. Схема реакции, уравнение реакции

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Хотя реальные химические взаимодействия протекают между молекулами, атомами, ионами, но только в очень сложных, специальных экспериментах удастся осуществлять взаимодействие двух или нескольких частиц. Обычная химия оперирует количествами веществ, сопоставимых с молем, т. е. с очень большим числом частиц.

Например, уравнение реакции железа с серой



говорит о том, что во взаимодействии участвуют 1 моль атомов железа и 1 моль атомов серы или любое другое, но обязательно одинаковое число молей атомов железа и серы.

В реакции



участвуют 2 моль атомов алюминия и 3 моль молекул иода или любое другое число молей в отношении 2 : 3.

Число частиц в одном моле ($6,02 \cdot 10^{23}$) невообразимо велико и отсчитать моль атомов железа или моль молекул иода абсолютно невозможно, а прибора, отмеривающего определенное число молей, в природе, увы, не существует. В то же время, атомы, ионы, молекулы имеют массу и объем, следовательно, моль каждого вещества имеет определенную массу (мольную или, чаще говорят, молярную массу) и определенный (мольный или молярный) объем. Это позволяет связать количество вещества (число молей) с

массой вещества и его объемом. Именно массой и объемом оперирует химик, задавая определенное число молей.

Молярная масса вещества численно равна его атомной, молекулярной или формульной массе, выраженной в атомных единицах массы. Обратите внимание: *молярная* масса производится от слова *моль*, и этот термин приложим к любому молю – атомов, молекул, ионов и т. д. Единицей молярной массы в СИ является $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$, но в химии обычно используют $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Молярная масса вещества практически не зависит от условий.

Молярный объем обычно используется для определения числа молей газов, так как *при одинаковых условиях молярные объемы всех газов практически одинаковы*. Принято относить молярные объемы газов к нормальным условиям: температуре 0°C и давлению $101,325 \text{ кПа}$ (101 кПа). При нормальных условиях молярный объем газа равен $22,4 \text{ л}$. Единицей молярного объема в СИ является $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, но в химии обычно используют $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Молярный объем газа сильно зависит от условий и в этом разделе мы будем оперировать только «нормальным» молярным объемом. Молярные объемы твердых и жидких веществ в отличие от молярных объемов газов специфичны для каждого вещества и редко применяются при расчетах.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Все атомные массы берутся с одним знаком после запятой.

Пример 1. В лаборатории трихлорид железа – хлорид железа(III) – получают, действуя хлором на железо. Найдите массу железа и объем хлора, необходимые для получения 2 г FeCl_3 .

Решение. Прежде всего надо написать *схему* химической реакции:



Затем расставить стехиометрические коэффициенты, обеспечивающие материальный баланс, и превратить схему химической реакции в *уравнение* химической реакции:



Уравнение химической реакции показывает, что из двух молей атомов железа и трех молей молекул хлора получается два моля трихлорида железа.

Дальше возможно два пути:

1) перевести количества (числа молей) всех участников реакции в соответствующие массы и объемы и рассуждать на языке граммов и литров, или

2) продолжать рассуждения на языке количества веществ – чисел молей.

Как правило, предпочтительнее, удобнее второй путь.

На этом пути надо найти, какому количеству вещества (числу молей n) соответствуют 2 г FeCl_3 . Для этого нужно массу образца разделить на молярную массу вещества: $n = m/M$. Молярная масса FeCl_3 численно равна его молекулярной массе. Молекулярную массу трихлорида железа определим, просуммировав атомные массы железа и хлора, взятые из таблиц, обычно из периодической системы химических элементов:

$$M(\text{FeCl}_3) = 55,8 + 3 \cdot 35,5 = 262,3$$

Отсюда $M = 262,3 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Тогда количество трихлорида железа, содержащееся в 2 г FeCl_3 равно $n = m/M = 2 \text{ г} / 262,3 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,007624857 \text{ моль}$. Современный калькулятор может выдать на табло и большее число значащих цифр, но нужно всегда помнить, что *точность расчета диктуется условиями задачи*. В данном случае масса продукта задана одной значащей цифрой и явно нет необходимости (и, строго говоря, возможности) находить n более чем с двумя значащими цифрами. Итак, $n = 0,0076 \text{ моль}$.

Из уравнения реакции следует, что для получения 0,0076 моль FeCl_3 нужно взять такое же (0,0076 моль) количество железа и в полтора раза большее (0,0114 моль) количество хлора.

Теперь можно легко перейти от чисел молей к массе железа и объему хлора:

$$m(\text{Fe}) = 55,8 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 0,0076 \text{ моль} = 0,424 \text{ г}$$

$$V(\text{Cl}_2) = 22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 0,0114 \text{ моль} = 0,255 \text{ л}$$

Строго говоря, полученные значения тоже требуют округления и ответ должен быть таким: для получения 2 г FeCl_3 необходимо 0,42 г железа и 0,26 л хлора, измеренных при нормальных условиях (н.у.).

О т в е т : $m(\text{Fe}) = 0,42 \text{ г}$; $V(\text{Cl}_2) = 0,26 \text{ л (н.у.)}$.

Пример 2. Хлор для хлорирования железа получают, действуя концентрированной соляной кислотой на диоксид марганца. Найдите массу MnO_2 и объем соляной кислоты с массовой долей HCl 32 % и плотностью $1,16 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$, необходимые для получения такого объема хлора, который вступает в реакцию с 0,42 г железа.

Решение. Во-первых, надо определить объем хлора, т. е. решить предыдущую задачу. Решили: $V(\text{Cl}_2) = 0,255 \text{ л}$, что соответствует 0,0114 моль.

Хлор получается по реакции:



Из уравнения реакции видно, что для получения 1 моль Cl_2 нужно такое же количество MnO_2 . Следовательно, для получения 0,0114 моль Cl_2 нужно 0,0114 моль MnO_2 . Молярная масса диоксида марганца $M(\text{MnO}_2) = 86,9 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, а его масса, нужная для реакции, равна: $m = nM = 0,0114 \text{ моль} \cdot 86,9 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,99 \text{ г}$.

Сложнее с кислотой. Из уравнения реакции видно, что для получения 1 моль Cl_2 нужно 4 моль HCl . Следовательно, для получения 0,0114 моль Cl_2 нужно 0,0456 моль HCl . Такое количество хлороводорода имеет массу

$$m = nM = 0,0456 \text{ моль} \cdot 36,5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 1,66 \text{ г}$$

Теперь надо найти массу соляной кислоты с массовой долей HCl 32 %, содержащую 1,66 г хлороводорода. Обычно это делают, решая пропорцию:

$$\text{В } 100 \text{ г раствора} \quad \text{---} \quad 32 \text{ г HCl}$$

$$\text{В } x \text{ г раствора} \quad \text{---} \quad 1,66 \text{ г HCl}$$

Отсюда $x = 1,66 \cdot 100 / 32 = 5,2 \text{ г}$. Объем кислоты составляет $V = m/\rho = 5,2 \text{ г} / 1,16 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1} = 4,48 \approx 4,5 \text{ мл}$. При округлении результата учитываем, что цена деления обычной мерной посуды составляет 0,1 мл.

Ответ: Для получения хлора, необходимого для реакции с 0,42 г железа, нужно 0,99 г диоксида марганца и 4,5 мл 32 %-й соляной кислоты.

РЕЗЮМЕ

Информация, получаемая в результате решения подобных задач, чрезвычайно полезна. Вы начинаете представлять себе соотношения количеств веществ, их масс и объемов. Нужно научиться быстро ориентироваться в этих величинах, легко переходить от одной к другой. При дальнейшем обсуждении химических проблем Вы уже будете достаточно хорошо понимать, что массе вещества в 1–5 г соответствуют сотые доли моля, и работая с небольшими массами веществ, можно получать значительные объемы газов.

ВОПРОСЫ

1. Докажите, что закон кратных отношений есть неперенное следствие атомного строения вещества.
2. Основываясь на законе простых объемных отношений, покажите вслед за Авогадро, что газообразные водород и кислород не могут состоять из одноатомных частиц.
3. В реакции при нормальных условиях участвуют 1 моль газа А и 1 моль газа В. Может ли в результате реакции образоваться 10 моль газа С?
4. В реакции при нормальных условиях участвуют 1 л газа A_x и 1 л газа B_y . При каких значениях x и y в результате реакции получится 2 л газа АВ?

5. Объясните, почему число частиц в моле равно $6,0229 \cdot 10^{23}$, а не какому-либо другому числу?
6. Интересно, сколько Вы насчитаете реально существующих при обычных условиях веществ, молярные массы которых меньше, чем $5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$?
7. Что больше при нормальных условиях: молярный объем металлического алюминия или молярный объем газообразного водорода?
8. Оцените, сколько молей воды Вы зачерпнете столовой ложкой, которая обычно вмещает примерно 18 мл.
9. Оцените в уме, сможете ли Вы разглядеть пузырек болотного газа, поднимающийся со дна пруда, если в нем заключено 0,001 моль метана?
10. Сможете ли Вы разглядеть поднимающийся со дна пруда пузырек болотного газа, если число молекул метана в нем равно числу людей, живущих на Земле?

ЗАДАЧИ

3-1. Современные стандартные аналитические весы позволяют определять массу навески с погрешностью 10^{-4} г. Если взята навеска алюминия массой 1,0028 г, то какова относительная погрешность в числе молей алюминия в этой навеске? На сколько штук атомов можно ошибиться при таком взвешивании?

3-2. Объем газа зависит от давления и температуры, которые могут меняться даже в процессе измерения, поэтому относительная ошибка в определении объема газа, как правило, составляет 0,1 %. Отмерив при нормальных условиях с такой точностью 10 мл гелия, на сколько атомов мы можем ошибиться?

3-3. Какое количество (число молей) ZnCl_2 получится при действии избытка хлора на 2,7531 г цинка?

3-4. Какое количество (число молей) P_2O_3 получится при сжигании 30,5738 г фосфора в избытке кислорода?

3-5. Какой объем хлора (н.у.) прореагирует с цинком при получении 5,7382 г ZnCl_2 ?

3-6. Какой объем кислорода (н.у.) прореагирует с фосфором при получении 70,0202 г P_2O_3 ?

3-7. Мы привыкли оперировать объемами газов и не задумываемся об их массах. Вычислите массу воздуха ($M_{\text{ср}} = 29 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$), находящегося в литровой колбе при н.у.

3-8. Найдите массу воды, образовавшейся в бомбе после взрыва смеси 10,00 мл водорода и 20,00 мл кислорода. В атмосфере какого газа будет находиться полученная вода?

3-9. В пробирку с нагретым жидким бромом бросили кусочек металлического алюминия массой 0,06 г. В результате бурной реакции получился трибромид алюминия. Вычислите массу получившегося вещества и минимальный объем брома ($\rho = 3,10 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$), который следует налить в пробирку, имея в виду, что в процессе бурной реакции половина брома просто испаряется, не вступая в реакцию.

3-10. Наиболее долгоживущий β -радиоактивный изотоп франция $^{223}_{87}\text{Fr}$ имеет период полураспада 22 мин. Сколько этого нуклида надо

иметь в начале эксперимента по определению растворимости перхлората франция FrClO_4 , если первая стадия – выделение соли в чистом виде – требует два часа, а для самого определения растворимости нужно 0,01 г соли?

3.2. СОСТАВ ВЕЩЕСТВА

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Эмпирическая формула химического соединения
2. Простейшая формула химического соединения
3. Истинная формула химического соединения
4. Массовая доля элемента в химическом соединении

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

В химической практике под составом вещества чаще всего понимают соотношение числа атомов в молекуле вещества, молчаливо полагая, что формулы немолекулярных веществ соответствуют их молекулам. Например, молекула хлороводорода – HCl – состоит из одного атома хлора и одного атома водорода, или молекула диоксида кремния SiO_2 образована одним атомом кремния и двумя атомами кислорода, хотя, конечно, в кристалле SiO_2 никаких молекул нет, и в этом случае речь идет о молярных соотношениях атомов в твердом теле.

Соотношение числа атомов в молекуле вещества, найденное опытным путем, соответствует эмпирической – простейшей формуле. Далеко не всегда простейшая формула вещества, особенно органических соединений, соответствует действительной формуле молекулы. Например, хорошо известны вещества, с соотношением атомов HO , CH , действительные формулы которых – H_2O_2 , C_2H_2 и C_6H_6 . Для перехода от простейшей к истинной – молекулярной – формуле необходимы какие-либо дополнительные сведения, например о молярной массе вещества.

С другой стороны, состав – это все-таки соотношение масс элементов, образующих данное вещество. Именно соотношение масс – массовые доли элементов химии получают в результате химического анализа, и из этого соотношения выводится простейшая химическая формула вещества. Отсюда следует, что необходимо научиться определять массовые доли элементов в соединениях с известной формулой и, наоборот, выводить простейшую химическую формулу вещества, зная соотношение масс элементов – их массовые доли в веществе.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 3. Вычислите массовые доли элементов в гидрокарбонате кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Решение. Массовая доля элемента в соединении равна отношению массы этого элемента в 1 моль соединения к массе моля соединения. Находим $M(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 40,1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} + 2(1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} + 12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} + 16 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 3) = 162,1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Массовая доля кальция составляет: $\omega(\text{Ca}) = 40,1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} / 162,1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,2473781 = 0,2474$, или 24,74 %, массовая доля водорода: $\omega(\text{H}) = 2 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} / 162,1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,0123$, или 1,23 %, $\omega(\text{C}) = 14,81$ %, $\omega(\text{O}) = 59,22$ %. Для проверки просуммируем найденные массовые доли: $24,74 + 1,23 + 14,81 + 59,22 = 100,00$ %.

Ответ. $\omega(\text{Ca}) = 24,74$ %; $\omega(\text{H}) = 1,23$ %; $\omega(\text{C}) = 14,81$ %; $\omega(\text{O}) = 59,22$ %.

Пример 4. Не проводя вычислений, сообразите, в каком из хлоридов массовая доля хлора наибольшая: BaCl_2 , FeCl_2 , MgCl_2 , ZnCl_2 ?

Решение. Массовая доля элемента в соединении равна отношению массы этого элемента в 1 моль соединения к массе моля соединения. Следовательно, *наибольшая* массовая доля хлора будет в том соединении, в котором второй элемент имеет *наименьшую* атомную массу, т. е. в MgCl_2 .

Ответ. В MgCl_2 .

Пример 5. В одном из оксидов серы массовая доля кислорода составляет 49,92 %. Определите простейшую химическую формулу этого оксида.

Решение. Очевидно, что массовая доля серы в этом оксиде равна 50,08 %. Следовательно, в 100 г оксида содержится 50,08 г серы и 49,92 г кислорода и можно найти количества (числа молей) атомов серы и кислорода в 100 г оксида. $n(\text{S}) = 50,08 / 32,1 = 1,56$ моль, $n(\text{O}) = 49,92 / 16 = 3,12$ моль. Отсюда видно, что в 100 г оксида число молей атомов кислорода в два раза больше числа молей атомов серы: $3,12 \text{ моль} / 1,56 \text{ моль} = 2,00$. Такое же соотношение чисел молей атомов сохранится и в любой другой массе оксида, в частности в $m = M$. Значит, в 1 моль оксида на 1 моль атомов серы приходится 2 моль атомов кислорода и простейшая формула оксида – SO_2 .

Ответ. Простейшая формула оксида – SO_2 .

Пример 6. Анализ вещества, полученного путем окисления меди кислородом при 1000 °С, показал, что в навеске 0,4637 г содержится 0,4119 г меди. Определите простейшую химическую формулу этого вещества.

Решение. I вариант. Очевидно, что полученное вещество является оксидом. Находим массовые доли элементов: $\omega_{\text{Cu}} = (0,4119/0,4637) \cdot 100 \% = 88,83 \%$, $\omega_{\text{O}} = 100,00 - 88,83 = 11,17 \%$. Находим числа молей элементов в 100,00 г оксида: $n_{\text{Cu}} = 88,83/63,5 = 1,399$ моль, $n_{\text{O}} = 11,17/16 = 0,698$ моль. Находим отношение чисел молей: $n_{\text{Cu}}/n_{\text{O}} = 1,399/0,698 = 2,00$. Простейшая формула оксида Cu_2O .

II вариант. Поскольку отношение чисел молей не зависит от массы вещества, находим числа молей атомов элементов в исходной навеске: $n_{\text{Cu}} = 0,4119/63,5 = 0,00649$ моль, $n_{\text{O}} = (0,4637 - 0,4119)/16 = 0,00323$ моль. Находим отношение чисел молей атомов: $n_{\text{Cu}}/n_{\text{O}} = 2,00$. Простейшая формула оксида Cu_2O . Очевидно, что этот вариант решения проще.

О т в е т. Формула продукта окисления меди – Cu_2O .

Пример 7. Вычислите массовую долю воды в кристаллогидрате: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Решение. В этом случае в качестве «элемента» выступает вода. Находим молярную массу кристаллогидрата: $M(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 241,4 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Находим массу воды в 1 моль кристаллогидрата: $6 \text{ моль} \cdot 18,0 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 108,0 \text{ г}$. Находим массовую долю воды в кристаллогидрате, как отношение массы воды к массе моля кристаллогидрата: $108,0 \text{ г} / 241,4 \text{ г} = 0,4474$, или $44,74 \%$.

О т в е т. Массовая доля воды в кристаллогидрате $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ равна $44,74 \%$.

Пример 8. После прокаливания образца горькой соли (кристаллогидрата сульфата магния) масса образца уменьшилась на $51,12 \%$. Определите формулу кристаллогидрата.

Решение. Уменьшение массы образца определяется потерей воды. Если принять, что масса навески кристаллогидрата, взятой для прокаливании, равна 100 г, то масса потерянной воды равна $51,12 \text{ г}$, что составляет $51,12/18 = 2,84$ моль. Масса оставшегося безводного сульфата магния равна $100 - 51,12 = 48,88 \text{ г}$, что составляет $48,88/120,4 = 0,406$ моль. Находим отношение чисел молей воды и сульфата, т. е. сколько молей воды приходится на 1 моль безводного сульфата магния: $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{MgSO}_4) = 2,84/0,406 = 6,995 = 7$.

О т в е т. Формула кристаллогидрата сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

РЕЗЮМЕ

Решение задач подобного типа дает Вам возможность лучше усвоить взаимосвязь между мольными и массовыми соотношениями, поскольку в химии приходится оперировать и тем, и

другим. Чтобы скрасить рутинные вычисления, а они необходимы для тренировки, в качестве примеров взяты незнакомые Вам, но хорошо известные химические соединения.

ВОПРОСЫ

11. Какую информацию несет химическая формула вещества?
12. Как Вы считаете, что обозначают индексы в химической формуле: соотношение чисел атомов элементов в молекуле вещества, соотношение чисел молей элементов в моле вещества, соотношение масс элементов в единице массы вещества?
13. Можно ли, исходя из химической формулы вещества, определить массовые доли элементов в этом веществе?
14. Достаточно ли простейшей формулы химического соединения для того, чтобы рассчитать его состав, или для этого необходима истинная формула?
15. Оцените, в каком оксиде массовая доля кислорода больше: в H_2O или в CO_2 ?
16. Может ли быть одинаковой массовая доля кислорода в оксидах, имеющих существенно разные химические формулы? Например, CaO и BrO_2 ?
17. На пакете с удобрением написано: «Минеральное удобрение хлористый калий. Содержание K_2O 40,3 %». Как Вы понимаете, что значат эти 40,3 %?

ЗАДАЧИ

- 3-11. Рассчитайте массовые доли элементов в карбиде алюминия Al_4C_3 .
- 3-12. Рассчитайте массовые доли элементов в пентаборане B_5H_9 .
- 3-13. Рассчитайте массовые доли элементов в оксонитрате висмута BiONO_3 .
- 3-14. Рассчитайте массовую долю кислорода в пиррофосфате уранила $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$.
- 3-15. Рассчитайте массовую долю водорода в хлороводородной и серной кислотах. Как соотносятся объемы водорода, получаемые из одинаковых масс этих кислот?
- 3-16. Сообразите, в какой из известных Вам кислот массовая доля водорода наибольшая.
- 3-17. В пиротехнике в качестве окислителей широко используются соли кислородных кислот хлора, так как они полностью отдают кислород, превращаясь в хлориды. Рассчитайте, в какой из солей: KClO_4 или NaClO_3 , – массовая доля кислорода больше.
- 3-18. Какая из селитр, используемых как азотные удобрения: KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, – содержит максимальную массовую долю азота?
- 3-19. Найдите простейшую формулу оксида фосфора, массовая доля кислорода в котором 56,34 %.
- 3-20. При высоких температурах существует оксид серы, содержащий 33,33 % кислорода. Найдите простейшую формулу этого оксида.

3-21. Массовая доля бора в одном из его карбидов составляет 0,7842. Найдите простейшую формулу этого карбида.

3-22. Одно из соединений иода с кислородом содержит 77,90 % иода. Найдите простейшую формулу этого соединения.

3-23. Составьте формулу кислоты, содержащей 2,04 % водорода и 32,72 % серы.

3-24. Найдите формулу соли, образованной двухосновной кислотой и имеющей состав: 11,32 % углерода, 45,28 % кислорода и 43,40 % натрия.

3-25. Найдите формулу соли, образованной двухосновной кислотой и имеющей состав: 47,74 % кислорода, 34,33 % натрия и 17,91 % углерода.

3-26. Найдите формулы средних солей двухосновных кислот серы, имеющих следующие составы:

	1	2	3	4	5
$\omega(\text{K})$	0,2893	0,4487	0,4107	0,2584	0,4940
$\omega(\text{S})$	0,2374	0,1842	0,3372	0,4243	0,2028
$\omega(\text{O})$	0,4734	0,3672	0,2521	0,3173	0,3032

3-27. Составьте формулу нитрата, содержащего, кроме кислорода, 5,0 % водорода и 35,0 % азота.

3-28. Составьте формулу карбоната, содержащего 12,0 % углерода.

3-29. Найдите массовую долю воды в пентагидрате тиосульфата натрия, формула которого $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

3-30. На сколько процентов уменьшится масса навески 2,5371 г кристаллической соды (декагидрат) после ее прокаливании до полного обезвоживания?

3-31. Кристаллогидрат хлорида магния содержит 53,15 % воды. Составьте формулу этого кристаллогидрата.

3-32. Кристаллогидрат сульфата марганца содержит 37,34 % воды. Составьте формулу этого кристаллогидрата.

3-33. После прокаливании навески 0,6583 г кристаллогидрата сульфата никеля потеря массы составила 0,2955 г. Определите формулу кристаллогидрата сульфата никеля.

Глава 4. ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

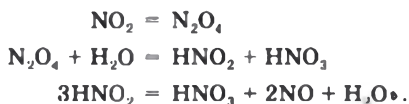
Дайте определения следующих понятий:

1. Химическая система
2. Агрегатное состояние вещества
3. Фаза
4. Гомогенная система
5. Гетерогенная система
6. Условия существования системы
7. Внешняя среда
8. Открытая, закрытая, изолированная система

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Понятие системы как обособленного множества чего-либо широко используется в науке. Нам, в общем, понятно, чем различаются физическая система, химическая система, биологическая система, экономическая система, политическая система и т. д.

Понятие «химическая система», как правило, применяется в двух вариантах: во-первых, когда обозначается совокупность химических элементов, образующих определенное множество химических соединений. Например: «В системе олово – кислород существует только два оксида – SnO и SnO_2 ». Во-вторых, когда ограничивается набор химических соединений, между которыми могут протекать различные реакции. Например: «В системе оксид азота(IV) – вода в отсутствие кислорода протекают следующие реакции:



В разделе «Общая химия» мы будем использовать в основном второй смысловой вариант понятия система и будем рассматривать химически реагирующие системы.

Важно понимать, что любая химическая система, с одной стороны, состоит из атомов, молекул или ионов как простейших «химических» частиц, но, с другой стороны, создается из вполне конкретных веществ. В системе эти вещества могут химически реагировать между собой, могут просто смешиваться, а могут и сохранять свою индивидуальность.

Рассматриваемая система должна быть отделена от остального пространства. Граница системы может быть вполне конкретна – стенки стакана, баллона, реактора, а может быть обозначена лишь мысленно – граница пламени. Все, что не вошло в границы системы, называется *внешней средой*. По отношению к внешней среде системы делятся на *открытые, закрытые и изолированные*.

В зависимости от условий вещества, образующие систему, могут находиться в любом из трех агрегатных состояний: твердом, жидком или газообразном.

Однородная по составу, по химическим и физическим свойствам часть системы, отделенная от других частей поверхностями раздела, называется фазой.

Обычно в химической системе может быть: а) несколько твердых фаз, б) одна или (реже) две жидкие фазы и в) всегда только одна газовая фаза. Фазы отделены друг от друга поверхностями раздела. Следует особо отметить, что *измельчение фазы не увеличивает числа фаз*: фаза может быть образована или одним большим правильным кристаллом, или двумя кристаллами, или миллионом мелких кристалликов – если химический состав и свойства всех кристаллов одинаковы, то они образуют одну фазу. Точно так же любое число капель жидкости, если только они одинаковы по составу и свойствам, образует одну фазу.

Фазы могут быть постоянного и переменного состава. Фазами постоянного состава являются твердые или, реже, жидкие чистые химические соединения. Постоянство состава таких фаз внутри системы в большинстве случаев обеспечивается тем, что они не растворяют в себе все другие вещества, образующие систему. Например, в системе, образованной медью и концентрированной серной кислотой, идет реакция



В такой системе сосуществуют три фазы: твердая фаза – медь, жидкая фаза – жидкий раствор, содержащий воду, серную кислоту и сульфат меди, и газовая фаза – газовый раствор, содержащий оксид серы(IV) и водяной пар. В процессе реакции меняется состав жидкого раствора: уменьшается количество кислоты, но увеличиваются количества воды и соли; меняется состав и газового раствора. Что же касается твердой фазы, то в процессе реакции уменьшается ее масса, но состав не меняется: вплоть до момента своего исчезновения (если, конечно, хватит кислоты!) твердая фаза остается чистой медью.

Отметим, что существуют и твердые фазы переменного состава, например сплавы, смешанные кристаллы и так называемые нестехиометрические соединения.

По числу фаз системы делятся на однофазные – *гомогенные*, и многофазные – *гетерогенные*. Гомогенные системы переменного состава называют, как правило, растворами.

Для того чтобы можно было обсуждать состояние системы, должны быть точно указаны условия, при которых она находится. Для открытых систем обычно указываются давление и температура, для закрытых и изолированных – еще и объем.

Так, приведенный выше пример системы «оксид азота(IV) – вода» не позволяет ничего сказать о фазовом составе системы, так как ничего не сказано об условиях, при которых она рассматривается. Пусть эта система находится при температуре 20 °С и давлении 101 кПа. Тогда можно допустить, что в ней существуют две фазы: 1) жидкая – водный раствор кислот и оксидов и 2) газовая – газовый раствор оксидов, водяного пара и, возможно, паров кислот. Хотя при такой информации можно допустить и другой вариант, а именно, что количество воды мало и она вся находится только в виде пара. В этом случае система может оказаться однофазной. Отсюда следует, что, *характеризуя систему, необходимо указывать число и характер существующих в ней фаз.*

Есть три случая, когда условия (давление и температура) указываются одним словом:

нормальные условия – $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 101,325\text{ кПа}$;

стандартные условия – $T = 298\text{ К}$, $P = 101,325\text{ кПа}$;

обычные условия – комнатная температура и атмосферное давление, т. е. температура 18–25 °С и давление около 101 кПа. Отметим, что хотя точное значение стандартного (нормального) атмосферного давления 101,325 кПа, обычно *при решении задач используют округленное значение 101 кПа.*

Нормальные и стандартные условия определены однозначно. Обычные условия не столь конкретны, но все же достаточны для того, чтобы во многих случаях определить возможный фазовый состав системы. Например, когда мы говорим: «При обычных условиях цинк легко реагирует с соляной кислотой с выделением водорода», то, очевидно, имеется в виду открытая гетерогенная система, в которой существуют три фазы: твердая фаза постоянного состава – металлический цинк и две фазы переменного состава – жидкий раствор и газовый раствор.

При обсуждении любых химических реакций всегда нужно представлять себе, как выглядит реагирующая система, каков ее фазовый состав.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. В соляную кислоту при обычных условиях всыпали смесь порошков карбоната кальция и оксида кремния. Сколько

и какие фазы будут существовать в реагирующей системе и будут ли среди них фазы постоянного состава?

Р е ш е н и е . Прежде всего надо написать уравнения возможных химических реакций:



Следует вспомнить: соляная кислота – это раствор газа HCl в воде; хлористый кальций хорошо растворим; оксид углерода(IV) CO₂ при обычных условиях газ, заметно растворимый в воде. Следовательно, в системе должно быть, по крайней мере, *две фазы переменного состава*: 1) водный раствор, содержащий HCl, CaCl₂ и CO₂, причем в процессе реакции количество HCl в растворе уменьшается, а количество CaCl₂ растет; 2) газовый раствор, содержащий HCl, CO₂ и водяной пар, причем в процессе реакции доля HCl в газе уменьшается, а доля CO₂ растет.

Важно понимать, что *смесь порошков – это смесь твердых фаз*, конечно, в том случае, если при указанных условиях между ними не может быть реакции. Следовательно, в системе присутствуют *две твердые фазы постоянного состава*, причем масса одной из них (CaCO₃) в процессе реакции уменьшается, а масса другой (SiO₂) не меняется.

О т в е т . В системе четыре фазы: две твердые фазы постоянного состава, водный раствор и газовый раствор.

РЕЗЮМЕ

Проводя любую реакцию, мы создаем некую химическую систему. В тех задачах, которые будут Вам предлагаться в последующих разделах, далеко не всегда оговариваются все условия, необходимые для полной характеристики реагирующей системы. Умение представить себе, как может реально выглядеть реагирующая система, во многих случаях поможет Вам правильно понять условие предлагаемой задачи.

ВОПРОСЫ

1. Как Вы считаете, существуют ли такие гетерогенные системы, которые при изменении температуры и давления могут перейти в гомогенные?
2. Можно ли при стандартных условиях иметь гомогенную газовую систему, полученную смешением равных объемов газов хлороводорода и аммиака?
3. Известно, что при смешении растворов хлорида бария и серной кислоты выпадает осадок очень малорастворимого сульфата бария. Представьте себе гомогенную систему, образованную прозрачным разбавленным раствором серной кислоты. После добавления к нему

одной капли раствора хлорида бария раствор стал непрозрачным. Можно ли по-прежнему считать систему гомогенной?

4. Чем похожи и чем различаются открытая и закрытая системы, образованные карбонатом кальция и азотной кислотой?

ЗАДАЧИ

4-1. При обычных условиях в колбе находится система, образованная: кислородом, азотом, оксидом углерода(IV). Определите, сколько фаз в этой системе.

4-2. Сколько и какие фазы будут существовать при нормальных условиях в системе, полученной смешением 2,24 л хлороводорода и 1,12 л аммиака?

4-3. Сколько и какие фазы будут существовать в реагирующей системе, полученной при нагревании карбоната кальция выше температуры его разложения?

4-4. При растворении ртути в азотной кислоте получается нитрат ртути(II), оксид азота(II) и вода. Сколько и какие фазы будут существовать в реагирующей системе и будут ли среди них фазы постоянного состава?

4-5. Какие из перечисленных систем являются гомогенными:

1) система, полученная после смешения бурого оксида азота(IV) с воздухом;

2) система, полученная после добавления к воде небольших количеств сначала серной, а затем фосфорной кислот;

3) система, полученная после растворения в воде небольшого количества смеси нитратов натрия, калия и магния;

4) система, полученная после добавления к воде небольшого количества смеси хлорида бария и сульфата калия;

5) система, представляющая собой содержимое закрытой колбы, наполовину заполненной раствором медного купороса;

6) система, полученная после добавления воды к смеси тонко измельченных серы и графита;

7) система, представляющая собой содержимое закрытой колбы, наполовину заполненной раствором, полученным в результате насыщения воды газообразным хлороводородом;

8) система, полученная после насыщения раствора нитрата серебра газообразным иодоводородом;

9) система, полученная при 500 °С в запаянной ампуле после полного разложения в ней хлорида аммония;

10) система, образованная жидким бромом и его паром.

4-6. Какие из перечисленных систем могут, а какие не могут быть гомогенными:

1) содержимое закрытой бутылки «Coca-Cola»;

2) содержимое закрытой бутылки с молоком;

3) чай, налитый в стакан;

4) содержимое пустой кастрюли, закрытой крышкой;

5) налитый в стакан кофе, сваренный по-турецки;

6) содержимое закрытой банки с вишневым вареньем;

7) налитый в стакан прозрачный яблочный сок;

8) маринад для огурцов уже с солью, сахаром и уксусом, но еще без специй.

Глава 5. ГАЗОВЫЕ СИСТЕМЫ

5.1. ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Идеальный газ
2. Реальные газы

Дайте формулировки основных газовых законов: Бойля – Мариотта, Гей-Люссака – Шарля, Авогадро.

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Газовая фаза является составной частью большинства химических систем, поскольку многие реакции идут с участием газов либо как исходных веществ, либо как продуктов этих реакций. Кроме того, изменение условий существования системы, в частности температуры, приводит к изменению состава газовой фазы в результате испарения веществ при повышении температуры или их конденсации при ее понижении. Так, при нормальных или стандартных условиях вода участвует в большинстве реакций как жидкость, но в реакциях *горения* водородсодержащих веществ она, безусловно, образуется в газообразном состоянии. При стехиометрических расчетах часто приходится вычислять количество или массу газа исходя из его объема, измеренного при самых разных условиях. Это означает, что нужно хорошо понимать газовые законы, уверенно владеть техникой их использования при расчетах. Следует иметь в виду, что все так называемые газовые законы относятся к идеальному газу, а для реальных газов они выполняются тем лучше, чем меньше давление газа. Опыт показывает, что *при давлениях, близких к стандартному и ниже, практически все газы можно считать идеальными* и без заметных ошибок использовать газовые законы.

Количественной характеристикой газа чаще всего является его объем при определенных давлении и температуре или его парциальное давление в смеси газов.

На основании закона Авогадро можно точно определить молекулярную массу частиц, образующих газ. Химики широко ис-

пользуют этот метод для определения истинных формул молекул газов и паров.

Во всех случаях надо уметь правильно оперировать такими характеристиками газа, как масса, объем, количество (число молей) при любых изменениях условий. И еще. В практике химических лабораторий помимо единицы давления в СИ – Паскаля (кПа) широко используются и другие единицы давления, в частности атмосфера (атм) и миллиметры ртутного столба (мм рт.ст.). При расчетах по уравнению Менделеева – Клапейрона бывает удобно сразу вводить переводные множители, включая их в значение R . В таких случаях используются следующие значения R :

Единица давления	Единица объема	Значение R
Па	м ³	$8,31 \text{ Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
кПа	л	$8,31 \text{ кПа} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
атм	л	$0,0821 \text{ атм} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
мм рт.ст.	мл	$62\,400 \text{ мм рт.ст.} \cdot \text{мл} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$

Вы должны уметь быстро и правильно переходить от одних единиц к другим. Достичь этого можно только путем тренировки в решении задач.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Как изменится давление газа, если его объем увеличить в 2 раза?

Решение. Задача имеет решение только в том случае, если, во-первых, число молей газа осталось неизменным, и, во-вторых, температура постоянна. Обычно при такой постановке вопроса оба эти обстоятельства подразумеваются. В этом случае $P_1V_1 = P_2V_2$, откуда $P_2 = P_1 \cdot (V_1/V_2) = P_1 \cdot (1/2) = 0,5P_1$.

Ответ. Давление газа уменьшится в два раза.

Пример 2. Как нужно изменить температуру газа, чтобы его давление возросло на 10 %?

Решение. Задача имеет решение только в том случае, если число молей газа и его объем остаются постоянными. Обычно при такой постановке вопроса оба эти обстоятельства подразумеваются. В этом случае $P_1/T_1 = P_2/T_2$. По условию $P_2 = 1,1P_1$. Тогда $T_2 = 1,1T_1$, значит, температура должна возрасти на 10 %. *Обратите внимание: на 10 % должна возрасти абсолютная температура!*

Ответ. Абсолютную температуру газа надо увеличить на 10 %.

Пример 3. Объем водорода в воздушном шарике при стандартных условиях 5 л. Найдите массу водорода (натяжением оболочки шарика пренебречь).

Решение. I вариант. Стандартные условия – это $T = 298 \text{ К}$ и $P = 101 \text{ кПа}$. Пересчитаем объем водорода на нормальные условия. При этом давление сохраняется, а температура понижается до 273 К . $V_1/T_1 = V_0/T_0$, $5/298 = V_0/273$, откуда $V_0 = 4,6 \text{ л}$. При нормальных условиях в объеме $22,4 \text{ л}$ содержится 1 моль газа, который в случае водорода имеет молярную массу $2 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Тогда $m(\text{H}_2) = (4,6 \text{ л}/22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}) \cdot 2 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,4 \text{ г}$.

II вариант. При расчете числа молей газа или его массы в условиях, отличных от нормальных, как правило, удобнее прямо использовать уравнение Менделеева – Клапейрона: $PV = (m/M)RT$. Откуда

$$m = (PV/RT) \cdot M = [(101 \text{ кПа} \cdot 5 \text{ л})/(8,31 \text{ кПа} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 298 \text{ К})] \times \\ \times 2 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,4 \text{ г}$$

Ответ. $m(\text{H}_2) = 0,4 \text{ г}$.

Пример 4. Пробка вылетает из заткнутой пробирки, если давление в ней превышает атмосферное в 1,7 раза. Рассчитайте минимальную массу карбоната кальция и минимальный объем 35 %-й соляной кислоты ($\rho = 1,18 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$), необходимые для того, чтобы при 18°C сделать ба-бах из пробирки объемом 12 мл.

Решение. Прежде всего подумайте, каким должно быть давление CO_2 . Это очень важно! Ведь поместив в пробирку карбонат и кислоту, *заткнуть пробкой можно только заполненную воздухом пробирку!* Это означает, что давление CO_2 должно составлять не 1,7 от атмосферного, а только 0,7. Итак, первое, что надо сделать, это найти число молей CO_2 , которые при 18°C в объеме 12 мл создают давление 0,7 от атмосферного. Проще всего использовать для этого уравнение Менделеева – Клапейрона: $PV = nRT$.

$$(0,7 \cdot 101 \text{ кПа}) \cdot 0,012 \text{ л} = n \cdot (8,31 \text{ кПа} \cdot \text{л} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) \cdot [(18 + 273) \text{ К}]$$

Откуда $n = 3,51 \cdot 10^{-4} \text{ моль } \text{CO}_2$. Углекислый газ получается по реакции:



Из уравнения реакции видно, что для получения $3,51 \cdot 10^{-4} \text{ моль } \text{CO}_2$ необходимо такое же количество карбоната кальция, масса которого равна $nM = 3,51 \cdot 10^{-4} \cdot 100 = 0,0351 \text{ г}$. Из уравнения реакции также видно, что число молей HCl в два раза больше, чем число молей CaCO_3 . Тогда масса хлороводорода равна $nM = 7,02 \cdot 10^{-4} \cdot 36,5 = 0,0256 \text{ г}$, а масса 35 %-й кислоты $m = 0,0256 \cdot 100/35 = 0,0731 \text{ г}$. Разделив массу раствора на его

плотность, получим объем кислоты: $0,0731/1,18 = 0,062$ мл. Итак, чтобы создать в пробирке объемом 12 мл избыточное давление углекислого газа в 0,7 от атмосферного, в пробирку надо поместить 0,0351 г CaCO_3 (кусочек со спичечную головку) и 0,062 мл 35 %-й соляной кислоты (2 капли). *Имейте в виду, что все лишнее вылетит из пробирки вместе с пробкой!*

От в е т . Нужно 0,035 г CaCO_3 и 0,062 мл 35 %-й соляной кислоты.

РЕЗЮМЕ

Эти задачи учат Вас оперировать различными величинами, характеризующими газ: давлением, массой, количеством (числом молей). Кроме того, не только в химической лаборатории, но и в обыденной жизни часто приходится сталкиваться с процессами, в результате которых выделяется газ и может повыситься давление в закрытой системе. Решение предлагаемых задач позволит Вам легче ориентироваться в том, посуду какого объема следует взять для проведения реакций с участием выделяющегося газа, какое давление – опасное или не очень – будет в сосуде, если его плотно закрыть.

ВОПРОСЫ

1. Приведите соотношения между температурой, давлением и объемом, соответствующие трем основным газовым законам.
2. Какими свойствами обладает идеальный газ?
3. Как Вы считаете, какой из реальных газов, взятых при одинаковых условиях, по свойствам ближе всего к идеальному газу: гелий, кислород, аммиак, бром, гексафторид урана UF_6 ?

ЗАДАЧИ

5-1. Для демонстрации реакции горения фосфора в кислороде чистым сухим кислородом заполнили цилиндр объемом 148 мл. Атмосферное давление равно 738,0 мм рт.ст., температура в комнате 18,7 °С. Найдите число молей кислорода в цилиндре.

5-2. Оксид углерода(IV), выделившийся в результате разложения карбоната кальция, при температуре 867,3 °С создает в объеме 54,8 мл давление 784,3 мм рт.ст. Найдите объем CO_2 при нормальных условиях.

5-3. Резиновая пробка вылетает из заткнутой пробирки, если давление в ней превышает атмосферное в 1,7 раза. Пробирку заткнули пробкой при 19,4 °С. До какой температуры надо нагреть воздух в пробирке, чтобы случилось ба-бах?

5-4. Вы внесли с мороза (-27,3 °С) в теплую комнату (+27,3 °С) воздушный шарик. В комнате его объем стал 8,23 л. Каким он был на улице?

5-5. Газ, полученный в результате реакции, собран в ампуле вместимостью 5,68 мл при температуре 462,7 °С. В этих условиях его дав-

ление составляло 74,37 кПа. Перед анализом газ перевели в газовую пипетку вместимостью 50,00 мл, термостатированную при стандартной температуре. Найдите давление газа в пипетке.

5-6. Найдите массу аргона в рекламной газоразрядной трубке объемом 6,00 мл. Давление в трубке 0,98 кПа, температура на улице 10,0 °С.

5-7. Водород, полученный в результате реакции цинка с соляной кислотой, при 18,7 °С и давлении 108,3 кПа занимает объем 3,425 л. Найдите массу прореагировавшего цинка.

5-8. Имеются две одинаковые запаянные ампулы, содержащие аргон. Одна ампула помещена в воду со льдом, другая – в кипящую воду. В этих условиях давление в ампулах одинаковое. Сохранится ли равенство давлений, если ампулы поменять местами?

5-9. Имеются две одинаковые запаянные ампулы с газом. Одна ампула помещена в воду со льдом, а другая – в кипящую воду. В этих условиях давление в ампулах одинаковое. Каким будет соотношение давлений в ампулах, если их поменять местами?

5-10. Имеются две одинаковые запаянные ампулы с некоторым газом. Ампула *a* находится при температуре T_1 , ампула *b* – при T_2 . В этих условиях давление в ампулах одинаковое. Каким будет соотношение давлений в ампулах, если их поменять местами?

5-11. Три мудреца поспорили: кто из них надует ртом мяч до большего давления. Каждый измерял результат своим манометром. Первый получил $P = 1,111$ атм, второй – $P = 888,8$ мм рт.ст., третий – $P = 111,1$ кПа. Который мудрец победил? Вы считаете, что можете побороться с мудрецами? Попробуйте!

5.2. СМЕСИ ГАЗОВ. ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ ГАЗОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Идеальный газ
2. Идеальная смесь газов
3. Общее давление смеси газов
4. Парциальное давление газа в смеси

Дайте формулировку закона Дальтона.

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Смесь газов, как и любая другая гомогенная система, может характеризоваться долей каждого газа в смеси. Это может быть массовая доля, объемная доля, мольная доля. Массовая доля по отношению к газовым смесям обычно не используется. Объемная и мольная доли газа равны между собой, поскольку при одинаковых условиях в равных объемах газов содержится одинаковое

число молекул. Следует подчеркнуть, что если число молей газов (и паров) в смеси не меняется, то объемная и мольная доли газов не зависят от условий.

Наиболее употребительна при работе с газовыми смесями доля давления одного из газов от общего давления смеси. Эта доля была названа Дальтоном *парциальным давлением*. Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений входящих в нее газов. Отношение парциального давления данного газа к общему давлению равно мольной доле этого газа в смеси. Парциальное давление, как и общее, зависит от объема смеси и ее температуры.

В повседневной химической практике часто приходится рассчитывать составы газовых смесей, создаваемых для проведения реакции или получающихся в результате реакции. Вы должны научиться свободно оперировать парциальными давлениями, чтобы судить о количестве данного газа в смеси или о количестве примеси в данном газе. Например, собирая газ над водой, Вы получаете не чистый газ, а смесь его с водяным паром, и для того, чтобы найти действительный объем собранного газа, нужно учесть парциальное давление водяного пара.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 5. В объеме 1,00 л при температуре 20 °С находятся 0,0010 моль O_2 и 0,0020 г H_2 . Найдите массовую ω , объемную φ , и мольную X доли каждого газа, их парциальные давления $P(i)$ и общее давление смеси $P_{\text{общ}}$.

Решение. Найдём массовые доли газов. Масса водорода дана. Масса кислорода равна $m(O_2) = n(O_2) \cdot M(O_2) = 0,0010 \cdot 16,0 = 0,016$ г. Общая масса $m_{\text{общ}} = 0,016 + 0,002 = 0,018$ г. Массовая доля водорода $\omega(H_2) = m(H_2)/m_{\text{общ}} = 0,002/0,018 = 0,11$; $\omega(O_2) = 0,89$.

Найдём мольные доли газов. Число молей кислорода дано. Число молей водорода $n(H_2) = m(H_2)/M(H_2) = 0,0020/2 = 0,0010$ моль. Числа молей кислорода и водорода равны, следовательно, мольные доли обоих газов равны 50,0 %: $X(O_2) = X(H_2) = n(O_2)/n_{\text{общ}} = 0,5$.

Найдём объемные доли газов. Газы находятся при одних и тех же условиях, и их количества (числа молей) равны. Объем смеси $V_{\text{общ}} = 1,00$ л, следовательно, объем каждого газа по отдельности – 0,50 л, а значит, объемные доли равны 50,0 %: $\varphi(H_2) = \varphi(O_2) = V(O_2)/V_{\text{общ}} = 0,5$.

Найдём парциальные давления газов и общее давление смеси. Возможны два варианта решения.

1. Находим число молей каждого газа и по уравнению Менделеева – Клапейрона давление газа в заданном объеме – это и будет его парциальное давление. Поскольку $n_{(H_2)} = n_{(O_2)} = 0,0010$ моль, то $P_{(H_2)} = P_{(O_2)} = nRT/V = 0,0010 \text{ моль} \cdot 8,31 \text{ кПа} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1} \cdot (20,0 + 273) \text{ К} / 1,00 \text{ л} = 2,4 \text{ кПа}$. Тогда $P_{\text{общ}} = P_{(H_2)} + P_{(O_2)} = 4,8 \text{ кПа}$.

2. Находим общее число молей газа и по уравнению Менделеева – Клапейрона общее давление газа в заданном объеме. Из условия задачи следует, что $n_{\text{общ}} = n_{(H_2)} + n_{(O_2)} = 0,0020$ моль. Тогда $P_{\text{общ}} = nRT/V = 0,0020 \cdot 8,31 \cdot (20,0 + 273) / 1,00 = 4,8 \text{ кПа}$. Парциальное давление газа равно общему давлению, умноженному на мольную долю газа. Из условия задачи следует, что числа молей газов равны, а значит, равны и мольные доли, и парциальные давления газов. Тогда $P_{(H_2)} = P_{(O_2)} = P_{\text{общ}} \cdot 0,50 = 4,8 \cdot 0,5 = 2,4 \text{ кПа}$.

Оба варианта решения практически равноправны, и преимущество любого из них определяется только набором данных конкретной задачи.

О т в е т. $\omega_{(H_2)} = 0,11$; $\omega_{(O_2)} = 0,89$; $\varphi_{(H_2)} = \varphi_{(O_2)} = 0,5$; $X_{(H_2)} = X_{(O_2)} = 0,5$; $P_{(H_2)} = P_{(O_2)} = 2,4 \text{ кПа}$; $P_{\text{общ}} = 4,8 \text{ кПа}$.

Пример 6. Для приготовления эталонной смеси для анализа в газовую пипетку вместимостью 100,00 мл ввели 20,00 мл азота, находящегося под давлением 100,8 кПа и при температуре 19,3 °С, и 80,00 мл водорода, находящегося под давлением 102,0 кПа и при температуре 17,6 °С. Смесь выдержана при стандартной температуре. Найдите общее давление смеси, объемные доли и парциальные давления газов.

Решение. Начнем с парциальных давлений. По определению надо найти давление каждого газа в объеме смеси и при температуре смеси, равной 25,0 °С (298 К). Тогда

$$P_{(H_2)_{\text{см}}} \cdot V_{(H_2)_{\text{см}}} / T_{(H_2)_{\text{см}}} = P_{(H_2)_{\text{исх}}} \cdot V_{\text{см}} / T_{\text{см}}$$

откуда $P_{(H_2)_{\text{см}}} = P_{(H_2)_{\text{исх}}} \cdot V_{(H_2)_{\text{исх}}} \cdot T_{\text{см}} / [T_{(H_2)_{\text{исх}}} \cdot V_{\text{см}}] = 102,0 \cdot 80,00 \times \times 298 / [(17,6 + 273) \cdot 100,00] = 83,68 \text{ кПа}$.

$$P_{(N_2)_{\text{см}}} = 100,8 \cdot 20,00 \cdot 298 / [(19,3 + 273) \cdot 100,00] = 20,55 \text{ кПа}$$

Общее давление смеси равно $P_{(H_2)_{\text{см}}} + P_{(N_2)_{\text{см}}} = 83,68 + 20,55 = 104,23 \text{ кПа}$.

Объемные доли равны мольным долям, которые суть отношения парциальных давлений к общему: $\varphi_{(H_2)} = P_{(H_2)_{\text{см}}} / P_{\text{общ}} = 83,68 / 104,23 = 0,803$; $\varphi_{(N_2)} = 0,197$.

Можно найти объемные доли и как отношение объемов газов в смеси к общему объему:

$$V_{(H_2)_{\text{см}}} = P_{(H_2)_{\text{исх}}} V_{(H_2)_{\text{исх}}} T_{\text{см}} / (T_{(H_2)_{\text{исх}}} P_{\text{общ}}) = 102,0 \cdot 80,00 \cdot 298 / (298,6 \times \times 104,23) = 80,3 \text{ мл}$$

$$\varphi_{(H_2)} = V_{(H_2)_{\text{см}}} / V_{\text{общ}} = 80,3 / 100,00 = 0,803$$

О т в е т . $P_{\text{общ}} = 104,23$ кПа; $P_{(\text{H}_2)_{\text{см}}} = 83,68$ кПа; $P_{(\text{N}_2)_{\text{см}}} = 20,55$ кПа; $\varphi_{(\text{N}_2)} = 0,197$; $\varphi_{(\text{H}_2)} = 0,803$.

Пример 7. Найдите объем водорода, находящегося под давлением 102,00 кПа и при температуре 17,60 °С, и объем азота, находящегося под давлением 100,80 кПа и при температуре 19,30 °С, которые необходимо ввести в газовую пипетку вместимостью 100,00 мл для приготовления эталонной смеси, содержащей 25,00 объемных процентов азота и 75,00 объемных процентов водорода при стандартных условиях. Определите парциальные давления газов в смеси.

Р е ш е н и е . С парциальными давлениями все просто, однако обратите внимание на то, что объемные доли необходимо получить с высокой точностью и нельзя пренебречь сотыми долями в величине стандартного давления. Общее давление смеси указано – $P = P^0 = 101,325$ кПа, объемные доли газов равны мольным долям, а парциальные давления равны произведению общего давления на мольные доли газов. Тогда $P_{(\text{H}_2)_{\text{см}}} = 101,325 \cdot 0,7500 = 75,99$ кПа; $P_{(\text{N}_2)_{\text{см}}} = 25,33$ кПа.

Найдем исходные объемы газов. В соответствии с объединенным газовым законом

$$V_{(\text{H}_2)_{\text{исх}}} = P_{\text{см}} V_{(\text{H}_2)_{\text{см}}} T_{(\text{H}_2)_{\text{исх}}} / (P_{(\text{H}_2)_{\text{исх}}} T_{\text{см}}) = 101,325 \cdot 75,00 \cdot 290,6 / (102,00 \cdot 298) = 72,65 \text{ мл.}$$

$$V_{(\text{N}_2)_{\text{исх}}} = 101,325 \cdot 25,00 \cdot 292,3 / (100,80 \cdot 298) = 24,60 \text{ мл.}$$

О т в е т . $P_{(\text{H}_2)} = 75,99$ кПа; $P_{(\text{N}_2)} = 25,33$ кПа; $V_{(\text{H}_2)_{\text{исх}}} = 72,65$ мл; $V_{(\text{N}_2)_{\text{исх}}} = 24,60$ мл.

РЕЗЮМЕ

Парциальные давления являются важнейшей характеристикой газов в их смесях. Они широко используются при расчетах скоростей газофазных реакций, констант равновесий и состава равновесных газовых смесей. Прочтите формулировки задач в главах 11 и 12 и Вы увидите, насколько важно адекватно усвоить понятие "парциальное давление". Совершенно необходимо заранее научиться пользоваться этой очень полезной характеристикой газа в смеси.

ВОПРОСЫ

4. Может ли парциальное давление быть больше общего давления?
5. В сложной смеси парциальные давления двух газов равны. Что еще равно: их массовые доли, их объемные доли, их мольные доли, их количества (числа молей), их массы, их объемы?

6. В сложной смеси, находящейся в газометре при комнатной температуре, парциальные давления двух газов равны. Смесь пропускается из газометра по трубке через нагретую печь. Как Вы считаете, сохранится ли равенство парциальных давлений этих газов при 1000 °С: а) если химические реакции в смеси отсутствуют? б) если химические реакции в смеси протекают, но упомянутые газы в них не участвуют? в) если один из газов участвует в химической реакции? г) если оба газа участвуют в одной химической реакции? д) если оба газа участвуют в разных химических реакциях?

ЗАДАЧИ

5-12. Объемные доли CO , CO_2 и O_2 в смеси, полученной после каталитического окисления монооксида углерода, составляют 0,007; 0,964 и 0,029 соответственно. Найдите массовые доли веществ в смеси.

5-13. Объемные доли CO , CO_2 и O_2 в смеси, полученной после каталитического окисления монооксида углерода, составляют 0,005; 0,974 и 0,021 соответственно. Смесь газов выходит из аппарата под давлением 153 кПа. Определите парциальные давления газов.

5-14. Смешаны равные объемы CO ($P = 108$ кПа, $T = 27$ °С) и кислорода ($P = 100$ кПа, $T = 27$ °С). Определите парциальные давления газов.

5-15. Неизвестно, зачем приготовлена смесь газов, состоящая из 5,55 л кислорода, взятого при 53,7 кПа и 37,0 °С, 7,77 л гелия (75,8 кПа и 198,7 К), 3,33 л сероводорода (123,0 кПа и 32,0 °С) и 4,44 л метана (91,1 кПа и 300,0 К). Объем смеси – 22,22 л и температура 66,6 °С. Ваша задача – найти парциальные давления всех газов в смеси и общее давление.

5-16. Водород, полученный в результате реакции цинка с соляной кислотой, собран над водой при 20 °С и давлении 102,6 кПа. Измеренный объем газа 3,714 л. Давление паров воды при 20 °С $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,3$ кПа. Найдите массу прореагировавшего цинка.

5-17. Смесь сернистого газа с кислородом перед входом в контактный аппарат содержит 60,0 % объемн. SO_2 и находится под давлением 125,0 кПа. Найдите парциальные давления газов.

5-18. Парциальные давления метана и кислорода в смеси равны соответственно 562,4 мм рт.ст. и 74,96 кПа. Объем смеси уменьшили в 3 раза. Выразите новые парциальные давления газов в атм.

5-19. При стандартном давлении парциальное давление аргона в воздухе равно 0,94 кПа. Какой объем воздуха необходимо переработать для того, чтобы получить 1 л аргона при стандартных условиях?

5-20. Парциальные давления метана и кислорода в сосуде вместимостью 3,531 л равны соответственно 54,4 кПа и 68,8 кПа. Найдите парциальные давления газов после введения в сосуд 345 мл азота, находящегося под давлением 98,6 кПа.

5-21. Стехиометрическая смесь метана с кислородом находится в бомбе вместимостью 350,0 мл под давлением 1011 кПа и при температуре 17,0 °С. Найдите парциальные давления газов после взрыва смеси и приведения температур к 227 °С.

5.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС ГАЗОВ. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ ГАЗОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Молекулярная масса
2. Молярная масса
3. Простейшая формула вещества
4. Истинная формула молекулы

Запишите уравнение Менделеева – Клапейрона.

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Подобно тому как при количественных характеристиках атомов или молекул удобно пользоваться атомной единицей массы, при описании свойств газов удобно использовать их "относительные плотности". Плотностью одного газа по другому (D) называют отношение масс газов, заключенных в равных объемах и находящихся при одинаковых условиях. По закону Авогадро *при одинаковых условиях в равных объемах газов содержится одинаковое число молекул*. Таким образом, относительная плотность показывает, во сколько раз молекула одного газа тяжелее молекулы другого. При сравнении масс можно использовать как массы отдельных молекул, выраженные в атомных единицах массы, т. е. молекулярные массы, так и численно равные им массы молей, т. е. молярные массы:

$$D = m(1)/m(2) = M_1(1)/M_1(2) = M(1)/M(2)$$

* Авторы считают необходимым обратить внимание читателя на то, что в нашем распоряжении кроме *года* и *суток* нет ни одной абсолютной единицы. Действительно, даже основные единицы СИ при внимательном рассмотрении оказываются «взятыми с потолка»! Метр был придуман как 10^{-7} от четверти парижского меридиана – почему именно такая часть и именно парижского лежит на совести академиков Французской академии наук. Килограмм первоначально обозначен как масса 1 дм³ воды при температуре 4 °С. Температура понятна – при ней вода имеет максимальную плотность, но почему именно вода и как определен объем? Секунда – 1/86400 суток. Сутки понятно – они существуют объективно, но их деление в двенадцатиричной системе – это произвол. Моль по сути своей есть число атомов водорода, суммарная масса которых равна 1 г. Почему водород – понятно, это объективно простейший атом, но почему грамм и что такое грамм? Таким образом, термин «относительный» никак нельзя противопоставлять чему-то абсолютному: в понятиях «относительная атомная масса», «относительная плотность газа» он является лишь указанием на то, что соответствующие величины (масса и плотность) измеряются во внесистемных единицах.

В качестве эталонного газа чаще всего используют водород. Тогда

$$D_{H_2}(X) = M(X)/M(H_2) = M(X)/2$$

Откуда $M(X) = 2D_{H_2}(X)$, т. е. молекулярная масса любого газа X равна удвоенной плотности его по водороду. Таким образом можно определить молекулярную массу неизвестного газа. Подчеркнем еще раз, что D_{H_2} – величина безразмерная, поэтому размерность результата будет определяться размерностью $M(H_2)$: если это $г \cdot моль^{-1}$, то в результате получается молярная масса, если же это а.е.м., то результат – молекулярная масса. Поскольку численно эти величины равны, размерность результата обычно не указывается.

Относительная плотность – очень удобная характеристика, но для ее получения необходимо определять массу газа в точно известном объеме и при точно известных условиях. Массу водорода в заданном объеме и при известных условиях легко вычислить.

Надо сказать, что если точно известны масса, объем и условия, при которых находится газ, то его молекулярную массу можно вычислить, используя уравнение Менделеева – Клапейрона и не прибегая к относительной плотности. Какой путь выбрать для вычисления M зависит от конкретных условий задачи.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 8. Найдите плотность метана CH_4 по водороду.

Решение. Для сравнения масс равных объемов этих газов выберем объем 22,4 л при нормальных условиях. По определению это мольный объем и масса газа в этом объеме равна массе моля, т. е. молярной массе. Тогда

$$D_{H_2}(CH_4) = M(CH_4)/M(H_2) = 16/2 = 8$$

Ответ. $D_{H_2}(CH_4) = 8$.

Пример 9. Плотность одного из газообразных оксидов серы по кислороду равна 2,00. Найдите молекулярную массу оксида и установите его формулу.

Решение. Найдём молекулярную массу оксида: $M(X) = 32D_{O_2} = 32 \cdot 2,00 = 64,0$. *Обратите внимание – это истинная молекулярная масса.*

Атомная масса серы 32. Следовательно, в молекуле оксида может быть только один атом серы (иначе на кислород ничего не останется!). Тогда из 64 единиц массы 32 приходится на серу, и 32 – на кислород. Атомная масса кислорода 16, значит, в молекуле оксида два атома кислорода. Формула оксида – SO_2 .

Ответ. SO_2 .

Пример 10. Массовая доля азота в одном из его оксидов – 30,4 %. При 0 °С плотность этого газообразного оксида по воздуху равна 3,17 ($M(\text{возд}) = 29$). Определите формулу оксида.

Решение. Как определить простейшую формулу оксида, посмотрите в разд. 3.2. В 100 г оксида содержится: $n(\text{N}) = 30,4/14 = 2,17$ моль атомов азота и $n(\text{O}) = 69,6/16 = 4,35$ моль атомов кислорода. Соотношение молей атомов: $4,35/2,17 = 2,0$. Простейшая формула оксида NO_2 . Молярная масса $\text{NO}_2 = 46$. По плотности находим истинную молярную массу оксида: $M = 29D_{\text{возд}} = 29 \cdot 3,17 = 91,9$. Полученное значение в два раза больше, чем для NO_2 ($91,9/46 = 1,99$). Следовательно, при 0 °С истинная формула оксида азота(IV) – $(\text{NO}_2)_2$ или N_2O_4 .

Ответ. N_2O_4 .

Пример 11. Массовая доля азота в одном из его газообразных оксидов – 30,4 %. Навеска 86,8 мг этого оксида в объеме 32,6 мл при 147 °С создает давление 202 кПа. Определите формулу оксида при этих условиях.

Решение. Определяем простейшую формулу оксида (см. пример 10). Далее возможны два варианта.

I вариант. Найдем плотность оксида по водороду. Используя уравнение Менделеева – Клапейрона, находим массу водорода в указанном объеме и при заданных условиях. $m(\text{H}_2) = 0,0326 \times \times 202 \cdot 2/(8,31 \cdot 420) = 0,00377 \text{ г} = 3,77 \text{ мг}$. Плотность оксида по водороду равна $86,8/3,77 = 23,0$. Отсюда молекулярная или молярная масса оксида $23 \cdot 2 = 46$. В этих условиях (147 °С) действительная формула оксида азота(IV) – NO_2 .

II вариант. Используя уравнение Менделеева – Клапейрона $PV = (n/M)RT$, прямо находим молярную массу оксида при заданных условиях. $M(\text{X}) = 0,0868 \cdot 8,31 \cdot 420/(0,0326 \cdot 202) = 46,0 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, что соответствует формуле NO_2 . Очевидно, что при том наборе данных, которые приведены в задаче, второй вариант проще.

Ответ. NO_2 .

РЕЗЮМЕ

Относительная плотность газов – величина чрезвычайно полезная при определении молекулярных (молярных) масс индивидуальных газов и средних молярных масс газовых смесей. Помимо этого она позволяет Вам легко ориентироваться в том, как надо собирать выделяющийся газ. Если плотность газа или пара по воздуху больше 1, например NO_2 , его можно собирать «наливая» сверху в колбу, стоящую на столе. Если же плотность газа по воздуху меньше 1, например NH_3 , его надо «наливать» снизу в колбу, закрепленную над столом вверх дном!

ВОПРОСЫ

7. Обычно плотность вещества имеет размерность. Объясните, почему относительная плотность газов – величина безразмерная.
8. На чем основано определение относительной плотности газа путем сравнения масс одинаковых объемов двух газов?
9. Объясните, почему для экспериментального определения относительной плотности газа X, например, по водороду достаточно найти при известных условиях массу определенного объема газа X?

ЗАДАЧИ

5-22. Вычислите: плотность NH_3 по водороду; плотность H_2S по кислороду; плотность HCl по азоту.

5-23. Вычислите: плотность CO по азоту; плотность этилена C_2H_4 по оксиду углерода(II); плотность азота по этилену.

5-24. Плотность по кислороду газообразного соединения селена $D_{\text{O}_2}(\text{X}) = 2,53$. Определите формулу этого соединения.

5-25. Плотность по водороду газа X равна 2,00. Из скольких атомов состоит молекула этого газа?

5-26. При 500°C пар фосфора имеет плотность по воздуху 4,3. Из скольких атомов состоит молекула фосфора?

5-27. Соединение азота с водородом содержит 12,5 % масс. водорода и имеет плотность по кислороду 1,00. Определите формулу соединения.

5-28. Одно из многочисленных соединений бора с водородом содержит 14,3 % масс. водорода и имеет плотность по воздуху 2,17. Определите формулу этого бороводорода.

5-29. Массовая доля железа в хлориде составляет 0,3446. При 278°C в объеме 75,0 мл 472,5 мг паров этого хлорида создают давление 656,9 мм рт.ст. Определите формулу паробразного хлорида.

5-30. Пар бромида рения массой 1,00 г при температуре $583,0^\circ\text{C}$ и давлении 55,67 кПа занимает объем 100,0 мл. Массовая доля брома в соединении составляет 56,28 %. Определите формулу паробразного бромида рения.

5-31. Уличный продавец воздушных шаров, наполняемых гелием, определяет стоимость шара по его подъемной силе: 1 рубль за 1 г подъемной силы. Пренебрегая массой оболочки и силой ее натяжения, зная, что сегодня на улице 0°C , оцените, сколько стоит шар диаметром полметра.

Глава 6. ЖИДКИЕ РАСТВОРЫ

6.1. ПОНЯТИЕ РАСТВОРА. РАСТВОРИМОСТЬ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Раствор, растворитель, растворенное вещество
2. Крепкий, разбавленный, концентрированный раствор
3. Насыщенный, ненасыщенный, пересыщенный раствор
4. Растворимость

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Растворы вообще и жидкие растворы в частности – это тот круг химических систем, с которыми каждый человек имеет дело если не в своей профессиональной деятельности, то уж в быту обязательно. При условиях, близких к стандартным, растворы обычно рассматривают как системы, образованные растворителем и растворенным веществом. При высоких температурах растворы чаще рассматривают как расплавы, и в этом случае их компоненты не разделяют на растворенное вещество и растворитель.

Под растворимостью понимают как способность вещества образовывать раствор с данным растворителем, так и количественную характеристику этой способности. Качественно растворимость вещества характеризуется понятиями «хорошо растворимо», «малорастворимо», «нерастворимо». Количественно растворимость характеризуется массой вещества, способной при данной температуре раствориться в 100 г растворителя. Умение пользоваться этой характеристикой позволяет быстро определить, какую максимальную массу данного вещества можно растворить в заданной массе или заданном объеме растворителя и, наоборот, какую минимальную массу растворителя или какой его объем необходимо взять для растворения заданной массы растворяемого вещества.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

При решении задач плотность чистой жидкой воды при любых условиях считать равной $1,00 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$.

Пример 1. Растворимость хлорида калия при 20°C составляет $35,8 \text{ г}/100 \text{ г}$ воды. Какой минимальный объем воды необходим для растворения $100,0 \text{ г KCl}$ при 20°C ?

Решение. Необходимая масса воды прямо пропорциональна массе растворяемой соли:

$$\begin{array}{ccc} 35,8 \text{ г соли} & \text{растворяется в} & 100 \text{ г воды} \\ 100,0 \text{ г соли} & \text{•} & \text{в } x \text{ г воды} \end{array}$$

Отсюда пропорция: $35,8/100 = 100/x$.

Решая пропорцию, находим $x = 100 \cdot 100/35,8 = 279$ г воды. Так как плотность чистой жидкой воды равна $1,00 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$, необходимый объем воды равен 279 мл.

Ответ. 279 мл воды.

Пример 2. В 10,0 г насыщенного при комнатной температуре раствора NaCl содержится 2,4 г соли. Чему равна растворимость хлорида натрия при данных условиях?

Решение. Согласно определению, растворимость выражается массой соли, которая может быть растворена в 100 г воды.

Определим массу воды в 10,0 г насыщенного раствора хлорида натрия:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{р-ра}) - m(\text{NaCl}) = 10,0 - 2,4 = 7,6 \text{ г}$$

Тогда

$$\begin{array}{ccc} 2,4 \text{ г NaCl} & \text{—————} & 7,6 \text{ г H}_2\text{O} \\ x \text{ г NaCl} & \text{—————} & 100 \text{ г H}_2\text{O} \end{array}$$

Составим пропорцию: $2,4/x = 7,6/100$. Отсюда $x = 2,4 \cdot 100/7,6 = 31,5$ г.

Ответ. Растворимость NaCl при комнатной температуре 31,5 г/100 г воды.

Пример 3. Растворимость KClO_3 при 20°C равна 7,3 г/100 г воды, а при 100°C – 56,2 г/100 г воды. Какая масса хлората калия выкристаллизуется из 50,0 г насыщенного при 100°C раствора соли, если его охладить до 20°C ?

Решение. Обратите внимание на то, что из определения растворимости можно узнать не только массу вещества, растворенного в 100 г растворителя, но и массу получившегося раствора. При охлаждении раствора масса воды, разумеется, остается постоянной, но масса растворенной соли, а значит, и масса раствора – меняются. Из определения растворимости следует, что при 100°C раствор содержит 100,0 г воды и 56,2 г растворенной соли. Масса такого раствора составляет 156,2 г. Тогда

$$\begin{array}{ccc} 156,2 \text{ г раствора} & \text{—————} & 100,0 \text{ г H}_2\text{O} \\ 50,0 \text{ г раствора} & \text{—————} & x \text{ г H}_2\text{O} \end{array}$$

Откуда $x = 32,0$ г H_2O . Масса соли в 50,0 г горячего раствора равна $50,0 - 32,0 = 18,0$ г.

При 20 °С в этой массе воды (32,0 г) будет растворено x_1 г соли:

$$\begin{array}{lcl} \text{В } 100 \text{ г H}_2\text{O} & \text{—————} & 7,3 \text{ г соли} \\ \text{В } 32,0 \text{ г H}_2\text{O} & \text{—————} & x_1 \text{ г соли} \end{array}$$

Откуда $x_1 = 2,3$ г соли. Тогда масса KClO_3 , выкристаллизовавшаяся после охлаждения раствора, равна $18,0 - 2,3 = 15,7$ г.

О т в е т . Масса кристаллов 15,7 г.

Точно так же решается и обратная задача: сколько соли дополнительно растворится при нагревании раствора. Надо только понимать, что *массу воды всегда следует определять по данным об исходном растворе.*

РЕЗЮМЕ

Задачи подобного рода исключительно полезны для понимания того, что происходит с раствором при изменении его температуры, как меняется при этом растворимость растворяемого вещества, а значит, и его масса в растворе и общая масса раствора. Решая эти задачи, Вы лучше запомните простую истину – при нагревании или охлаждении раствора масса растворителя, в частности воды, остается постоянной. Если, конечно, растворитель не выпаривают специально.

ВОПРОСЫ

1. Как влияет температура на растворимость твердых веществ?
2. Состав какого раствора – насыщенного, ненасыщенного, пересыщенного устойчив по отношению к небольшому изменению условий?
3. Может ли быть насыщенный раствор разбавленным, а концентрированный – ненасыщенным?
4. Объясните, почему количественная характеристика растворимости относится только к насыщенному раствору.
5. Раствор сахара в стакане оставили на некоторое время. Вскоре на дне стакана образовался осадок кристаллов. Что Вы можете сказать о растворе над осадком?
6. При случайном встряхивании сосуда с раствором из него выпало большое количество кристаллов. Каким был этот раствор?

ЗАДАЧИ

- 6-1. Какую массу хлорида бария можно растворить в 250,0 мл кипящей воды, если растворимость соли при данных условиях составляет 57,2 г/100 г воды.
- 6-2. При 50 °С в 30,0 мл воды можно растворить 24,0 г нитрата свинца. Вычислите растворимость этой соли в воде при данной температуре.
- 6-3. Определите растворимость сульфата магния при 60 °С, если в 15,0 г насыщенного при этой температуре раствора содержится 5,3 г соли.

6-4. Растворимость иодида бария в воде при 20 °С составляет 204,4 г/100 г воды. Найдите массу соли, которая содержится в 14,9 г раствора, насыщенного при 20 °С.

6-5. Растворимость нитрата калия в воде при 20 °С составляет 35,2 г/100 г воды. Найдите массу сухого остатка после выпаривания 34,7 г насыщенного при комнатной температуре раствора этой соли.

6-6. Одним из важнейших лабораторных методов очистки веществ является перекристаллизация. Один из вариантов этого метода заключается в приготовлении насыщенного при повышенной температуре раствора с последующим его охлаждением. Рассчитайте, какую массу очищенного хлорида калия можно получить при перекристаллизации 100,0 г этой соли, если насыщать раствор при 90 °С, а кристаллизацию проводить при 10 °С (растворимость соли в воде при этих температурах составляет 52,2 и 32,5 г в 100 г воды соответственно).

6-7. Вычислите, какая масса нитрата калия выпадет в осадок из 40,0 г насыщенного при 70 °С раствора этой соли, после охлаждения его до 20 °С. Растворимость KNO_3 при данных температурах составляет соответственно 140,1 и 29,8 г/100 г воды.

6-8. Растворимость хлорида калия составляет при 20 °С 35,8, а при 80 °С 52,2 г/100 г воды. Какая масса KCl может быть дополнительно растворена в 100,0 г насыщенного при 20 °С раствора этой соли, если его нагреть до 80 °С?

6-9. Растворимость хлорида калия составляет при 20 °С 35,8, а при 80 °С 52,2 г/100 г воды. При 80 °С приготовили 1,0 кг раствора, содержащего 250 г KCl . Выпадут ли кристаллы соли после охлаждения раствора до комнатной температуры?

6-10. Зависимость растворимости нитрата лития от температуры (верхний индекс) составляет: 53^0 , 70^{20} , 145^{40} , 182^{60} , 206^{70} , 263^{80} , 367^{100} г соли на 100 г воды. Ради смеха, один чувак растворил 2345 г соли в 1234 мл кипящей воды, а второй – 1234 г соли в 2345 мл кипящей воды. Растворы поставили охлаждаться. Оцените, при какой температуре начнется кристаллизация LiNO_3 из каждого раствора.

Растворимость газов

Растворимость газов выражают в мл на 100 г растворителя, поскольку масса растворенного газа существенно зависит от давления – чем больше парциальное давление газа $P(x)$, тем больше его масса в растворе, но объем растворенного газа $V(x)$ от давления не зависит. Этот кажущийся парадокс разрешается на основании закона Генри:

$$C(x) = K_H(x) P(x)$$

где $C(x)$ – молярная концентрация газа в растворе; $K_H(x)$ – константа Генри, которая зависит от природы газа и растворителя, а ее численное значение определяется выбором единицы давления.

Поскольку с одной стороны $n(x) = C(x)/V(p\text{-ра})$, а с другой – $n(x) = P(x)V(x)/(RT)$, то $C(x)V(p\text{-ра}) = K_H(x)P(x)/V(p\text{-ра}) = P(x)V(x)/$

(RT). Отсюда $V(x_1)/V(p-pa) = K_f(x_1)/(RT)$, т. е. при постоянной температуре объем растворенного газа не зависит от давления.

При растворении смеси газов растворимость каждого из них определяется его парциальным давлением $P(x_1)$ и значением соответствующей константы Генри $K_f(x_1)$.

6-11. Растворимость CO_2 при нормальных условиях равна 171 мл в 100 мл воды. Найдите массу углекислого газа, который содержится в растворе, полученном насыщением при нормальных условиях 1,0 л воды газообразным CO_2 .

6-12. Растворимость CO_2 при нормальных условиях равна 171 мл в 100 мл воды. Найдите массу углекислого газа, который содержится в растворе, полученном насыщением при 0 °С 1,0 л воды газом из баллона с жидким CO_2 . Давление над раствором равно давлению в баллоне, которое при 0 °С составляет 35 атм.

6-13. Воздух над поверхностью пруда содержит 21 % кислорода и 79 % азота (по объему). Интересно, что воздух, растворенный в воде пруда, имеет другой состав. Найдите состав воздуха, выделенного из воды при температуре 20 °С, при которой растворимости O_2 и N_2 равны соответственно 3,1 и 1,5 мл в 100 мл воды.

6-14. Растворимости O_2 и N_2 при 20 °С равны соответственно 3,1 и 1,5 мл в 100 мл воды. Найдите, каким должен быть состав газовой смеси над водой, чтобы в растворенном газе объемные доли кислорода и азота были бы равны.

6-15. По стандарту содержание CO_2 в газированных напитках должно составлять 2,5 г/л. Растворимость CO_2 при 20 °С равна 88 мл/100 г воды. Рассчитайте давление углекислого газа в бутылке с лимонадом.

6.2. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Раствор
2. Растворитель, растворенное вещество
3. Концентрация
4. Массовая доля, процентная концентрация
5. Моль, мольная доля
6. Молярная концентрация
7. Моляльная концентрация
8. Эквивалент, нормальная концентрация

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Некоторые представления о концентрации мы уже использовали, обсуждая свойства газовых смесей. Посмотрите, пожалуйста, еще раз этот раздел.

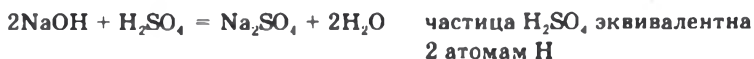
Концентрация – одно из основных понятий не только в химии, но и в любых отраслях науки и промышленности, связанных с применением растворов. Растворимость количественно характеризует только насыщенные растворы, но, как правило, мы имеем дело с ненасыщенными растворами, для которых используются другие характеристики.

В общем случае *концентрация – это относительное содержание вещества в растворе.*

В химии наиболее широко применяется *молярная концентрация – количество (число молей) растворенного вещества в литре раствора.* Молярная концентрация характеризует относительное число частиц в растворе. Это могут быть вполне реальные сольватированные молекулы или ионы, но могут быть и воображаемые частицы. Так, например, при характеристике водных растворов используется представление о концентрации протонов – ионов водорода H^+ , хотя совершенно точно известно, что таких простых ионов в воде не существует.

Как будет видно далее, молярная концентрация входит во многие математические уравнения, которые определяют не только свойства «простых» растворов, но и поведение реагирующих систем, скорости реакций, состояние равновесных систем – практически все характеристики и свойства химических систем.

Особую роль в химии растворов играет *нормальная концентрация – количество (число молей) эквивалента растворенного вещества в литре раствора.* Под эквивалентом растворенного вещества понимается такая доля от частицы вещества – фактически от формульной единицы вещества, – которая в обменных реакциях эквивалентна одному атому водорода. Например, серная кислота H_2SO_4 , вступая в реакции, может обменивать либо один, либо два атома водорода:



В первой реакции эквивалент серной кислоты H_2SO_4 равен формульной единице, во второй реакции эквивалент серной кислоты H_2SO_4 равен $1/2$ формульной единицы.

В общем случае:

Эквивалент кислоты равен $1/n$ формульной единицы, где n – основность кислоты (заряд аниона):



Эквивалент основания равен $1/t$ формульной единицы, где t – кислотность основания (заряд катиона):

$$\mathcal{E}(\text{NaOH}) = \text{NaOH}, \quad \mathcal{E}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1/2 (\text{Ca}(\text{OH})_2), \quad \mathcal{E}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1/3 (\text{Al}(\text{OH})_3)$$

Эквивалент соли равен $1/(tx)$ или $1/(py)$ формульной единицы, где tx – произведение кислотности основания на число атомов металла в формульной единице, а py – произведение основности кислоты на число кислотных остатков (произведение заряда катиона на число катионов или произведение заряда аниона на число анионов), образующих соль:

$$\mathcal{E}(\text{NaCl}) = 1/(1 \cdot 1) \text{NaCl}, \quad \mathcal{E}(\text{K}_2\text{SO}_4) = 1/(1 \cdot 2) \text{K}_2\text{SO}_4,$$

$$\mathcal{E}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 1/(2 \cdot 3) \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \quad \mathcal{E}(\text{CaSO}_4) = 1/(2 \cdot 1) \text{CaSO}_4$$

Из приведенных примеров видно, что эквивалент может быть только меньше или равен формульной единице, но эквивалент никогда не может быть больше формульной единицы.

Следует особо подчеркнуть, что эквивалент – это всегда воображаемая частица. Конечно, ни в чистом веществе, ни в растворе не существует частиц, подобных половинке молекулы серной кислоты: $1/2(\text{H}_2\text{SO}_4)$, но представление об эквиваленте оказалось очень удобным для расчетов количеств участников реакций. Действительно, если эквивалент любого вещества замещает один атом водорода (эквивалентен одному атому водорода), то эквиваленты всех веществ реагируют друг с другом в отношении $1 : 1$ без остатка.

Вернемся к понятию моля. Моль – это число частиц, равное числу Авогадро. Причем любых частиц, в том числе и воображаемых, например частиц эквивалентов. Отсюда возникают понятия о количестве (числе молей) эквивалента и о его молярной массе. На этой основе появляется возможность реально отмерить нужное количество (число молей) эквивалентов вещества. Так, например, если $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 (\text{H}_2\text{SO}_4)$, то 1 моль $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ тождественен $1/2$ моль H_2SO_4 , а такое количество серной кислоты можно легко отмерить. Таким образом, если моль любого вещества – это всегда одно и то же число частиц (N_A), то моль эквивалентов – это такое число частиц этого вещества, разное в разных реакциях ($1/xN_A$), которое в однотипных реакциях реагирует без остатка с одним молем эквивалентов любого другого вещества.

В реакциях нейтрализации, например



т. е. в реакциях между основанием и кислотой с образованием соли и воды, 1 моль эквивалентов любого основания будет реагировать с 1 моль эквивалентов любой кислоты с образованием 1 моль эквивалентов соответствующей соли.

Отсюда следует, что *растворы равных нормальностей реагируют в равных объемах.*

Невозможно ориентироваться в химии растворов без умения быстро и правильно переходить от одной системы выражения концентрации к другой, хотя, надо сказать, что реально все эти переходы сводятся к нахождению количества вещества в данной массе и, наоборот, к нахождению массы известного количества вещества.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 4. В 500,0 мл воды растворили 31,92 г сульфата калия. Определите массовую долю соли в полученном растворе.

Решение. Согласно определению, массовая доля соли равна отношению массы растворенного вещества к массе раствора. Масса соли приведена в условии задачи. Массу раствора можно найти как сумму масс растворенного вещества и воды:

$$m(\text{р-ра}) = 500 + 31,92 = 531,92 \text{ г}$$

Массовая доля соли составит: $\omega = 31,92/531,92 = 0,060$. Конечно, можно сразу записать: $\omega = 31,92/(500 + 31,92) = 0,060$.

Обычно массовую долю выражают в процентах и тогда называют процентной концентрацией: $\omega = 0,060 \cdot 100 \% = 6,0 \%$.

Ответ. 6,0 %.

Пример 5. Массовая доля хлорида лития LiCl в насыщенном водном растворе при 25 °С равна 43,3 %. Вычислите растворимость соли при данной температуре.

Решение. Согласно определению растворимость количественно выражается массой вещества, которая может быть растворена в 100 г воды. В данном случае в 100 г раствора содержится 43,3 г хлорида лития. Находим массу воды в растворе:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 100 - 43,3 = 56,7 \text{ г}$$

Тогда:

$$\text{В } 56,7 \text{ г воды} \text{ ————— } 43,3 \text{ г LiCl}$$

$$\text{В } 100 \text{ г воды} \text{ ————— } x \text{ г LiCl}$$

$$\text{Отсюда } x = 100 \cdot 43,3/56,7 = 76,4 \text{ г.}$$

Ответ. Растворимость LiCl составляет 76,4 г /100 г воды.

Пример 6. Плотность 26,0 %-го раствора KOH равна 1,24 г · мл⁻¹. Найдите массу щелочи в 75,8 мл этого раствора.

Решение. Находим массу раствора: $m(\text{р-ра}) = V \cdot \rho = 75,8 \times 1,24 = 94,0 \text{ г}$. По определению массовая доля растворенного вещества равна $m(\text{кон})/m(\text{р-ра})$. Тогда $x/94,0 = 0,26$. Откуда $x = 94,0 \cdot 0,26 = 24,4 \text{ г}$.

Обратите внимание на то, что при решении не использованы никакие характеристики КОН. Это означает, что фактически в решении найдена масса некоего абстрактного вещества, содержащегося в 75,8 мл раствора, который имеет указанные в условии характеристики.

О т в е т . Масса КОН равна 24,4 г.

Пример 7. В 16,67 мл раствора серной кислоты, имеющего плотность $1,219 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$, содержится 5,00 г H_2SO_4 . Найдите процентную, молярную и нормальную концентрации этого раствора.

Р е ш е н и е . Вспомните, что процентная концентрация находится по отношению к *массе* раствора, тогда как молярная и нормальная концентрации – по отношению к *объему* раствора.

Находим массу раствора: $m_{(\text{р-ра})} = V \cdot \rho = 16,67 \cdot 1,219 = 20,32 \text{ г}$. Тогда массовая доля серной кислоты ($\omega_{\text{H}_2\text{SO}_4}$) = $5,00/20,32 = 0,246$, а процентная концентрация равна $0,246 \cdot 100 \% = 24,6 \%$.

Молярная концентрация определяется количеством (числом молей) вещества в литре раствора. Найдём количество вещества, соответствующее 5,00 г H_2SO_4 : $n = m/M = 5,00/98,0 = 0,0510 \text{ моль}$. Тогда:

В 16,67 мл ————— 0,0510 моль H_2SO_4

В 1000 мл ————— x моль H_2SO_4

откуда $x = (0,0510/16,67) \cdot 1000 = 3,06 \text{ М}$.

Нормальная концентрация определяется количеством (числом молей) эквивалентов вещества в литре раствора. Найдём число молей эквивалентов серной кислоты, содержащееся в 5,00 г H_2SO_4 . Эквивалент двухосновной серной кислоты равен $1/2(\text{H}_2\text{SO}_4)$, а его молярная масса $M_3 = 1/2 M$, т. е. $98,0/2 = 49,0 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Тогда число молей эквивалентов серной кислоты, содержащееся в 5,00 г H_2SO_4 , $n = m/M_3 = 5,00/49,0 = 0,102 \text{ моль}$. Тогда:

В 16,67 мл ————— 0,102 моль $1/2(\text{H}_2\text{SO}_4)$

В 1000 мл ————— x моль $1/2(\text{H}_2\text{SO}_4)$

откуда $x = (0,102/16,67) \cdot 1000 = 6,12 \text{ н}$.

Можно сделать проще, но для этого нужно хорошо усвоить, что чем меньшую часть составляет эквивалент от формульной единицы, тем меньше молярная масса эквивалента и тем больше молей эквивалентов в одном моле вещества. В соответствии с этим нормальность раствора будет во столько раз *больше* его молярности, во сколько раз эквивалент *меньше* моля. В одном моле H_2SO_4 два эквивалента и нормальность серной кислоты в два раза больше ее молярности.

Как было найдено, молярность данного раствора серной кислоты 3,06 М, следовательно, его нормальность 6,12 н.

Отв е т . Раствор содержит 24,6 % кислоты, его молярность 3,06 М, нормальность 6,12 н.

РЕЗЮМЕ

В повседневной домашней практике, например при варке каши или супа, мы никогда не задумываемся о концентрации поваренной соли, сахара или уксусной кислоты в приготавливаемом растворе – проще ориентироваться на собственные вкусовые ощущения. Однако уже при изготовлении домашних заготовок, если мы хотим из года в год воспроизводить вкус маринованных огурцов, необходимо воспроизводить концентрацию всех веществ в рассоле. Обычно для этой цели достаточно знать процентную концентрацию. Однако, если Вы не научитесь пользоваться всеми упомянутыми способами и свободно переходить от одного способа к другому, Вам будет очень трудно осваивать такие разделы, как скорость химических реакций, равновесие в химических системах, химия растворов электролитов. Прочтите формулировки задач в главах 13–17 и убедитесь, как широко используются в них представления о концентрации растворов.

ВОПРОСЫ

7. Как Вы считаете, может ли массовая доля отражать концентрацию растворенных газов?
8. Могут ли упомянутые способы выражения концентрации использоваться при обсуждении свойств неводных растворов? Газовых растворов? Твердых растворов?
9. Может ли нормальность раствора быть равна его молярности? Быть больше нее? Быть меньше нее?
10. Приведите примеры веществ, для растворов которых:
 - а) молярность равна нормальности;
 - б) молярность равна половине нормальности;
 - в) нормальность в три раза больше молярности.
11. Возможна ли такая ситуация, когда молярность и нормальность одного и того же раствора, а также массовая доля растворенного в нем вещества, равны между собой? Когда все три характеристики одного раствора различны?
12. Не проводя вычислений, скажите, как относятся между собой молярность и нормальность 10 %-го раствора хлорида железа(III).
13. Можно ли утверждать, что концентрация растворенного вещества в пересыщенном растворе больше 100 % ?

ЗАДАЧИ

При решении задач плотность чистой жидкой воды при любых условиях считать равной $1,00 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$.

6-16. В стакане воды (250 мл) растворили чайную ложку (9 г) поваренной соли NaCl . Найдите массовую долю и процентную концентрацию NaCl в полученном растворе.

6-17. Массовая доля сахара в сиропе для варенья должна составлять 70 %. Какие массы сахара и воды следует взять для приготовления 1 кг сиропа?

6-18. При приготовлении компотов сироп готовится из расчета 300 г сахара на 1,5 л воды. Чему равна массовая доля сахара в таком сиропе?

6-19. Рассчитайте, какая масса поваренной соли и какой объем воды требуются для приготовления 10 л рассола для заготовки овощей, массовая доля соли в котором должна составлять 8 %, а плотность рассола – $1,06 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$.

6-20. В медицинских целях обычно используется 5 %-я иодная настойка. Рассчитайте, какая масса этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ необходима для приготовления такой настойки из 10 г иода.

6-21. В 160 г бензола растворили 2 г серы. Определите массовую долю серы в этом растворе.

6-22. Рассчитайте массовую долю серной кислоты в растворе, полученном смешением 20 г кислоты и 60 мл воды.

6-23. Какие массы хлорида калия и воды надо взять для приготовления 60 г раствора с массовой долей соли 3 %?

6-24. Определите, в каком объеме воды надо растворить 120 г нитрата свинца для получения раствора с массовой долей соли 5 %.

6-25. Растворимость нитрата калия KNO_3 при 60°C составляет 110 г/100 г воды. Найдите массовую долю растворенного вещества в таком растворе.

6-26. Массовая доля нитрата свинца в насыщенном при 25°C растворе составляет 0,375. Определите растворимость соли при этой температуре.

6-27. Концентрация бертолетовой соли KClO_3 в насыщенном при 40°C растворе составляет 13,0 %. Определите растворимость соли в этих условиях.

6-28. Вычислите массу хлорида натрия, необходимую для приготовления 250 мл 0,1 М раствора NaCl .

6-29. Вычислите массу хлората калия, необходимую для приготовления 150 мл 0,15 н. раствора KClO_3 .

6-30. Какая масса фосфорной кислоты содержится в 20,4 мл 0,25 М раствора?

6-31. Вычислите массу хлорида алюминия, необходимую для приготовления 250 мл 0,10 н. раствора AlCl_3 .

6-32. Найдите процентную концентрацию 0,25 М раствора фосфорной кислоты, плотность которого $1,01 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$.

6-33. Найдите процентную концентрацию 0,30 н. раствора сульфата алюминия, плотность которого $1,02 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$.

6-34. Вода и серная кислота – жидкости, которые смешиваются во всех отношениях. Плотность воды $1 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$, плотность 50 %-го раствора серной

кислоты $1,40 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$, плотность чистой кислоты $1,84 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$. Оцените максимально возможную молярную концентрацию серной кислоты.

6-35. Определите молярность и нормальность 10 %-го раствора хлорида железа(III), плотность которого $1,12 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$.

6-36. Определите молярную долю растворенного вещества, а также молярность, нормальность и моляльность следующих растворов:

а) 70 %-й серной кислоты ($\rho = 1,62$);

б) 40 %-го едкого натра ($\rho = 1,43$);

в) 20 %-й фосфорной кислоты ($\rho = 1,11$).

6-37. При титровании раствора, содержащего 0,2275 г химически чистого Na_2CO_3 , затрачено 22,36 мл раствора соляной кислоты. Какова нормальность кислоты?

6-38. На полную нейтрализацию 0,943 г фосфористой кислоты H_3PO_3 израсходовано 10 мл 2,3 н. раствора щелочи. Определите основность кислоты. Почему не указана природа щелочи?

6-39. Слиты равные массы растворов едкого натра и серной кислоты с концентрацией каждого 10 %. Какое вещество взято в избытке?

6-40. Для нейтрализации 0,10 М раствора HCl к нему добавлен 0,10 М раствор NaOH . Определите молярность полученного раствора NaCl .

6-41. Для нейтрализации 0,010 н. раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ к нему добавлен 0,010 М раствор HBr . Определите молярность полученного раствора бромида кальция.

6-42. Имеются растворы NH_3 и HBr с одинаковой массовой долей растворенного вещества. В каком растворе молярная доля воды больше?

6-43. В колбе вместимостью 250,0 мл находится хлороводород HCl при температуре $18,0^\circ\text{C}$ и под давлением 100,0 кПа. В колбу ввели 10,0 мл воды, которая полностью поглотила хлороводород. Найдите процентную и молярную концентрации полученного раствора, полагая его плотность равной 1.

6-44. Раствор аммиака NH_3 с концентрацией 20,0 % имеет плотность $0,92 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$. Определите молярную концентрацию такого раствора и найдите объем аммиака, измеренный при 19°C и давлении 102 кПа, необходимый для приготовления 300 мл раствора.

6-45. Вот замечательная задача! При нормальных условиях колба неизвестного объема заполнена неизвестным газом. Колба погружена горлом в неизвестную жидкость и открыта пробка. Газ хорошо растворим в жидкости, и она полностью заполнила колбу. После этого колбу закрыли, и раствор хорошо перемешали. Назовите точную концентрацию полученного раствора.

6.3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Разбавление раствора
2. Концентрирование раствора
3. Упаривание раствора

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Для приготовления раствора проще всего смешать точно рассчитанные массы, объемы или количества (моли) растворителя и растворяемого вещества. Примеры таких расчетов приведены в предыдущем разделе. Однако во многих случаях бывает необходимо использовать готовый раствор, доводя его концентрацию до нужной либо добавляя растворитель – разбавляя раствор, либо добавляя растворенное вещество. Иногда возникают ситуации, когда удобно получить нужную концентрацию, смешивая два раствора.

И еще. Многие вещества существуют и используются в виде кристаллогидратов – они содержат в своем составе воду, что необходимо учитывать при расчете массы растворяемого вещества.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 8. Какой объем концентрированной серной кислоты (массовая доля 96,0 %; плотность $1,84 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$) следует добавить к 250,0 мл воды для получения раствора с массовой долей кислоты 30,0 %?

Решение. Находим нужную массу чистой H_2SO_4 . Составим уравнение: $x/(250 + x) = 0,3$ и найдем нужную массу чистой H_2SO_4 : $x = 107,143 \text{ г}$.

Находим массу исходной концентрированной кислоты y :

$$100 \% \text{ ————— } 107,143 \text{ г}$$

$$96,0 \% \text{ ————— } y \text{ г}$$

откуда $y = 111,607 \text{ г}$. Находим объем исходной кислоты: $V = 111,607/1,84 = 60,7 \text{ мл}$.

Ответ. 60,7 мл.

Пример 9. Как надо разбавить 20,0 %-й раствор, чтобы получить 5,0 %-й раствор?

Решение. Обратите внимание на то, что для решения задачи не нужно знать ни природу растворенного вещества, ни природу растворителя.

Выберем произвольную массу раствора, например 100 г. Обозначим массу добавляемой воды x . Масса растворенного вещества (20 г) после разбавления раствора остается неизменной. Тогда масса воды в полученном растворе будет равна $100 - 20 + x$, а общая масса полученного раствора $(100 - 20 + x) + 20 = 100 + x$. Массовая доля вещества в полученном растворе по условию должна быть равна 0,05. Отсюда получаем уравнение: $20/(100 + x) = 0,05$ и находим $x = 300 \text{ г}$. Таким образом, для получения 5 %-го раство-

ра из 20 %-го последний надо разбавить в отношении 1 массовая часть раствора на 3 части воды.

О т в е т. Раствор надо разбавить в отношении 1:3 по массе.

Пример 10. Какие массы 10 %-го и 20 %-го растворов одного и того же вещества надо смешать для приготовления 300 г 16 %-го раствора?

Р е ш е н и е. Обозначим массу 10 %-го раствора x , а 20 %-го – y . Массы растворенного вещества в этих растворах составят соответственно $0,1x$ и $0,2y$. Тогда общая масса полученного раствора $(x + y)$ г, а масса растворенного вещества в нем – $(0,1x + 0,2y)$ г. Из условия задачи следует, что масса раствора равна 300 г, а масса растворенного вещества в нем $300 \cdot 0,16 = 48$ г. Из этих данных составляем систему уравнений:

$$\begin{cases} x + y = 300 \\ 0,1x + 0,2y = 48 \end{cases}$$

Решая систему уравнений, получаем: $x = 120$ г, $y = 180$ г.

О т в е т. 120 г + 180 г.

Как Вы видите, и в этом случае природа растворенного вещества и природа растворителя оказываются несущественны.

Пример 11. Рассчитайте объем концентрированной соляной кислоты, содержащей 36,5 % HCl ($\rho = 1,18 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$), необходимый для приготовления 1,00 л 0,50 н. раствора. (Обратите внимание на интересную особенность концентрированной соляной кислоты – процентное содержание HCl в ней численно равно молярной массе HCl.)

Р е ш е н и е. Поскольку эквивалент одноосновной кислоты тождественен формульной единице, нормальность соляной кислоты равна молярности. По определению, число молей HCl, содержащееся в 1,00 л 0,50 М раствора, равно 0,5 моль, что составляет $36,5 \cdot 0,5 = 18,25$ г. Найдем объем исходной кислоты, содержащий такую массу HCl:

$$\begin{array}{l} 36,5 \text{ г} \text{ ————— } (100/1,18) \text{ мл} \\ 18,25 \text{ г} \text{ ————— } x \text{ мл} \end{array}$$

откуда $x = 42,4$ мл.

О т в е т. Нужно взять 42,4 мл концентрированной соляной кислоты.

Пример 12. Найдите массы медного купороса – пентагидрата сульфата меди(II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – и воды, необходимые для приготовления 500 г 8 %-го раствора сульфата меди(II).

Р е ш е н и е. Как правило, если только не оговорено особо, концентрация вещества относится к безводной соли. Определим

массу CuSO_4 , содержащуюся в требуемой массе раствора: $x/500 = 0,08$. Откуда $x = 40,0$ г. Найдем массу пентагидрата, соответствующую 40 г безводной соли (посмотрите примеры 30–33 в гл. 3). Молярные массы веществ составляют: $\text{CuSO}_4 - 160,0$ г/моль, медного купороса – $250,0$ г/моль. Отсюда:

$$\begin{array}{ccc} 160,0 \text{ г} & \text{—————} & 250,0 \text{ г} \\ 40,0 \text{ г} & \text{—————} & x \text{ г} \end{array}$$

$$x = 250 \cdot 40/160 = 62,5 \text{ г.}$$

Масса воды в растворе равна $500,0 - 40,0 = 460,0$ г. Вместе с медным купоросом в раствор вносится $62,5 - 40 = 22,5$ г воды. Таким образом, для приготовления раствора необходимо взять $62,5$ г медного купороса и $460,0 - 22,5 = 437,5$ г воды.

О т в е т. Надо взять $62,5$ г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $437,5$ г воды.

Пример 13. Найдите массу медного купороса, необходимую для приготовления 500 мл 0,3 н. раствора сульфата меди(II).

Р е ш е н и е. В отличие от приготовления раствора с заданной процентной концентрацией, когда нужно точно знать массы и растворяемого вещества, и воды, при приготовлении растворов с заданной нормальной (и молярной) концентрацией растворяемое вещество сначала растворяют в небольшом объеме воды, а затем объем раствора точно доводят до нужного в специальной мерной посуде. Необходимый для этого объем (а значит, и масса) воды регулируется автоматически.

Из определения нормальной концентрации следует, что для приготовления раствора нужно взять 0,15 моль эквивалентов вещества. Найдем, какая масса пентагидрата сульфата меди(II) соответствует такому количеству эквивалентов CuSO_4 . Как следует из определения эквивалента соли, эквивалент CuSO_4 равен $1/2$ формульной единицы, а молярная масса эквивалента равна $1/2 M(\text{CuSO}_4)$. Пентагидрат сульфата меди включает в себя одну формульную единицу CuSO_4 и, значит, два эквивалента соли. Следовательно, и любой кристаллогидрат сульфата меди вида $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ будет содержать два эквивалента соли. (Вы, конечно, понимаете, что число эквивалентов определяется формульной единицей безводного вещества.) Итак, 1 моль эквивалентов CuSO_4 соответствует $1/2$ моль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, и тогда 0,15 моль эквивалентов CuSO_4 соответствует $0,15 \cdot (1/2 \text{ моль } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,075 \text{ моль } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Такое число молей пентагидрата имеет массу $0,075 \cdot 250,0 = 18,75$ г.

О т в е т. Для приготовления 500 мл 0,3 н. раствора сульфата меди(II) необходимо $18,75$ г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

РЕЗЮМЕ

Подобные задачи обычны не только в лабораторной практике, но и в домашнем хозяйстве. Они показывают различные пути приготовления раствора. Приготовление растворов с заданными значениями концентраций – умение, необходимое практически любому экспериментатору. Естественно, мы не будем обсуждать детали экспериментальной работы, но расчетная сторона проблемы требует нашего внимания. Научившись решать такие задачи, Вы потом будете легко ориентироваться в том, как меняются концентрации реагирующих веществ при смешении растворов для проведения химических реакций.

ВОПРОСЫ

14. Какими путями можно увеличить концентрацию раствора?
15. Во многих случаях (см. гл. 17,18) приходится иметь дело с растворами, содержащими одновременно и соль и кислоту. По отношению к таким растворам указывают отдельно концентрацию соли и концентрацию кислоты. Проанализируйте, одинаково ли будет меняться концентрация соли – молярность, нормальность и массовая доля – в двух случаях: а) при добавлении к 3 л 1 М раствора соли такого же объема воды и б) при добавлении к 20 мл 1 М раствора соли такого же объема 1 М раствора серной кислоты.
16. Многие соли при разных температурах кристаллизации образуют кристаллогидраты разного состава. Так, карбонат натрия – сода – помимо Na_2CO_3 существует в виде $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Как Вы считаете, будут ли одинаковы концентрации растворов, полученных при растворении в одинаковых объемах воды: а) одинаковых масс каждого из образцов, б) одинаковых чисел молей каждого из образцов?

ЗАДАЧИ

6-46. Продажная уксусная эссенция – это 80 %-й водный раствор уксусной кислоты CH_3COOH . Какой объем воды надо прибавить к 100 г уксусной эссенции для получения столового уксуса (9 %-й раствор)?

6-47. В рецептах маринадов для овощей рекомендуется готовить заправку из расчета 200 г уксусной эссенции на 9 л воды. Какова массовая доля уксусной кислоты в таком растворе?

6-48. Рецепт хорошего маринада для маринования груш: воды 2200 мл, сахара 950 г, уксуса 6 %-го 850 г. Найдите процентную концентрацию сахара и уксусной кислоты в таком маринаде.

6-49. Используемый в медицинских целях раствор пероксида водорода H_2O_2 («перекись») представляет собой 3 %-й раствор пероксида.

Промышленностью выпускается 30 %-й раствор пероксида – пергидроль. В каком отношении надо взять пергидроль и воду, чтобы получить раствор, используемый в медицине?

6-50. Какой объем воды надо выпарить из 500 мл 4 %-го раствора соли ($\rho = 1,04 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$), чтобы получить раствор с массовой долей соли 0,16?

6-51. К 160,0 г 20 %-го раствора щелочи добавили еще 40,0 г твердой щелочи. Чему равна массовая доля растворенного вещества в полученном растворе?

6-52. Какие массы растворов с массовыми долями кислоты 0,05 и 0,15 следует смешать для получения 200 г 12 %-го раствора?

6-53. Плотность 40,0 %-го раствора серной кислоты равна $1,300 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$. Рассчитайте молярность и нормальность этого раствора.

6-54. Рассчитайте процентную концентрацию 9,00 н. раствора фосфорной кислоты, плотность которого $1,150 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$.

6-55. Определите, какую массу 11,11 %-го раствора NaOH с плотностью $1,11 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$ надо взять для приготовления 11,11 л 1,11 н. раствора щелочи?

6-56. Рассчитайте, какие массы железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и воды надо взять для приготовления 400 г 3 %-го раствора сульфата железа.

6-57. Какую массу кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ можно получить при упаривании досуха 500 мл раствора с плотностью $1,08 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$ и массовой долей карбоната натрия 5 %?

6-58. Какую массу кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления 500 мл 0,12 н. раствора карбоната натрия?

6-59. Какой объем 2,00 М раствора MgSO_4 надо взять для приготовления 1,0 л 0,25 н. раствора?

6-60. Какой объем 0,25 н. раствора двухосновной кислоты можно приготовить из 62,5 мл ее 2,00 М раствора?

Глава 7. СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

7.1. ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ. ДИФфуЗИЯ. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Раствор, разбавленный раствор, идеальный раствор
2. Раствор неэлектролита, раствор электролита
3. Коллигативные свойства растворов
4. Диффузия
5. Осмос, осмотическое давление
6. Изотонический раствор

Дайте формулировку закона Вант-Гоффа.

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Многие свойства идеальных растворов не зависят от природы растворенного вещества. Такие свойства связаны с наличием в растворе частиц двух или нескольких сортов, и относительные характеристики этих свойств не зависят от природы частиц, образующих раствор, а определяются только их соотношением. В идеальном разбавленном растворе характер взаимодействия частиц растворителя сохраняется таким же, как и в чистом растворителе, а взаимодействие частиц растворенного вещества между собой отсутствует. Коллигативные свойства идеальных разбавленных растворов неэлектролитов могут служить некоторым эталоном, стандартом, отклонение от которого свидетельствует о наличии каких-то дополнительных процессов в растворе, а величины отклонений могут служить количественной характеристикой этих процессов.

При увеличении концентрации раствора начинает проявляться взаимодействие растворенных частиц друг с другом, что, естественно, сказывается и на свойствах раствора. В этих случаях строгий расчет количественных характеристик коллигативных свойств растворов ведется не на основе концентрации растворенных частиц, а на основе их активности. Понятие *активность*,

широко используемое в физической химии, выходит за рамки общей химии и во всех предлагаемых вопросах и задачах используется только концентрация растворенных частиц.

К коллигативным свойствам растворов относятся:

- *диффузия*, которая обеспечивает однородность раствора во всех его частях;
- *осмос*, который обеспечивает выравнивание концентраций двух растворов, разделенных полупроницаемой перегородкой;
- *осмотическое давление*, возникающее вследствие осмоса;
- *понижение давления насыщенного пара* летучих веществ, образующих раствор, по сравнению с чистыми веществами;
- *повышение температуры кипения* растворов нелетучих веществ по сравнению с чистым растворителем, возникающее вследствие понижения давления его насыщенного пара;
- *понижение температуры замерзания* растворов по сравнению с чистым растворителем.

Сравнение рассчитанных и измеренных значений коллигативных свойств реального раствора позволяет сделать важные выводы о действительном состоянии частиц растворенного вещества. Например, растворив в подходящем растворителе исследуемое вещество и измерив, скажем, осмотическое давление или понижение температуры замерзания раствора, можно вычислить реальное число частиц в растворе, а зная массу растворенного вещества, найти его истинную молярную массу. Помните, для летучих веществ это можно сделать, определяя объем и давление известной массы пара, а измерение значений коллигативных свойств растворов позволяет вычислять молярные массы нелетучих, но растворимых веществ.

Как Вы увидите далее, понимание природы коллигативных свойств растворов и представление об их количественных характеристиках полезно не только при химических исследованиях, но и во многих других случаях. Например, явление осмоса и осмотическое давление играют исключительно важную роль в процессах регуляции биологических систем. Именно осмотическое давление является одним из основных факторов, определяющих тургорное давление клеток и тем самым упругость тканей растительных и животных организмов. Осмотическое давление – один из факторов, регулирующих состав крови и других жидкостей в организмах наших читателей и их четвероногих друзей.

С позиций химической науки, осмос важен как одно из свойств растворов, на основе которого разработан метод определения молярных масс полимеров.

Для идеального раствора осмотическое давление π рассчитывается по закону Вант-Гоффа:

$$\pi = CRT$$

где C – молярная концентрация раствора, T – температура, R – постоянная величина, совпадающая с газовой постоянной. Поскольку $C = m/MV$, уравнение закона Вант-Гоффа связывает все основные характеристики раствора и растворенного вещества:

$$\pi = CRT = (n/V)RT = (m/MV)RT = mRT/MV$$

Это уравнение является основой для расчетов, связанных с осмотическим давлением. В главе 6 уже говорилось о связи значений R с единицами измерения давления и объема, все это относится и к осмотическому давлению. В задачах Вам будут предложены разные варианты единиц измерения π .

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Чему равно при 20 °С осмотическое давление водного раствора, содержащего в 250 мл 4,6 г глицерина $C_3H_7(OH)_3$?

Решение. Фактически все сводится к подстановке в уравнение закона Вант-Гоффа всех исходных данных. Надо только выразить температуру в кельвинах, вычислить молекулярную массу $C_3H_7(OH)_3$ и решить, в каких единицах мы хотим получить осмотическое давление – от этого зависит выбор R . Пусть это будут атм, тогда:

$$\pi = mRT/MV = 4,6 \text{ г} \cdot 0,082 \text{ атм} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \times \\ \times 293 \text{ К} / (92 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 0,250 \text{ л}) = 4,8 \text{ атм}$$

Отв. $\pi = 4,8 \text{ атм}$.

Пример 2. Чему равна процентная концентрация глюкозы $C_6H_{12}O_6$ в растворе, осмотическое давление которого при 25 °С составляет 2,48 кПа?

Решение. Главное не запутаться в единицах! 1) Осмотическое давление определяется молярной концентрацией; 2) значение R определяется размерностью давления; 3) не забудьте, что T – это абсолютная температура.

Поскольку $\pi = CRT$, то $C = \pi/RT = 2,48 \text{ кПа} / (8,3 \text{ кПа} \cdot \text{л} \times \times \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 298 \text{ К}) = 0,001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Молярная масса глюкозы равна $180 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, значит, в 1 л раствора содержится $180 \cdot 0,001 = 0,18 \text{ г}$, а в 100 мл раствора – 0,018 г глюкозы. Вам понятно, что при такой концентрации плотность раствора практически равна 1? Тогда искомая концентрация глюкозы 0,018 %.

Обратите внимание на то, что найденная *молярная концентрация* не зависит от природы растворенного вещества.

Отв. 0,018 %.

Пример 3. Для определения молекулярной массы вещества приготовлен раствор, в 50 мл которого находится 1,15 г веществ

ва. Измеренное при 25 °С осмотическое давление раствора равно 618,5 кПа. Рассчитайте молекулярную массу вещества.

Решение. По сути, все то же самое, что и в предыдущих задачах. Не путайтесь только в единицах. Находим молярную концентрацию неизвестного вещества:

$$C = \pi / RT = 618,5 / (8,3 \cdot 298) = 0,250 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Находим число молей вещества в 50 мл раствора: $n = (0,250/1000) \cdot 50 = 0,0125$ моль. Из соотношения $n = m/M$ находим молярную массу: $M = 1,15/0,0125 = 92 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Молекулярная масса численно равна молярной массе, следовательно, $M_r = 92$ а.е.м.

О т в е т . $M_r = 92$ а.е.м.

РЕЗЮМЕ

Задачи этого типа просты по сути, но полезны потому, что знакомят Вас с новыми методиками и, кроме того, учат внимательному отношению к системе единиц.

ВОПРОСЫ

1. Скажите, чему равно при 0 °С осмотическое давление одномолярного раствора любого неэлектролита?
2. Осмотическое давление – это давление, препятствующее прохождению растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор. Скажите, а что будет если на раствор, отделенный от растворителя полупроницаемой перегородкой, оказывать давление больше осмотического?
3. Как Вы считаете, можно ли, располагая только данными об осмотическом давлении раствора, но не о его концентрации, сделать какие-то заключения о природе растворенного вещества, например о его молярной массе, о том, неэлектролит это или электролит, и т. д.?

ЗАДАЧИ

В некоторых задачах Вам предоставляется право выбора единиц давления, в которых измеряется искомая величина π . Поскольку авторы также сохраняют за собой это право, то если наши позиции не совпадут, Вам придется пересчитать ответ.

7-1. Чему равно осмотическое давление 0,05 М раствора глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ при 25 °С?

7-2. Чему равно осмотическое давление 0,123 М раствора любого неэлектролита при 24 °С?

7-3. Для раствора неэлектролита при 20 °С $\pi = 432,1$ Па. Найдите концентрацию этого раствора.

7-4. Определите процентную концентрацию раствора глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, осмотическое давление которого при 37 °С равно 61 мм рт.ст.

7-5. Для определения молекулярной массы вещества с молярным соотношением элементов $\text{C} : \text{O} : \text{H} = 1 : 1 : 2$ приготовили его водный

раствор, содержащий 0,111 г вещества в 10 мл раствора. При 20 °С п этого раствора равно 180 кПа. Определите формулу вещества.

7-6. При 0 °С осмотическое давление раствора равно 1,14 кПа. Рассчитайте, чему оно равно при стандартной температуре.

7-7. Подумайте и определите, чему будет равно при 0 °С осмотическое давление 0,57 %-го раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$, которое при 37 °С равно 88,3 мм рт.ст.

7-8. Оцените среднюю молекулярную массу полимера, 1,2 %-й водный раствор которого имеет осмотическое давление, равное 1,2 мм рт.ст.

7-9. Сколько молекул растворенного вещества содержится в 1,0 мл раствора, осмотическое давление которого при 35 °С равно 32,1 мм рт.ст.?

7-10. Водный раствор органического полимера имеет осмотическое давление, равное 1,2 мм рт.ст. Молярная масса полимера 183 000 г · моль⁻¹. Определите массовую долю полимера в растворе.

7.2. ДАВЛЕНИЕ ПАРА РАСТВОРОВ. ЗАКОН РАУЛЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Раствор, разбавленный раствор, идеальный раствор
2. Раствор неэлектролита, раствор электролита
3. Молярная доля компонента раствора
4. Насыщенный пар, ненасыщенный пар

Дайте формулировку закона Рауля.

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Закон Рауля в его наиболее общей форме связывает давление пара компонента раствора с его молярной долей в растворе:

$$P_i = P_i^0 \cdot X_i$$

где P_i^0 – давление пара чистого вещества, а X_i – его молярная доля в растворе. Для понимания природы растворов на уровне общехимических представлений наиболее важен случай, когда в летучем растворителе растворено нелетучее вещество. В этом случае понижение давления пара растворителя ΔP пропорционально молярной доле растворенного вещества:

$$\Delta P = P_1^0 X_2 = P_1^0 n_2 / (n_1 + n_2)$$

где n_2 – число молей растворенного вещества, а n_1 – число молей растворителя.

Информация о понижении давления пара – ΔP позволяет определить число молей растворенного вещества, а если известна его масса, то и молярную массу.

Надо сказать, что такой путь определения M недостаточно удобен из-за трудностей точного измерения давления, но задачи такого типа полезны как для знакомства с порядком величины обсуждаемого эффекта, так и для лучшего усвоения понятия «молярная доля».

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 4. Давление пара воды при 25,44 °С равно 24,39 мм рт.ст. Найдите, на сколько понизится давление водяного пара над 30,0 % -м раствором глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при этой температуре.

Решение. 30,0 % или 0,300 – это массовая доля глюкозы, переведем ее в молярную долю. Молярная масса глюкозы $180,0 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. В 100 г раствора содержится 30,0 г глюкозы, что составляет $30,0/180,0 = 0,167$ моль. Воды в растворе $100,0 - 30,0 = 70,0$ г, что составляет $70,0/18,0 = 3,889$ моль. Отсюда молярная доля глюкозы в растворе $X_2 = 0,167/(3,889 + 0,167) = 0,0412$. Тогда $\Delta P = P_1^0 X_2 = 24,39 \cdot 0,0412 = 1,00$ мм рт.ст.

Ответ. Давление водяного пара понизится на 1,00 мм рт.ст.

Пример 5. При 32,00 °С давление водяного пара равно 4,76 кПа. Вычислите концентрацию глицерина $C_3H_5(OH)_3$ в растворе, над которым при этой температуре давление водяного пара равно 4,73 кПа.

Решение. Находим понижение давления водяного пара: $\Delta P = 4,76 - 4,73 = 0,03$ кПа. Находим молярную долю глицерина: $x_2 = \Delta P/P_1^0 = 0,03/4,76 = 0,0063$. Находим молярную долю воды: $X_1 = 1 - X_2 = 1 - 0,0063 = 0,9937$. Из этих данных можно найти массовую долю глицерина, но для этого нужно задать массу раствора. В данном случае удобнее всего положить, что она равна массе 1 моль раствора. Масса глицерина, образующего 1 моль раствора, равна $X_2 M_2 = 0,0063 \cdot 92,0 = 0,58$ г, а масса воды равна $0,9937 \cdot 18,0 = 17,89$ г. Тогда массовая доля глицерина равна $0,58/(0,58 + 17,89) = 0,0314$, а его процентная концентрация – 3,14 %. Если принять, что плотность такого раствора близка к 1, то можно найти его молярность:

В 100 мл р-ра ————— 0,58 г $C_3H_5(OH)_3$

В 1000 мл р-ра ————— 5,8/92,0 моль $C_3H_5(OH)_3$

т. е. в 1000 мл р-ра содержится $5,8/92,0 = 0,063$ моль $C_3H_5(OH)_3$. Молярность раствора $0,063 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Ответ. Концентрация раствора 3,14 % или $0,063 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

РЕЗЮМЕ

Подобно задачам по вычислению осмотического давления эти задачи просты по сути, но полезны потому, что знакомят Вас с реальными процедурами вычислений по новым для Вас методикам и, кроме того, учат внимательному отношению к системе единиц.

ВОПРОСЫ

4. Если массовые доли двух веществ, образующих раствор, равны между собой, то могут ли быть равны при этом и их молярные доли?
5. Идеальный раствор образован двумя жидкостями, которые смешиваются во всех отношениях. При некоторой температуре давление пара первой чистой жидкости 40,0 кПа, второй – 60,0 кПа. Молярная доля первой жидкости в растворе 0,60. Как соотносятся между собой оба парциальных давления в паре над раствором? Должно ли это соотношение зависеть от температуры?

ЗАДАЧИ

7-11. На сколько понижено давление пара 10,0 % -го раствора сахара по сравнению с чистой водой при 100,0 °С?

7-12. Давление пара воды при 29,0 °С равно 30,0 мм рт.ст. Найдите отношение масс воды m_1 и нелетучего глицерина $C_3H_8O_3$ m_2 , необходимых для приготовления раствора, давление пара над которым 25,0 мм рт.ст.

7-13. Давление пара воды над раствором глюкозы $C_6H_{12}O_6$ понижено по сравнению с чистой водой на 2,5 %. Найдите массовую долю глюкозы в растворе.

7-14. Вычислите давление пара при 100 °С над водным раствором, содержащим 10 % мочевины.

7-15. Давление пара воды понижено над раствором на 0,45 %. Оцените осмотическое давление этого раствора.

7.3. ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Кипение, температура кипения вещества
2. Кристаллизация, температура кристаллизации вещества
3. Молярная концентрация раствора
4. Эбулиоскопия, криоскопия

Дайте формулировку закона Рауля.

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Изменение температур кипения и кристаллизации раствора нелетучего вещества по сравнению с чистым растворителем является необходимым следствием закона Рауля. Повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации раствора несут ту же информацию, что и понижение давления пара растворителя, но она может быть получена более простым

путем и с большей точностью. Метастатический термометр Бекмана позволяет измерять разности температур с погрешностью 0,005 градуса, а современные полупроводниковые датчики с еще большей точностью, которой невозможно достичь, измеряя понижение давления пара. Кроме того, момент начала кипения раствора или его кристаллизации очень четко фиксируются на диаграммах температура – время. Именно поэтому эбулиоскопия и криоскопия являются широко используемыми методами изучения состояния растворенных веществ.

При таких точных измерениях становится существенной зависимость концентрационных характеристик растворов от температуры. Поэтому эбулиоскопия и криоскопия используют специальный способ выражения концентрации – моляльность, – который, с одной стороны, отражает число частиц, а с другой – не связан с объемом и, в отличие от молярности, не зависит от температуры.

В противоположность кипению и замерзанию чистых веществ, которые проходят при строго определенной температуре, при кипении и замерзании растворов в результате удаления растворителя концентрация раствора повышается, и поэтому температура кипящего раствора во времени повышается, а температура замерзающего раствора во времени понижается. Из этого следует, что значение ΔT должно относиться к моменту начала кипения или кристаллизации раствора.

Значение ΔT связано с концентрацией раствора соотношениями:

$$\Delta T_{\text{кнп}} = E m \quad \Delta T_{\text{крст}} = K m$$

где m – моляльность раствора, E – эбулиоскопическая, а K – криоскопическая константы.

Таким образом, повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации раствора являются теми характеристиками, которые позволяют наиболее просто и точно судить о реальном количестве частиц в растворе. Для растворов неэлектролитов эта информация позволяет находить истинные молекулярные массы, которые во многих случаях больше, чем отвечающие простейшей формуле.

Для растворов электролитов эта информация позволяет количественно судить о процессах диссоциации, которым подвергаются молекулы при растворении. Такие данные совершенно необходимы при обсуждении свойств растворов электролитов, и предлагаемые в этом разделе задачи направлены на то, чтобы сформировать в Вашем сознании образ идеального раствора и его характеристик, с тем чтобы потом, при переходе к обсуждению свойств растворов электролитов, Вы ясно понимали происхождение обсуждаемой информации.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

При решении задач рекомендуется использовать следующие константы:

Вода: $K = 1,84$, $E = 0,53$. Бензол: $K = 4,9$, $E = 2,6$

Пример 6. При какой температуре начнется кипение 20 %-го водного раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$?

Решение. Прежде всего надо перейти от процентной концентрации к моляльности. В 100 г раствора содержится 20 г глюкозы, составим пропорцию:

В 80 г воды растворено	20 г глюкозы
В 100 г воды	x г глюкозы

откуда $x = 250$ г, что составляет $250/180 = 1,39$ моль, и $m = 1,39$ моль \cdot кг $^{-1}$. Повышение температуры кипения определяется соотношением $\Delta T = Et = 0,53 \cdot 1,39 = 0,74^\circ$. Следовательно, кипение раствора начнется при температуре на $0,74^\circ$ выше, чем температура кипения воды, равная $100,00^\circ\text{C}$, т. е. при $100,74^\circ\text{C}$.

О т в е т. $100,74^\circ\text{C}$.

Пример 7. Для определения молекулярной массы молекулы белого фосфора его навеску $0,7440$ г растворили в 30 г бензола и измерили температуру кристаллизации этого раствора, которая оказалась равна $4,5^\circ\text{C}$. Температура кристаллизации самого бензола $5,5^\circ\text{C}$. Найдите, сколько атомов входит в молекулу белого фосфора.

Решение. По понижению температуры кристаллизации находим моляльность раствора: $m = \Delta T/K$. Из условия $\Delta T = 5,5 - 4,5 = 1,0^\circ\text{C}$. Тогда $m = 1,0/4,9 = 0,20$ моль \cdot кг $^{-1}$. Из условия находим массу фосфора, растворенного в 1000 г бензола:

В 30 г бензола растворено	$0,7440$ г фосфора
В 1000 г бензола	x г фосфора

откуда $x = 744/30 = 24,8$ г, что, как мы нашли, составляет $0,20$ моль. Находим массу 1 моль растворенных частиц: $24,8/0,20 = 124$. Атомная масса фосфора 31 г \cdot моль $^{-1}$, откуда число атомов в молекуле $124/31 = 4$. Белый фосфор находится в бензольном растворе в виде молекул P_4 .

О т в е т. Молекула белого фосфора четырехатомна.

РЕЗЮМЕ

Методы збулиоскопии и криоскопии чаще других применяют для определения молекулярных масс растворенных веществ. Задачи этого типа полезны потому, что знакомят Вас с реальны-

ми методиками и, кроме того, учат внимательному отношению к системе единиц.

ВОПРОСЫ

6. Объясните, почему температура кипения воды в чайнике постоянна, а температура кипения варенья все время повышается.
7. Как Вы считаете, концентрация солей в океанской воде и во льду, который образовался на ее поверхности, одинаковая или разная?
8. Вы провели необходимые измерения и расчеты, определили $\Delta T_{\text{кип}}$ массу раствора, массу растворенного вещества и нашли его молекулярную массу – M . После этого выяснилось, что Вы растворили смесь нескольких веществ. Какой смысл найденной величины M ?

ЗАДАЧИ

7-16. Сироп для варенья приготовили, добавив стакан воды (250 мл) к 1 кг сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. При какой температуре закипит этот сироп?

7-17. Раствор мочевины содержит 60 г $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в 100 г воды. До какой температуры можно оставлять на морозе этот раствор, не опасаясь, что он замерзнет?

7-18. Тосол и антифриз – жидкости для систем охлаждения двигателей автомобилей в зимний период – готовят смешением воды и этиленгликоля $(\text{CH}_2\text{OH})_2$. При какой температуре воздуха еще можно оставлять машину на улице, не боясь «заморозить двигатель», если система охлаждения заполнена 40 %-м раствором этиленгликоля?

7-19. На вершине горы высотой 3000 м температура кипения воды равна примерно 90 °С. Какой должна быть массовая доля глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в растворе, кипящем на этой высоте при 100 °С?

7-20. При какой температуре начнет кристаллизоваться вода из обычной водки – 40 %-го раствора этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в воде?

7-21. Раствор вещества А, содержащий 0,6 г в 15 мл воды, кристаллизуется при –1,24 °С. Найдите молярную массу вещества А.

7-22. Раствор вещества В, содержащий 1,3 г в 40 г диэтилового эфира, закипел на 0,453 °С выше, чем чистый эфир ($E = 2,02$). Чему равна молекулярная масса вещества В?

7-23. Температура кипения раствора, полученного растворением 6,48 г кристаллической серы в 80 г бензола, оказалась равна 80,91 °С. Чистый бензол кипит при 80,10 °С. Найдите формулу молекул серы в растворе.

7-24. При температуре, отвечающей началу кристаллизации, вычислите осмотическое давление водного раствора, в котором на 200 моль воды приходится 1 моль мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

7-25. Установите молекулярную формулу органического вещества, в котором массовая доля кислорода составляет 0,4508, а водорода – 0,0423. Раствор 2,717 г этого вещества в 78 г бензола кристаллизуется при 4,25 °С, тогда как чистый бензол – при 5,50 °С.

Глава 8. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

8.1. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Функции состояния, экстенсивные и интенсивные величины
2. Параметры состояния, стандартное состояние
3. Стандартные условия
4. Термохимия, тепловой эффект химической реакции
5. Термохимическое уравнение
6. Энтальпия, энтальпийная характеристика химической реакции

Дайте формулировки законов: сохранения энергии; Лавуазье – Лапласа; Гесса.

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Одной из важнейших характеристик химических связей является их энергия. Каждой химической связи присуща вполне определенная энергия, которая зависит не только от природы взаимодействующих атомов, но и от того, какие еще связи образуют эти атомы. В процессах химических превращений веществ происходит изменение числа и свойств связей, а значит, и их энергии. Именно поэтому любая химическая реакция характеризуется некоторым энергетическим эффектом. Чаще всего энергетический эффект проявляется как выделение или поглощение теплоты, но в процессе реакции могут выделяться или поглощаться и другие формы энергии: электрическая или электромагнитное излучение различных длин волн.

Принято определять энергетический эффект химических реакций как изменение энтальпии, выражать его в джоулях или килоджоулях и называть тепловым эффектом химической реакции.

Энтальпия – величина экстенсивная, она должна быть соотнесена либо с определенной массой вещества (удельная величина), либо с определенным количеством (числом молей) вещества (молярная величина). В химии и смежных науках используются

только молярные характеристики тепловых эффектов, поэтому *тепловой эффект реакции относится к тем количествам веществ, которые указаны в уравнении реакции.*

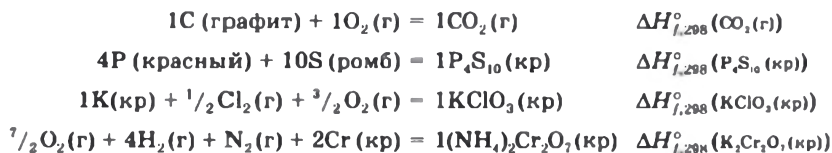
Уравнение реакции вместе с тепловым эффектом называется *термохимическим уравнением.*

Помимо того что тепловой эффект важен сам по себе, например, для вычисления теплотворной способности топлива, гораздо большее значение он имеет как один из факторов, определяющих возможность и направление самопроизвольного протекания химических реакций. Кроме того, тепловой эффект необходим для вычисления констант равновесия – важнейших характеристик равновесного состояния химически реагирующих систем.

Рассчитывая термодинамические характеристики химических реакций, мы используем соответствующие характеристики веществ. Многие из них действительно являются неотъемлемыми свойствами веществ: масса, объем, молярная масса, молярный объем, теплоемкость – все эти характеристики являются атрибутом определенной порции вещества. Однако нередко случаи, когда в качестве характеристики *вещества* используется характеристика некоторого *процесса*.

Так, например, в химической термодинамике, в частности в термохимии, одной из основных характеристик *вещества* является изменение энтальпии в *процессе* образования сложного вещества из простых веществ $\Delta H_{f,298}^{\circ}$. Полное ее название – *изменение энтальпии в изобарном процессе образования 1 моль сложного вещества в стандартном состоянии и при стандартных условиях из нужного числа молей простых веществ, взятых в стандартных состояниях и при стандартных условиях.* Обычное разговорное сокращение названия этой характеристики – “теплота образования”.

Использовать характеристику процесса как характеристику вещества можно только при условии жесточайшей стандартизации процесса, которые и указаны в обозначении величины: ΔH – изменение энтальпии; индекс $^{\circ}$ обозначает стандартное давление; индекс f (от английского formation – образование) обозначает, что в реакции образования данного сложного вещества исходными веществами являются только простые вещества в своих стандартных состояниях; индекс 298 обозначает, что изменение энтальпии отнесено к стандартной температуре; после этого указывается формульная единица вещества, к которой отнесено значение $\Delta H_{f,298}^{\circ}$. Вот как записывается процесс, которому соответствует $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, с указанием всех коэффициентов, хотя, конечно, 1 не пишут:



Поскольку $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ всегда относится к одному молю сложного вещества, при написании уравнений подобных реакций удобно начинать с правой части, где после знака равенства пишется нужная формула сложного вещества, а затем в левой части собираются все необходимые простые вещества в требуемых количествах.

Важно понимать, что процесс образования сложного вещества из простых веществ, которому соответствует $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, ни в коем случае нельзя рассматривать как способ получения этого вещества!

Такой формализм позволяет использовать для расчетов характеристики не только реально существующих при стандартных состояниях веществ, но и характеристики гипотетических веществ. Особенно часто с этим приходится сталкиваться в случае воды. Действительно, стандартным состоянием воды является жидкая вода, но в подавляющем большинстве реакций вода образуется в виде пара, т. е. в газообразном состоянии. Поэтому характеристики реального водяного пара пересчитаны на характеристики гипотетического водяного пара, имеющего стандартное давление при стандартной температуре. Эти характеристики приведены в таблицах и используются тогда, когда в реакции вода образуется в виде пара. В таблицах значения $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ «стандартного газа» приводятся для многих веществ.

Важным свойством функций состояния, в том числе и энтальпии, является то, что в замкнутом круговом процессе (цикле) их суммарное изменение равно нулю. В приложении к химическим реакциям это означает следующее.

Если в химической системе, образованной при определенных условиях некоторым набором веществ (исходное состояние), провести ряд произвольных последовательных реакций: образования, превращения, разложения веществ – так, чтобы в результате всех превращений система вернулась в исходное состояние при исходных условиях, то сумма тепловых эффектов всех реакций будет равна нулю.

Набор таких реакций называется термохимическим циклом. Из него и вытекает закон Гесса: Изменение энтальпии при переходе от исходных веществ к продуктам реакции зависит только от состояния исходных и конечных веществ и не за-

висит от пути перехода, т. е. числа и последовательности промежуточных стадий.

Для того чтобы использовать для расчетов $\Delta H_{f,298}^\circ$, термохимический цикл строится так, чтобы одним из промежуточных состояний системы *всегда* были бы простые вещества в стандартных состояниях.

Например, для процесса



термохимический цикл строится следующим образом:

1) Превращение исходных веществ в продукты реакции – тепловой эффект реакции ΔH_r° .

2) Превращение 1 моль HCl в простые вещества – 1/2 моль Cl_2 и 1/2 моль H_2 в стандартных состояниях.

3) Превращение 3 моль Na_2SO_4 в простые вещества в стандартных состояниях: $3 \cdot (2 \text{ моль Na} + 1 \text{ моль S} + 2 \text{ моль O}_2) = 6 \text{ моль Na} + 3 \text{ моль S} + 6 \text{ моль O}_2$.

4) Образование 1 моль HClO_3 из 1/2 моль Cl_2 , 1/2 моль H_2 и 3/2 моль O_2 .

5) Образование 3 моль Na_2SO_3 из 6 моль $\text{Na} + 3 \text{ моль S} + 9/2 \text{ моль O}_2$.

Конец. Система вернулась в исходное состояние. При этом в соответствии с законом Гесса неважно, каким путем произошло разложение продуктов реакции $3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ на простые вещества и каким путем произошло образование исходных веществ $3\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{HClO}_3$ из простых веществ. Тогда

$$\Delta H_r^\circ + \Delta H_{\text{разл}}(\text{HCl}) + 3\Delta H_{\text{разл}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) + \Delta H_{f,298}^\circ(\text{HClO}_3) + 3\Delta H_{f,298}^\circ(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0$$

Далее, закон Лавуазье – Лапласа гласит, что тепловые эффекты прямой и обратной реакций различаются только знаком. Поэтому $\Delta H_{\text{разл}}$ можно заменить на $-\Delta H_{f,298}^\circ$. Учитывая это получаем:

$$\Delta H_r^\circ - \Delta H_{f,298}^\circ(\text{HCl}) - 3\Delta H_{f,298}^\circ(\text{Na}_2\text{SO}_4) + \Delta H_{f,298}^\circ(\text{HClO}_3) + 3\Delta H_{f,298}^\circ(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0$$

Отсюда можно найти любое слагаемое, если известны все остальные. Например:

$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_{f,298}^\circ(\text{HCl}) + 3\Delta H_{f,298}^\circ(\text{Na}_2\text{SO}_4)] - [\Delta H_{f,298}^\circ(\text{HClO}_3) + 3\Delta H_{f,298}^\circ(\text{Na}_2\text{SO}_3)]$$

В общем случае тепловой эффект химической реакции находится из выражения

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \sum \nu_j \Delta H_{f,298}^\circ(j) - \sum \nu_i \Delta H_{f,298}^\circ(i)$$

Тепловой эффект реакции равен сумме стандартных энтальпий образования из простых веществ продуктов реакции (j) минус сумма стандартных энтальпий образования из простых веществ исходных веществ в реакции (i).

Это положение известно как следствие из закона Гесса.

Последнее замечание. Как теплоты образования, так и тепловые эффекты реакций, конечно, зависят от температуры. Именно поэтому они стандартизованы и по состоянию участников – индекс «°», и по температуре – индекс «298», но поскольку температурная зависимость ΔH выходит за рамки обсуждаемых нами проблем и в этом сборнике используются только стандартные значения ΔH_{298}° , индекс «298» в дальнейшем для краткости опускается.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Необходимые значения ΔH_f° различных веществ приведены в Приложении 2 или могут быть взяты из справочников. Обратите особое внимание на то, что практически во всех таблицах, в которых приведены значения ΔH_f° , знак «-» вынесен в заголовок колонки!

Пример 1. Используя табличные данные для ΔH_f° , рассчитайте тепловой эффект реакции $P_4O_{10}(\text{кр}) + H_2O(\text{ж}) \rightarrow H_3PO_4(\text{кр})$.

Решение. Изменение энтальпии – это энергетический баланс химической реакции. Его подсчет возможен только в том случае, если материальный баланс обеспечен. Поэтому первое, что надо сделать, – это расставить коэффициенты в уравнении реакции. Вы помните, что коэффициенты в уравнении могут быть разными, но, если специально не оговорено, обычно их выбирают целочисленными:



Тепловой эффект реакции равен

$$\Delta H_r^\circ = 4\Delta H_f^\circ(H_3PO_4(\text{кр})) - [\Delta H_f^\circ(P_4O_{10}(\text{кр})) + 6\Delta H_f^\circ(H_2O(\text{ж}))]$$

В Приложении 2 находим необходимые данные: $\Delta H_f^\circ(H_3PO_4(\text{кр})) = -1279 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(P_4O_{10}(\text{кр})) = -2984 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(H_2O(\text{ж})) = -285,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Вычисляем ΔH_r° :

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= -1279 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 4 \text{ моль} - (-2984 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 1 \text{ моль} - \\ &- 285,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 6 \text{ моль}) = -5116 \text{ кДж} + 2984 \text{ кДж} + 1715 \text{ кДж} = \\ &= -417 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Ответ. $\Delta H_r^\circ = -417 \text{ кДж}$.

Пример 2. Вычислите ΔH_r° (сн.г.), исходя из стандартной энтальпии реакции горения метана. ΔH_f° остальных веществ возьмите из Приложения 2.



Решение. Если нет других указаний, то ΔH_f° соответствует термохимическому уравнению с данными коэффициентами. В Приложении 2 находим стандартные энтальпии образования $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ и $\text{CO}_2(\text{г})$: $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = -241,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{г})) = -393,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. То, что стандартная энтальпия образования $\text{O}_2(\text{г})$ равна нулю, Вы должны сообразить сами. Теперь можно составить нужное уравнение:

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4(\text{г})) = 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{г})) - \Delta H_r^\circ = -241,8 \cdot 2 - 393,5 + 802,2 = -74,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

На первых порах, чтобы не путаться в знаках, лучше начинать с «универсальной» формы записи:

$$\Delta H_r^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{г})) - x - 2\Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{г}))$$

Отсюда, учитывая, что $\Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{г})) = 0$, находим x :

$$x = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4(\text{г})) = 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{г})) - \Delta H_r^\circ$$

Очень важно понимать, что кроме ΔH_r° все слагаемые в этом уравнении по сути своей являются произведениями вида $\Delta H_f^\circ(X) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot n \text{ моль}$.

Поэтому $x = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4(\text{г})) \cdot 1 \text{ моль} = -74,9 \text{ кДж}$, и именно из этого выражения получается, что $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4(\text{г})) = -74,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

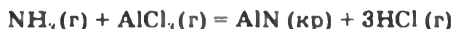
О т в е т . $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4(\text{г})) = -74,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Пример 3. Одним из способов получения полупроводникового материала нитрида алюминия является его осаждение из газовой фазы по реакции



Вычислите стандартную энтальпию образования нитрида алюминия, если для получения 1 г AlN необходимо затратить 0,92 кДж теплоты.

Решение. Фактически в условии задачи приведена удельная энтальпия реакции: $\Delta H_r^\circ(\text{уд}) = 0,92 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1} \text{ AlN}$ – и разумно сразу перевести ее в молярную. Находим молярную массу AlN , которая равна $41 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Находим молярную теплоту реакции: $\Delta H_r^\circ(\text{мол}) = 0,92 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot 41 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 37,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ AlN}$. Теперь надо составить уравнение реакции так, чтобы в ней участвовал 1 моль AlN :



В Приложении 2 находим необходимые энтальпии образования $\text{NH}_3(\text{г})$, $\text{AlCl}_3(\text{г})$ и $\text{HCl}(\text{г})$.

Составляем уравнение:

$$37,7 = (-92,2 \cdot 3 + x) - (-46,2 - 585,0)$$

откуда $x = \Delta H_f^\circ (\text{AlN (кр)}) \cdot 1 \text{ моль} = -46,2 - 585,0 + 92,2 \cdot 3 + 37,7 = -317,5 \text{ кДж}$, и $\Delta H_f^\circ (\text{AlN (кр)}) = -317,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

О т в е т . $\Delta H_f^\circ (\text{AlN (кр)}) = -317,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

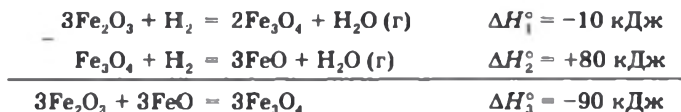
Пример 4. Определить ΔH_r° реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} = \text{Fe}_3\text{O}_4$ по тепловым эффектам следующих реакций:



Обратите внимание на то, что в уравнениях реакций указаны состояния не всех веществ, а только воды. Так иногда делают в тех случаях, когда состояния веществ очевидны: ясно же, что водород – газ, а все оксиды железа – твердые. Но при точных расчетах всегда указывается, какая именно твердая фаза участвует в реакции.

Р е ш е н и е. Решение заключается в построении такой алгебраической суммы данных уравнений реакций, которая соответствует искомому уравнению реакции. Сделать это можно разными путями.

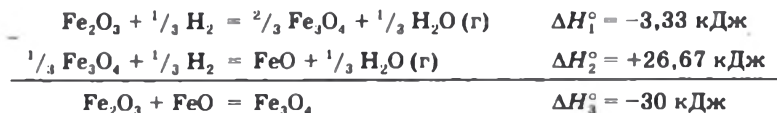
1) Вычитаем из первого уравнения второе:



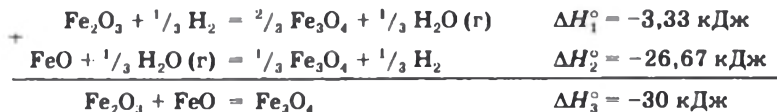
Полученное уравнение – утроенное искомое и $\Delta H_3^\circ = 3\Delta H_r^\circ$.

Тогда $\Delta H_r^\circ = -90/3 \text{ кДж} = -30 \text{ кДж}$.

2) В искомом уравнении участвуют по 1 моль оксидов Fe_2O_3 и FeO , а в данных уравнениях – по 3 моль. Разделим оба уравнения на 3, т. е. приведем их к одному молю каждого из оксидов Fe_2O_3 и FeO , после чего найдем их разность:



3) В обоих рассмотренных случаях можно записать второе уравнение как обратное, поменять знак ΔH_2° и сложить полученное уравнение с первым:



Как Вы видите, результат от способа расчета не зависит.

О т в е т . $\Delta H_r^\circ = -30 \text{ кДж}$.

РЕЗЮМЕ

Подобного рода расчеты требуют определенного навыка, который Вам понадобится и дальше. Надо научиться воспринимать термохимические уравнения просто как один из вариантов математических уравнений и привыкнуть к тому, что их можно складывать и вычитать. Нужно научиться пользоваться таблицами термодинамических характеристик и не путаться в знаках ΔH . Умение вычислять тепловые эффекты реакций совершенно необходимо при последующем вычислении других термодинамических характеристик, в том числе и констант равновесия. Если Вы сейчас это освоите, Вам будет проще при обсуждении проблем химической кинетики и химического равновесия.

ВОПРОСЫ

1. В чем различие теплового эффекта и энтальпийного эффекта химической реакции? Могут ли они быть равны друг другу?
2. Можно ли рассчитать изменение энтальпии в ходе таких химических реакций и таких фазовых переходов, которые практически не осуществимы в данных условиях?
3. Напишите уравнения реакций образования из простых веществ следующих бинарных соединений:

CO, NO, H₂O, SO₂, SiF₄(г), PCl₃(кп), ClO₃(г), V₂O₅(кп), Li₃N(кп), NaH(кп)

Укажите стандартные состояния всех участников процесса. Выберите коэффициенты так, чтобы ΔH_f° записанного Вами уравнения было бы равно $\Delta H_{f,298}^\circ$ продукта реакции.

4. Напишите уравнения реакций образования из простых веществ следующих сложных соединений:

HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, K₂Cr₂O₇, Fe₂(SO₄)₃, H₄P₂O₇, (NH₄)₂SnCl₆,

KAl(SO₄)₂ · 12H₂O

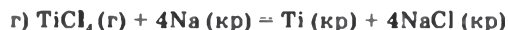
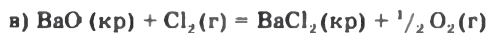
Укажите стандартные состояния всех участников процесса. Выберите коэффициенты так, чтобы ΔH_f° записанного Вами уравнения было бы равно $\Delta H_{f,298}^\circ$ продукта реакции.

ЗАДАЧИ

Если в условии задачи коэффициенты в уравнении реакции не указаны, то ответ приводится для уравнения с наименьшими целочисленными коэффициентами.

8-1. Используя табличные данные для ΔH_f° участников, рассчитайте тепловые эффекты следующих реакций:

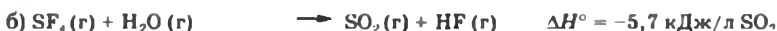




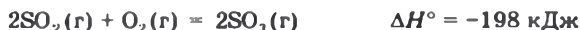
8-2. Выберите коэффициенты в уравнении каждой реакции и, используя табличные данные для ΔH_f° участников, рассчитайте для них тепловые эффекты:



8-3. Вычислите ΔH_f° подчеркнутых веществ по данным об энтальпии их реакций (ΔH_f° остальных веществ возьмите из справочника).



8-4. Определите ΔH° реакции $\text{H}_2\text{O (ж)} + \text{SO}_3(\text{г}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$ по следующим данным:



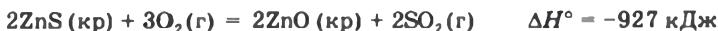
8-5. Определите ΔH° реакции $\text{COCl}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{Cl}_2$ по следующим данным:



8-6. Определите ΔH° реакции $\text{HNO}_2(\text{г}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{г}) = \text{HNO}_3(\text{г})$ по следующим данным:



8-7. Определите ΔH_f° кристаллического сульфата цинка по следующим данным:



8-8. Запишите уравнение реакции



и определите для него ΔH_f° , исходя из следующих данных (кДж · моль⁻¹):

$\Delta H_{\text{сгорания}}^\circ$: CH_3OH (ж) –726,6; CH_4 (г) –890,4; H_2 (г) –285,9;

$\Delta H_{\text{испарения}}^\circ$ (H_2O (ж)) 44,0.

Как изменится величина ΔH_f° , если образуется не газообразная, а жидкая вода?

8-9. Энтальпия сгорания паров бензола C_6H_6 с образованием CO_2 и жидкой воды равна –3301,5 кДж · моль⁻¹. Рассчитайте энтальпию образования жидкого бензола из простых веществ. (Энтальпия испарения бензола 34 кДж · моль⁻¹.)

8-10. Энтальпия сгорания мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с образованием CO_2 и жидкой воды равна –635 кДж · моль⁻¹. Рассчитайте энтальпию ее образования из простых веществ.

8-11. В калориметрической бомбе в избытке хлора сожгли 0,0123 г алюминия. В результате выделилось 320,8 Дж теплоты. Найдите $\Delta H_f^\circ(\text{AlCl}_3(\text{г}))$.

8-12. Природный газ, который поступает в наши квартиры, – это метан CH_4 . Сжиженный газ в баллонах – пропан C_3H_8 . $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) = -74,9$ кДж · моль⁻¹, $\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) = -103,8$ кДж · моль⁻¹. Полагая, что вода при реакции получается в виде пара, рассчитайте количество теплоты, которое выделяется при сгорании 1 м³ каждого из газов, взятого при нормальных условиях.

8-13. Вычислите количество теплоты, которое выделится при полном сгорании в избытке кислорода 1 л смеси, составленной при стандартных условиях из равных объемов метана CH_4 , водорода, оксида углерода(II) и аргона.

8-14. Реакция горения термита (восстановление оксида железа(III) алюминием) используется, в частности, для сварки рельсов. Оцените температуру продуктов этой реакции, приняв теплоемкость Al_2O_3 , равной 142, а железа – 66 Дж · моль⁻¹ · К⁻¹.

8-15. Тепловой эффект ядерной реакции



составляет $2 \cdot 10^{10}$ кДж, а при окислении 1 моль металлического урана до UO_2 выделяется 1085 кДж. Сколько урана надо “сжечь” до UO_2 (на самом деле реакция горения урана очень сложна), чтобы получить столько же тепла, сколько может дать деление 1 г ${}_{92}^{235}\text{U}$?

8.2. ЭНТАЛЬПИЯ АТОМИЗАЦИИ. СРЕДНЯЯ ЭНЕРГИЯ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Химическая связь, энергия химической связи
2. Энтальпия атомизации
3. Аддитивность химических связей

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Энтальпия (или энергия) атомизации – характеристика, широко используемая при вычислении энергий химических связей. Строго говоря, *энергия связи А—В равна разности между суммой внутренних энергий атомов А и В и энергией молекулы АВ в основных электронных состояниях*, но для многоатомных молекул используют и энтальпийную характеристику. Чаще всего энтальпия атомизации выступает как характеристика *вещества*, хотя, подобно $\Delta H_{f,298}^\circ$, она является характеристикой *процесса*. Энтальпия атомизации относится к процессу разложения 1 моль вещества на свободные газообразные атомы. Условиями стандартизации являются стандартные состояния всех участников процесса, стандартные температура и давление. Совершенно очевидно, что такой процесс атомизации должен быть гипотетическим, так как из всех элементов только благородные газы могут существовать при стандартных условиях в виде атомов.

Общепринятого обозначения, такого как для теплоты образования, для энтальпии атомизации нет. Мы будем обозначать ее $\Delta H_{\text{атом}}^\circ$, понимая при этом, что она всегда относится к температуре 298 К. Энтальпия атомизации сложного вещества, например $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$, находится из следующего цикла:

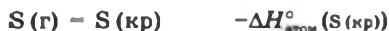
1) Получаем нужное вещество из простых веществ в стандартных состояниях



2) Разлагаем серную кислоту на свободные газообразные атомы



3) Образует из свободных газообразных атомов простые вещества в стандартных состояниях



Конец. Цикл замкнулся. Сумма всех слагаемых цикла равна нулю:

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})) + \Delta H_{\text{атом}}^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})) - \Delta H_{\text{атом}}^\circ(\text{H}(\text{г})) - \Delta H_{\text{атом}}^\circ(\text{S}(\text{кр})) - 2\Delta H_{\text{атом}}^\circ(\text{O}(\text{г})) = 0$$

откуда находим

$$\Delta H_{\text{атом}}^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})) = -\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})) + \Delta H_{\text{атом}}^\circ(\text{H}(\text{г})) + \Delta H_{\text{атом}}^\circ(\text{S}(\text{кр})) + 2\Delta H_{\text{атом}}^\circ(\text{O}(\text{г}))$$

В общем случае энтальпия атомизации сложного вещества находится из выражения:

$$\Delta H_{\text{атом}}^{\circ} (\text{сложного вещества}) = -\Delta H_f^{\circ} (\text{сложного вещества}) + \\ + \sum (\Delta H_{\text{атом}}^{\circ} (\text{простых веществ}))$$

Энтальпия атомизации сложного вещества складывается из теплоты его разложения на простые вещества плюс сумма энтальпий атомизации простых веществ.

Энтальпии атомизации простых веществ приводятся в таблицах, причем для упрощения дальнейших вычислений, энтальпии атомизации простых веществ даются на 1 моль образующихся атомов.

Энтальпии атомизации бинарных соединений широко используются для расчета средних значений энергий химических связей. Действительно, если найдена энтальпия атомизации, скажем, $\Delta H_{\text{атом}}^{\circ} (\text{PCl}_3(\text{r}))$, то по сути – это энергия разрыва всех связей в молекуле. Тогда средняя энергия связи $E(\text{P}-\text{Cl}) = \Delta H_{\text{атом}}^{\circ} (\text{PCl}_3(\text{r}))/5$. Для более сложных веществ, скажем POCl_3 , можно воспользоваться представлениями об аддитивности энергий химических связей. Например, рассчитав $\Delta H_{\text{атом}}^{\circ} (\text{POCl}_3(\text{r}))$ и используя $E(\text{P}-\text{Cl})$, равную $\Delta H_{\text{атом}}^{\circ} (\text{PCl}_3(\text{r}))/5$, можно оценить $E(\text{P}=\text{O})$.

Сразу оговоримся. Строго говоря, за меру энергии химической связи принято не изменение энтальпии (теплоты) ΔH , а изменение внутренней энергии ΔU при разрыве одной конкретной связи, отнесенное к 0 К. Различие между ΔH_{298}° и ΔU_0° хотя и заметно, но несущественно для наших общехимических представлений о порядке значений средних энергий химических связей.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Необходимые значения ΔH_f° сложных веществ и $\Delta H_{\text{атом}}^{\circ}$ простых веществ приведены в Приложениях 2 и 3 или могут быть взяты из справочников. Энтальпии атомизации простых веществ во многих справочниках приводятся как $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ одноатомного газа.

Пример 6. Вычислите энтальпию атомизации оксохлорида серы $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{ж})$.

Решение. В справочных таблицах находим $\Delta H_f^{\circ} (\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{ж}))$ и $\Delta H_{\text{атом}}^{\circ}$ простых веществ: $\Delta H_f^{\circ} (\text{s})$, $\Delta H_f^{\circ} (\text{o})$, $\Delta H_f^{\circ} (\text{cl})$.

$$\Delta H_{\text{атом}}^{\circ} (\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{ж})) = -\Delta H_f^{\circ} (\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{ж})) + \Delta H_f^{\circ} (\text{s}) + 2\Delta H_f^{\circ} (\text{o}) + 2\Delta H_f^{\circ} (\text{cl}) = \\ = 363 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 1 \text{ моль} + 277 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 1 \text{ моль} + 249 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 2 \text{ моль} + 121 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 2 \text{ моль} = 394 + 277 + 498 +$$

+ 242 = 1411 кДж. Энтальпия атомизации как характеристика вещества относится к 1 моль его: $\Delta H_{\text{атом}}^{\circ}(\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{ж})) = 1411 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ. 1411 кДж · моль⁻¹.

Пример 7. Вычислите среднюю энергию связи Si – F в тетрафториде кремния SiF₄.

Решение. В справочных таблицах находим $\Delta H_f^{\circ}(\text{SiF}_4(\text{г}))$ и $\Delta H_{\text{атом}}^{\circ}$ простых веществ.

Находим энтальпию атомизации тетрафторида кремния:

$$\Delta H_{\text{атом}}^{\circ}(\text{SiF}_4(\text{г})) = 1615 + 452 + 4 \cdot 79,5 = 2385 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

В тетрафториде кремния четыре связи Si—F. Следовательно, средняя энергия связи Si—F равна $\Delta H_{\text{атом}}^{\circ}(\text{SiF}_4(\text{г}))/4 = 2385/4 = 596 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ. $E(\text{Si—F}) = 596 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Задача 8. Средняя энергия связи Al—I в газообразном триоиде AlI₃ составляет 285 кДж · моль⁻¹. Взяв нужные характеристики из таблиц, рассчитайте $\Delta H_f^{\circ}(\text{AlI}_3(\text{г}))$.

Решение. Умножив среднюю энергию связи Al—I в газообразном AlI₃ на 3, находим энтальпию его атомизации: $285 \cdot 3 = 855 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Из таблицы берем энтальпии образования одноатомных простых веществ и составляем уравнение:

$$855 = -\Delta H_f^{\circ}(\text{AlI}_3(\text{г})) + 329 + 107 \cdot 3.$$

Откуда находим:

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{AlI}_3(\text{г})) = -855 + 329 + 321 = -205 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ответ. $\Delta H_f^{\circ}(\text{AlI}_3(\text{г})) = -205 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

РЕЗЮМЕ

По сути своей эти задачи весьма просты. Их цель – показать Вам, каким образом рассчитываются значения энергий связи, которыми химики пользуются при обсуждении свойств соединений. Кроме того, эти задачи крайне важны еще и потому, что учат Вас работать со справочными таблицами, а эта работа, как и любая другая, требует навыка. Так что, будьте любезны, потренируйтесь.

ВОПРОСЫ

- В молекуле H₂O обе связи O—H безусловно одинаковы. Как Вы считаете, в чем тогда различие понятий «средняя энергия связи O—H в молекуле воды» и «энергия разрыва связи O—H в молекуле воды»?
- Процесс протекает по схеме: $\text{AB}_3(\text{г}) \rightarrow \text{AB}_2(\text{г}) + \text{B}(\text{г}) \rightarrow \text{AB}(\text{г}) + 2\text{B}(\text{г}) \rightarrow \text{A}(\text{г}) + 3\text{B}(\text{г})$. Справедливо ли для данного случая соотношение $\Delta H_1 = \Delta H_2 = \Delta H_3$?

7. Можно ли утверждать, что абсолютные величины ΔH_f° и $\Delta H_{\text{этом}}^\circ$ бинарных соединений меняются симбатно?
8. Как Вы считаете, можно ли использовать энтальпию атомизации алмаза для определения энергии связи C—C в кристалле алмаза?
9. Напишите уравнения реакций атомизации следующих бинарных соединений: CO, NO, H₂O, SO₂, SiF₄(г), PCl₃(г), ClO₃(г), V₂O₅(кр), Li₃N(кр), NaN(кр). Укажите стандартные состояния всех участников процесса. Выберите коэффициенты так, чтобы ΔH_f° записанного Вами уравнения было бы равно $\Delta H_{\text{этом}}^\circ$ взятого вещества. Как Вы считаете, во всех ли случаях можно использовать энтальпию атомизации для расчета энергии связи в этих соединениях?
10. Напишите уравнения реакций атомизации следующих сложных соединений: HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, K₂Cr₂O₇, Fe₂(SO₄)₃, H₄P₂O₇, (NH₄)₂SnCl₆, KAl(SO₄)₂ · 12H₂O. Укажите стандартные состояния всех участников процесса. Выберите коэффициенты так, чтобы ΔH_f° записанного Вами уравнения было бы равно $\Delta H_{\text{этом}}^\circ$ исходного вещества. Как Вы считаете, можно ли использовать энтальпию атомизации для расчета энергии связи в этих соединениях?

ЗАДАЧИ

8-16. Используя табличные данные, рассчитайте энтальпии атомизации следующих веществ: HCl, SO₂, SiF₄.

8-17. Используя табличные данные, рассчитайте энтальпии атомизации следующих кристаллических соединений: CaCl₂, NaF, AlF₃.

8-18. Исходя из ΔH_f° вычислите среднюю энергию связи $E_{\text{ср}}$ в молекулах

а) H₂S, SiH₄, PCl₃

б) NH₃, CCl₄, OF₂

в) NO₂, PCl₃, SO₃

8-19. Исходя из средней энергии связи $E_{\text{ср}}$ в указанных молекулах, вычислите ΔH_f° следующих газов:

а) CO₂; $E_{\text{ср}}(\text{C}=\text{O}) = 804,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;

SiCl₄; $E_{\text{ср}}(\text{Si}-\text{Cl}) = 398,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;

б) CH₄; $E_{\text{ср}}(\text{C}-\text{H}) = 415,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;

SO₂; $E_{\text{ср}}(\text{S}=\text{O}) = 536,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

8-20. Рассчитайте энтальпии атомизации следующих веществ: CO₂, CCl₄ и COCl₂. Вычислите среднюю энергию связи E в молекулах CO₂ и CCl₄. Теперь, полагая, что в молекуле COCl₂ энергия связи $E(\text{C}=\text{O})$ такая же, как в CO₂, найдите из энтальпии атомизации COCl₂ энергию связи $E(\text{C}-\text{Cl})$ и сравните ее с той, которую Вы нашли из энтальпии атомизации CCl₄. Прodelайте и обратную процедуру. Возьмите $E(\text{C}-\text{Cl})$, найденную из энтальпии атомизации CCl₄, найдите $E(\text{C}=\text{O})$ в молекуле COCl₂ и сравните ее с $E(\text{C}=\text{O})$ в молекуле CO₂. Наконец, возьмите $E(\text{C}-\text{Cl})$ из энтальпии атомизации CCl₄, $E_{\text{ср}}(\text{C}=\text{O})$ из энтальпии атомизации CO₂, найдите $\Delta H_{\text{этом}}^\circ(\text{COCl}_2)$ как сумму энергий связей и сравните ее с рассчитанной величиной. Исходя из проделанных сопоставлений, сделайте вывод о возможности «переноса» связи из одной молекулы в другую (аддитивности химических связей).

8-21. Рассчитайте энтальпии атомизации PCl_3 и POCl_3 . Исходя из предположения об аддитивности химических связей, оцените энергию связи $\text{P}=\text{O}$.

8-22. Исходя из ΔH_f° вычислите энергию связи в молекуле HCl и найдите ее отличие от среднего значения из энергий связей в молекулах H_2 и Cl_2 .

8-23. Рассчитайте энтальпию атомизации кристаллического карборунда SiC , определите $E(\text{Si}-\text{C})$ и найдите ее отличие от среднего из $E(\text{C}-\text{C})$ и $E(\text{Si}-\text{Si})$. (Обратите внимание на то, что в 1 моль SiC содержится 1 моль C и 1 моль Si .)

8.3. ЭНЕРГИЯ ИОННОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ. ЦИКЛ БОРНА – ГАБЕРА

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

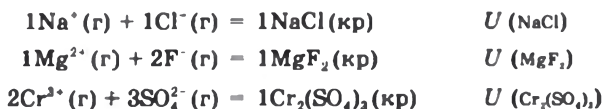
1. Ионная химическая связь, степень ионности связи
2. Электроотрицательность
3. Ионная кристаллическая решетка, плотная упаковка ионов
4. Координационное число
5. Энергия ионной кристаллической решетки

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Энергия ионной кристаллической решетки U – важная характеристика веществ с ионным строением кристаллов, или преимущественно ионным типом химической связи. Подобно энтальпии образования и энтальпии атомизации, эта характеристика *вещества* на самом деле является характеристикой *процесса*.

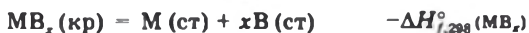
Под энергией ионной кристаллической решетки U понимают изменение энергии или тепловой эффект при стандартных условиях процесса образования 1 моль формульных единиц ионного кристаллического вещества в стандартном состоянии из необходимого количества свободных газообразных ионов.

Например:

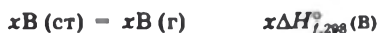


Энергия ионной кристаллической решетки только в редких случаях может быть определена экспериментально. Обычно ее вычисляют из цикла Борна – Габера, который для бинарных соединений строится следующим образом:

1. 1 моль формульных единиц ионного кристалла MB_x разлагается на простые вещества ($-\Delta H_{f,298}^\circ (MB_x)$):



2. Простые вещества из реальных стандартных состояний переводятся в гипотетическое состояние свободных газообразных атомов при стандартных условиях:



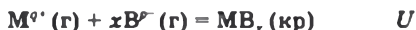
3. Атомы M ионизируются нужное число раз для получения ионов с зарядом $q+$ в гипотетическом состоянии свободных газообразных ионов при стандартных условиях:



4. x моль атомов B переводятся в анионы B^{q-} присоединением электронов, оторванных от атомов M . Конечно, $qe^- = xre^-$. При этом выделяется энергия сродства E_A атомов B к электрону (вспомните, $E_A = -A$):



5. Из полученных ионов создается 1 моль формульных единиц ионного кристалла MB_x с выделением энергии ионной кристаллической решетки:



Обратите внимание – в справочных таблицах потенциалы ионизации и сродство к электрону приводятся в электрон-вольтах. $1 \text{ эВ} = 96,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Все, цикл замкнулся и из него можно вычислить U , если, конечно, известны все остальные слагаемые цикла:

$$U = \Delta H_f^\circ (MB_x) - \Delta H_f^\circ (M) - x \Delta H_f^\circ (B) - \sum (I_1 + I_2 + \dots + I_q) + x \sum (A_1 + A_2 + \dots + A_p)$$

Приведем конкретный пример цикла Борна – Габера для MgF_2 :



Сумма всех слагаемых цикла равна нулю:

$$1124 + (147 + 159) + 1455 - 666 + U(\text{MgF}_2) = 0$$

Отсюда находим энергию ионной кристаллической решетки фторида магния:

$$U(\text{MgF}_2) = -1124 - 147 - 159 - 1455 + 666 = -2219 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Еще раз подчеркнем, что из подобного цикла можно вычислить любую величину, если известны все остальные. В частности, его используют для оценки неизвестных энтальпий образования солей, приближенно рассчитывая U по законам электростатики.

Энергия притяжения разноименно заряженных ионов прямо пропорциональна произведению их зарядов и обратно пропорциональна расстоянию между ними:

$$U \sim z_1 z_2 / r$$

В кристаллической решетке ионы располагаются максимально плотно так, что их электронные оболочки соприкасаются, поэтому r представляет собой сумму ионных радиусов. В первом приближении, для солей с однозарядными ионами $U \approx 600 - 800 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, с одно- и двухзарядными ионами $U \approx 2000 - 3000 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Из этих примеров видно, что энергии ионных кристаллических решеток определяются в первую очередь зарядами ионов.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Значения потенциалов ионизации и сродства к электрону атомов приведены в Приложении 4.

Пример 9. Вычислите энергию ионной кристаллической решетки NaI , используя данные Приложений 2, 3, 4.

Решение. В справочных таблицах находим $\Delta H_f^\circ(\text{NaI (кр)})$ и $\Delta H_{\text{атом}}^\circ$ простых веществ: $\Delta H_f^\circ(\text{Na})$, $\Delta H_f^\circ(\text{I})$. Переводим значения $I_1(\text{Na})$ и $A(\text{I})$ из эВ в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Записываем цикл Борна – Габера и находим U :

$$U = \Delta H_f^\circ(\text{NaI (кр)}) - \Delta H_f^\circ(\text{Na}) - \Delta H_f^\circ(\text{I}) - I_1(\text{Na}) + A(\text{I}) = -288 - 107,5 - 106,8 - 496 + 289,5 = -709 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Ответ. $-709 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

РЕЗЮМЕ

Задачи эти просты. Их цель – показать Вам, что значения энергий ионных и ковалентных связей одного порядка. Они полезны для выработки навыков в пользовании справочными таблицами. Эти навыки и значения энергий кристаллических решеток будут Вам крайне полезны при решении задач, связанных с растворимостью солей и гидратацией ионов.

ВОПРОСЫ

11. Перечислите слагаемые в цикле Борна – Габера для кристалла трифторида алюминия. Изобразите этот цикл графически в виде уровня энергии состояния системы.
12. Проанализируйте, может ли быть такое соотношение слагаемых в цикле Борна – Габера, при котором U было бы равно нулю.
13. Можно ли утверждать, что абсолютные величины ΔH_f° и U бинарных соединений меняются симбатно?
14. Не пользуясь табличными данными и полагая, что связь в соединениях чисто ионная, расположите их в ряд в порядке возрастания U : LiF, RbBr, CaO, BaCl₂.

ЗАДАЧИ

8-24. Подумайте, выберите из предлагаемого набора величин нужные и рассчитайте энергию кристаллической решетки TiCl₃.

$I_1(\text{Ti}) = 6,11 \text{ эВ}$; $I_1(\text{Cl}) = 13,0 \text{ эВ}$; $\text{ЭО}(\text{Cl}) = 2,9$; $\text{ЭО}(\text{Ti}) = 1,5$; $A(\text{Cl}) = -3,61 \text{ эВ}$; $A(\text{Ti}) = 0,5 \text{ эВ}$; $\Delta H_f^\circ(\text{TiCl}_3(\text{кр})) = -204 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{TiCl}_3(\text{г})) = -69 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{Ti}(\text{г})) = 181 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{Cl}(\text{г})) = 121,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $E_{\text{св}}(\text{Cl}-\text{Cl}) = 242,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $E_{\text{св}}(\text{Ti}-\text{Cl}) = 372 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

8-25. Предскажите, как должны соотноситься $U(\text{NaF})$ и $U(\text{CaCl}_2)$. Используя табличные данные, рассчитайте U для этих солей и проверьте Ваш прогноз.

8-26. Предскажите, как должны соотноситься $U(\text{BaF}_2)$ и $U(\text{BaH}_2)$. Используя табличные данные, рассчитайте U для этих соединений и проверьте Ваш прогноз.

8-27. Предскажите, как должны соотноситься $U(\text{AlF}_3)$ и $U(\text{Al}_2\text{O}_3)$. Используя табличные данные, рассчитайте U для фторида и оксида алюминия и проверьте Ваш прогноз. $A_2(\text{O}) = -6,69 \text{ эВ}$.

8-28. Ионные радиусы Mg^{2+} и Ni^{2+} практически одинаковы (0,74 нм), а значит, и энергии ионных кристаллических решеток их солей с одинаковыми анионами должны быть близки. Рассчитайте U для бромидов магния и никеля. Вернитесь к вопросу 13 и сопоставьте U между собой и с величинами ΔH_f° обеих солей. Найдите, в чем причина различия ΔH_f° .

8-29. Предскажите основную тенденцию в изменении энергии ионных кристаллических решеток в ряду дигалогенидов от кальция до цинка. Рассчитайте U для дифторидов и диодидов кальция, марганца, цинка и проверьте правильность Вашего предсказания.

Глава 9. ЭНТРОПИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Функции состояния, экстенсивные и интенсивные величины
2. Параметры состояния, стандартное состояние
3. Стандартные условия
4. Энтропия, энтропийная характеристика химической реакции

Дайте формулировки: второго начала термодинамики; теоремы Нернста.

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Энтропия – величина экстенсивная, она должна быть соотнесена либо с определенной массой вещества (удельная величина), либо с определенным количеством (числом молей) вещества (молярная величина). В химии и смежных науках используются только молярные характеристики энтропии. Размерность энтропии $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$.

В отличие от энтальпии, энтропия имеет нулевое значение при вполне определенных условиях, а именно, в соответствии с теоремой Нернста, при 0 К. С повышением температуры энтропия всех веществ медленно растет и, кроме того, скачком увеличивается при каждом изменении фазового состава. Порядок величин этих скачков вполне предсказуем: 1) переход вещества из одной кристаллической модификации в другую сопровождается *небольшим* увеличением энтропии, 2) плавление вещества сопровождается *заметным* увеличением энтропии, 3) испарение вещества сопровождается *значительным* увеличением энтропии. Эти обстоятельства позволяют достаточно уверенно предсказывать направление изменения энтропии в химической реакции при стандартных условиях.

Общее правило таково: *Если в ходе реакции число молей газообразных веществ возрастает ($\Delta \nu_{\text{газ}} > 0$), то и $\Delta S > 0$, и, наоборот, если оно уменьшается ($\Delta \nu_{\text{газ}} < 0$), то и $\Delta S < 0$. Если же в ходе реакции число молей газообразных веществ не меняется ($\Delta \nu_{\text{газ}} = 0$), то и $\Delta S = 0$. Как при этом меняются числа*

молей твердых и жидких веществ, для оценки не имеет значения. (При таких оценках $\Delta S \approx 0$ может иметь значения $\pm 50 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$.)

В некоторых случаях для расчетов ΔS реакций вместо абсолютных энтропий сложных веществ используются энтропии их образования из простых веществ $\Delta S_{f,298}^{\circ}$, которые по условиям стандартизации полностью аналогичны $\Delta H_{f,298}^{\circ}$.

Умение вычислять и оценивать ΔS реакций важно потому, что изменение энтропии является одной из движущих сил химических реакций – в закрытой системе реакция идет в сторону увеличения энтропии.

Энтропия реакции вычисляется из энтропийного цикла, при составлении которого необходимо помнить, что энтропии простых веществ в стандартных состояниях не равны нулю. Во всем остальном энтропийный цикл вполне подобен энтальпийному:

Стандартное изменение энтропии реакции равно сумме стандартных энтропий продуктов реакции минус сумма стандартных энтропий исходных веществ.

Как и в расчетах энтальпийных эффектов, при расчете изменения энтропий в реакциях мы будем пользоваться только стандартными характеристиками S_{298}° и $\Delta S_{f,298}^{\circ}$, поэтому в дальнейшем индекс «298» будет опущен.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Необходимые значения S_{298}° различных веществ приведены в Приложении 2 или могут быть взяты из справочников. Обратите особое внимание на то, что практически во всех таблицах приведены значения абсолютных энтропий S_{298}° .

Пример 1. Вычислите по табличным данным энтропию образования сульфата бария $\Delta S_f^{\circ}(\text{BaSO}_4, \text{кр})$ из простых веществ.

Решение. Энтропия образования $\Delta S_f^{\circ}(\text{BaSO}_4, \text{кр})$ есть изменение энтропии в реакции



Справа от знака равенства должен быть записан 1 моль сложного вещества в стандартном состоянии, а слева – нужное число молей простых веществ. Энтропийный цикл строится подобно энтальпийному:

$$\Delta S_f^{\circ} = \Delta S^{\circ}(\text{BaSO}_4, \text{кр}) - [S^{\circ}(\text{Ba (кр)}) + S^{\circ}(\text{S (кр)}) + 2S^{\circ}(\text{O}_2(\text{г}))]$$

В Приложении 2 находим значения энтропий всех участников реакции: $S^\circ(\text{Ba}(\text{кр})) = 62,5 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $S^\circ(\text{S}(\text{кр})) = 31,9 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $S^\circ(\text{O}_{2(\text{г})}) = 205,0 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $S^\circ(\text{BaSO}_4(\text{кр})) = 132,2 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Используя эти значения, получаем:

$$\Delta S_r^\circ = 132,2 - 62,5 - 31,9 - 205,0 \cdot 2 = -372,2 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$$

Обратите внимание, реакция образования $\text{BaSO}_4(\text{кр})$ идет с уменьшением числа молей газа на 2 моль и поэтому $\Delta S_r^\circ < 0$.

Значение ΔS_r° , являясь характеристикой процесса, используется как характеристика вещества. Тогда $\Delta S_f^\circ(\text{BaSO}_4(\text{кр})) = -372,2 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ. $\Delta S_f^\circ(\text{BaSO}_4(\text{кр})) = -372,2 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Пример 2. Вычислите по табличным данным изменение энтропии в реакции горения метана.

Решение. Запишем схему реакции:



Рассчитывать ΔS_r° можно, только обозначив фазовые состояния всех участников реакции. Ясно, что CH_4 , O_2 , CO_2 – это газы. Вода может быть либо паром, либо жидкостью, и это скажется на величине ΔS_r° . Разумно предположить, что в реакции горения вода получается в виде пара. Тогда схема реакции:



Записать уравнение реакции можно по-разному, так как количества веществ в условии задачи не указаны. Разумно рассматривать два варианта:



Поскольку энтропия величина экстенсивная, а во втором уравнении числа молей всех веществ в два раза меньше, чем в первом, то и значение ΔS_r° для второго уравнения будет в два раза меньше, чем для первого. Найдем ΔS_r° , отвечающее первому уравнению, просто потому, что в нем участвует 1 моль метана.

В Приложении 2 находим значения энтропий всех участников реакции: $S^\circ(\text{CH}_4(\text{г})) = 186,3 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $S^\circ(\text{O}_{2(\text{г})}) = 205,0 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $S^\circ(\text{CO}_{2(\text{г})}) = 213,7 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = 188,7 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Отсюда изменение энтропии в реакции равно:

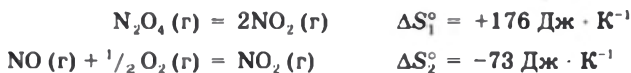
$$\Delta S_r^\circ = (213,7 + 188,7 \cdot 2) - (186,3 + 205,0 \cdot 2) = 591,1 - 596,3 = -5,2 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$$

Обратите внимание, реакция горения метана идет без изменения числа молей газа, и поэтому ΔS_r° мало, всего около 1 % как от суммы энтропий исходных веществ, так и от суммы энтропий продуктов реакции.

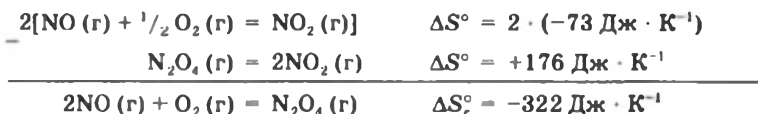
В первом приближении можно считать $\Delta S_f^\circ \approx 0$.

О т в е т . $\Delta S_f^\circ = -5,2 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ (в расчете на 1 моль метана).

Пример 3. Определите ΔS° реакции $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$ по следующим данным:



Решение. Надо найти такую алгебраическую сумму двух данных реакций, чтобы получилась искомая реакция. Проще всего из удвоенной второй вычесть первую:



В этом случае искомое изменение энтропии $\Delta S_f^\circ = 2 \cdot \Delta S_2^\circ - \Delta S_1^\circ = -146 - 176 = -322 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$.

О т в е т . $\Delta S_f^\circ = -322 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$.

РЕЗЮМЕ

Вы должны свыкнуться с этим свойством вещества – энтропией, научиться ее оценивать, использовать в расчетах вместе с изменением энтальпии и не путаться между кДж, в которых обычно измеряется энтальпия, и Дж $\cdot \text{К}^{-1}$, в которых измеряется энтропия. В дальнейшем энтропия будет нужна для расчета энергии Гиббса и констант равновесия. Кроме того, эти задачи учат Вас работать с таблицами.

ВОПРОСЫ

1. Может ли энтропия вещества быть величиной отрицательной?
2. Может ли изменение энтропии в реакции быть величиной отрицательной?
3. Каков знак ΔS° процесса плавления вещества?
4. Каков знак ΔS° процесса конденсации паров какого-либо вещества?
5. Приведите примеры реакций, для которых: а) ΔS° положительно; б) ΔS° отрицательно; в) ΔS° близко к нулю.

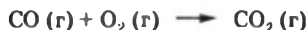
ЗАДАЧИ

Ответы приведены для уравнений реакций с наименьшими целочисленными коэффициентами.

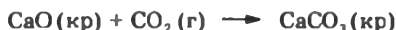
9-1. Вычислите ΔS° образования следующих соединений из простых веществ по табличным данным:

- а) $\text{HCl}(\text{г})$, $\text{SO}_3(\text{г})$, $\text{CO}_2(\text{г})$, $\text{COCl}_2(\text{г})$
- б) $\text{POCl}_3(\text{г})$, $\text{NaCl}(\text{кр})$, $\text{BeO}(\text{кр})$

9-2. Закончите уравнения реакций и вычислите для них ΔS° по табличным данным:



9-3. Закончите уравнения реакций и вычислите для них ΔS° по табличным данным:



9-4. Закончите уравнения реакций и вычислите для них ΔS° по табличным данным:



9-5. Закончите уравнения реакций и вычислите для них ΔS° по табличным данным:



9-6. Закончите уравнение реакции и вычислите для нее ΔS° по табличным данным:



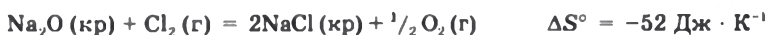
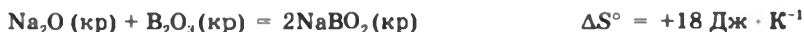
Повторите расчет, используя следующие значения энтропий образования:

$$\Delta S_f^\circ(\text{H}_2\text{O (г)}) = -44,3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad \Delta S_f^\circ(\text{HCl (г)}) = 11,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

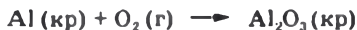
9-7. Определите ΔS° реакции $\text{Cu}_2\text{O (кр)} = \text{Cu (кр)} + \text{CuO (кр)}$ по следующим данным:



9-8. Определите ΔS° реакции $\text{NaBO}_2 \text{ (кр)} + 2\text{Cl}_2 = \text{NaCl (кр)} + \text{BCl}_3 \text{ (г)} + \text{O}_2 \text{ (г)}$ по следующим данным:



9-9. Не пользуясь табличными данными, определите знак ΔS° в реакциях, идущих по схемам:



9-10. Не пользуясь табличными данными, определите знак ΔS° в реакциях, идущих по схемам:



9-11. Не пользуясь табличными данными, определите знак ΔS° в реакциях, идущих по схемам:



9-12. Не пользуясь табличными данными, определите, для какой из трех реакций ΔS° имеет наибольшее значение в расчете на 1 моль исходного вещества:



9-13. Не пользуясь табличными данными, определите, для какой из трех реакций ΔS° имеет наибольшее значение в расчете на 1 моль исходного вещества:



9-14. Не пользуясь табличными данными, определите, для какой из трех реакций ΔS° имеет наибольшее значение в расчете на 1 моль исходного вещества:



9-15. Простое кристаллическое вещество элемента X реагирует с фтором, серой, кислородом, азотом, образуя соединения, в которых элемент X имеет одну и ту же степень окисления. Если исходные вещества находятся в стандартных состояниях, а продукты реакций – кристаллические, то как соотносятся между собой энтропии этих реакций? Определите, для какой из них изменение энтропии наименьшее. Подтвердите правильность Ваших рассуждений каким-либо конкретным примером. Покажите, что изменится, если во всех случаях продукты реакций газообразны.

Глава 10. ЭНЕРГИЯ ГИББСА (СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ)

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Функции состояния, экстенсивные и интенсивные величины
2. Параметры состояния, стандартное состояние
3. Стандартные условия
4. Энергия Гиббса
5. Изменение энергии Гиббса в химической реакции

Дайте формулировку связи изменения энергии Гиббса с энтальпийной и энтропийной характеристиками химической реакции.

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Изменение энергии Гиббса ΔG – основной термодинамический критерий возможности самопроизвольного протекания химической реакции. Для того чтобы правильно пользоваться этим критерием, необходимо понять некоторые его свойства. В химической термодинамике свойства энергии Гиббса строго выводятся при введении этой функции состояния, но в курсе общей химии их приходится в известной степени постулировать.

При заданных условиях химическая реакция будет идти самопроизвольно только в том случае, если энергия Гиббса понижается: $\Delta G < 0$.

Энергия Гиббса – функция состояния, характеризующая состояние системы при *постоянном давлении и постоянной температуре*. Во время химической реакции и давление и температура, как правило, меняются, поэтому изменение энергии Гиббса ΔG , строго говоря, относится к некоторому «мгновенному» состоянию реагирующей системы, а судить об общем направлении реакции можно на основе двух-трех значений ΔG . Например, рассмотрим реакцию между газами:



Составим смесь, в которой парциальные давления составляют: $P_0(\text{CO}) = 2$ кПа, $P_0(\text{O}_2) = 1$ кПа, $P_0(\text{CO}_2) = 2$ кПа. Зададим температу-

ру, скажем, 1000 К – обязательно в кельвинах – и найдем ΔG . (Сейчас неважно как это делается.) При этих условиях $\Delta G < 0$ и реакция самопроизвольно идет слева направо. Но только при этих условиях. В процессе реакции парциальные давления СО и О₂ уменьшаются, а парциальное давление СО₂ увеличивается. Найдем ΔG для состояния системы, которое получилось, когда исходные вещества прореагировали почти полностью, а их остаточные давления составляют: $P(\text{CO}) = 2 \cdot 10^{-10}$ кПа, $P(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-10}$ кПа. Парциальное давление СО₂ теперь стало 4 кПа. При таких парциальных давлениях ΔG все равно оказывается меньше нуля! Значит, даже при исчезающе малых парциальных давлениях исходных веществ реакция все еще продолжается самопроизвольно, т. е. фактически она идет слева направо до конца.

Точно так же можно проанализировать обратную реакцию – разложение СО₂. Энергия Гиббса – функция состояния, а это значит, что для прямой и обратной реакций ΔG равны по величине и противоположны по знаку. Для стехиометрических соотношений газов ΔG разложения СО₂ больше нуля и реакция невозможна. Но и в том случае, когда парциальные давления СО и О₂ составляют 10^{-10} кПа, реакция разложения СО₂ уже запрещена. Значит, при 1000 К углекислый газ практически не разлагается.

В качестве характеристики реакции могут быть использованы две величины: ΔG и ΔG° . Величина ΔG характеризует реакцию в системе с произвольно заданными состояниями всех участников: твердых, жидких, газообразных, растворенных – произвольными парциальными давлениями газов и произвольными концентрациями растворенных веществ, как исходных, так и продуктов реакции.

Величина ΔG° характеризует реакцию в системе, в которой состояния всех участников реакции как исходных, так и продуктов являются стандартными. В этом случае независимо от стехиометрии реакции парциальное давление каждого участника реакции равно 101 кПа, а концентрация каждого участника реакции в растворе равна 1 моль · литр⁻¹.

Значение ΔG° вычисляется проще, чем значение ΔG , и может быть использовано для определения возможности самопроизвольного протекания реакции при любых условиях: если $\Delta G^\circ < -50$ кДж, то реакция должна идти практически до конца при любом составе системы. Если $\Delta G^\circ > +50$ кДж, то реакция практически запрещена при любом составе системы.

Если значение ΔG° лежит в интервале $-50 \text{ кДж} < \Delta G^\circ < +50 \text{ кДж}$, то направление реакции определяется соотношением парциальных давлений (концентраций) участников, но в этом случае для определения направления самопроизвольного протекания ре-

акции удобнее пользоваться константой равновесия, чем значением ΔG .

Вычисление ΔG° реакции при заданной (и постоянной) температуре T в первом приближении ведется по формуле

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ$$

где ΔH_{298}° – стандартное изменение энтальпии в реакции, ΔS_{298}° – стандартное изменение энтропии в реакции, T – абсолютная температура. При этом ΔH° и ΔS° реакции считаются независимыми от T . В действительности это не так, но, в силу некоторого компенсационного эффекта, ниже двух-трех тысяч кельвинов ΔG_T° с использованием ΔH_{298}° и ΔS_{298}° вычисляется достаточно точно.

Как найти $\Delta H_{r,298}^\circ$ и $\Delta S_{r,298}^\circ$ рассмотрено выше. При вычислении ΔG_T° реакции следует помнить, что ΔH_{298}° обычно приводится в кДж, а ΔS_{298}° – в Дж · К⁻¹.

При вычислении ΔG_T° реакции ΔH_{298}° выражают в Дж, ΔG_T° получают в Дж, но ответ дают в кДж.

Если знаки ΔH° и ΔS° реакции разные, ΔG° сохраняет знак при любых температурах, при которых может существовать реагирующая система. Если знаки ΔH° и ΔS° реакции одинаковые, то существует такая температура, при которой ΔG° меняет знак, что говорит о смене направления разрешенного процесса. (Вспомните, что знак ΔS° реакции легко оценивается по знаку Δv .) В частности, принято считать, что вещество устойчиво по отношению к какому-либо процессу его разложения вплоть до температуры, при которой для этого процесса $\Delta G_T^\circ = 0$. Очевидно, что в принятом приближении

$$T(\Delta G^\circ = 0) = \Delta H_{298}^\circ / \Delta S_{298}^\circ$$

Как будет показано далее, знание температуры, при которой $\Delta G^\circ = 0$, исключительно полезно при обсуждении проблемы химического равновесия.

В заключение необходимо особо подчеркнуть важное обстоятельство. Отрицательное значение ΔG_T° реакции свидетельствует только о том, что реакция *должна* протекать самопроизвольно, но реальная возможность осуществления термодинамически разрешенной реакции зависит еще и от ее скорости при заданной температуре. В подавляющем большинстве случаев выше 600–700 К активационные барьеры преодолеваются и реакции действительно протекают самопроизвольно. Но в общем случае значение ΔG_T° реакции говорит только о том, *что должно быть*, а не о том, что на самом деле происходит.

Как видно из приведенного перечня свойств энергии Гиббса и ее изменения в реакции, при обсуждении возможности осуществ-

вления той или иной реакции наиболее удобно использовать значения ΔG_T° , которые могут быть рассчитаны для нужной температуры исходя из значений $\Delta H_{f,298}^\circ$ и ΔS_{298}° реакции, найденных по табличным данным для $\Delta H_{f,298}^\circ$ и ΔS_{298}° ее участников. Умение находить нужные табличные данные, правильно рассчитывать ΔG_T° , пользоваться этой величиной при обсуждении реакции совершенно необходимо для понимания химических превращений и выбора условий их проведения. Наконец, вычисление значения ΔG_T° – обязательный промежуточный этап при расчете констант равновесия.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Необходимые для вычисления ΔG_T° значения $\Delta H_{f,298}^\circ$ и ΔS_{298}° различных веществ приведены в Приложении 2 или могут быть взяты из справочников. Обратите особое внимание на то, что практически во всех таблицах значения $\Delta H_{f,298}^\circ$ приводятся в $\text{кДж} \times \text{моль}^{-1}$, а значения абсолютных энтропий ΔS_{298}° в $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Пример 1. Вычислите по табличным данным ΔG° реакции разложения хлорида аммония на газообразные аммиак и хлороводород при стандартной температуре.

Решение. Находим в таблицах значения $\Delta H_{f,298}^\circ$ и ΔS_{298}° для NH_4Cl (кр), NH_3 (г) и HCl (г):

Вещество	$\Delta H_{f,298}^\circ$, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	ΔS_{298}° , $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
NH_4Cl (кр)	-314,2	96
NH_3 (г)	-46,2	192,6
HCl (г)	-92,2	186,8

Записываем уравнение реакции



Находим $\Delta H_{r,298}^\circ$ и $\Delta S_{r,298}^\circ$:

$$\Delta H_{r,298}^\circ = -46,2 - 92,2 + 314,2 = 175,8 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{r,298}^\circ = 192,6 + 186,8 - 96 = 283,4 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$$

Находим ΔG_T° . Стандартная температура это 298 К. Тогда

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ - 298 \cdot \Delta S_{r,298}^\circ = 175800 - 298 \cdot 283,4 = 91347 \text{ Дж}$$

Обратите внимание на то, что $\Delta G_{298}^\circ = 91,3 \text{ кДж}$ – это большая положительная величина и разложение хлорида аммония при стандартной температуре термодинамически запрещено. Но отсюда автоматически следует, что для обратной

реакции взаимодействия $\text{NH}_3(\text{г})$ и $\text{HCl}(\text{г})$ $\Delta G_{298}^\circ = -91,3$ кДж, и она должна идти самопроизвольно.

Ответ. $\Delta G_{298}^\circ = 91,3$ кДж.

Пример 2. Оцените температуру, выше которой хлорид аммония становится неустойчив по отношению к разложению на аммиак и хлороводород.

Решение. Как и в примере 1, находим в таблицах значения $\Delta H_{f,298}^\circ$ и $\Delta S_{f,298}^\circ$ для $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{кр})$, $\text{NH}_3(\text{г})$ и $\text{HCl}(\text{г})$ и вычисляем $\Delta H_{r,298}^\circ$ и $\Delta S_{r,298}^\circ$: $\Delta H_{r,298}^\circ = 175,8$ кДж; $\Delta S_{r,298}^\circ = 283,4$ Дж · К⁻¹.

Поскольку $\Delta H_{r,298}^\circ$ и $\Delta S_{r,298}^\circ$ имеют одинаковые знаки, такая температура действительно существует. Находим температуру, при которой $\Delta G_T^\circ = 0$ (Не забывайте, что $\Delta H_{r,298}^\circ$ и $\Delta S_{r,298}^\circ$ измеряются в разных единицах):

$$T(\Delta G^\circ = 0) = \Delta H_{r,298}^\circ / \Delta S_{r,298}^\circ = 175800 / 283 = 621 \text{ К. Или } 621 - 273 = 348 \text{ }^\circ\text{C}$$

Обратите внимание на то, что такие расчеты являются приближенными и не нужно в значениях $\Delta H_{r,298}^\circ$, $\Delta S_{r,298}^\circ$, ΔG° сохранять больше одного знака после запятой, а температуру следует округлять до целых чисел.

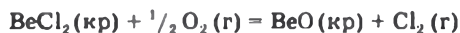
Ответ. 621 К.

Пример 3. Установите, можно ли расплавить хлорид бериллия на воздухе, не опасаясь, что он будет окисляться кислородом. $T_{\text{пл}}(\text{BeCl}_2) = 415 \text{ }^\circ\text{C}$.

Решение. Очевидно, следует определить ΔG° реакции окисления BeCl_2 при $415 \text{ }^\circ\text{C}$. Запишем схему реакции:



Для расчетов удобнее, если большинство коэффициентов в уравнении реакции равно 1. Тогда



Находим в таблицах нужные характеристики веществ – значения $\Delta H_{f,298}^\circ$ и $\Delta S_{f,298}^\circ$:

Вещество	$\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж · моль ⁻¹	$\Delta S_{f,298}^\circ$, Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹
$\text{BeCl}_2(\text{кр})$	-496	75,8
$\text{O}_2(\text{г})$	0	205,0
$\text{BeO}(\text{кр})$	-609	13,8
$\text{Cl}_2(\text{г})$	0	223,0

Находим характеристики реакции:

$$\Delta H_{r,298}^\circ = -609 + 496 = -113 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{r,298}^\circ = 13,8 + 223 - 75,8 - 205/2 = 58,5 \text{ Дж · К}^{-1}$$

Находим ΔG_7° при температуре плавления BeCl_2 , равной $415 + 273 = 688 \text{ K}$:

$$\Delta G_{688}^\circ = \Delta H_{f,298}^\circ - 688 \cdot \Delta S_{f,298}^\circ = -113000 - 688 \cdot 58,5 = -153248 \text{ Дж}$$

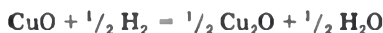
В результате получаем для реакции окисления $\Delta G_{688}^\circ = -153 \text{ кДж}$.

Это очень большая отрицательная величина, т. е. при плавлении $\text{BeCl}_2(\text{кр})$ должен окисляться. Анализ значений $\Delta H_{f,298}^\circ$ и $\Delta S_{f,298}^\circ$ показывает, что они имеют разные знаки, и $\Delta G_T^\circ < 0$ при любой температуре ниже 688 K . Это значит, что $\text{BeCl}_2(\text{кр})$ должен окисляться практически при любых условиях и возможность его существования в контакте с воздухом определяется исключительно кинетическими причинами.

Ответ. Нельзя. При $T_{\text{пл}} \Delta G_{688}^\circ = -153 \text{ кДж}$.

Пример 4. Установите, как будет проходить восстановление водородом оксида меди(II): до оксида меди(I) или до металла.

Решение. Очевидно, следует сравнить ΔG° двух реакций восстановления:

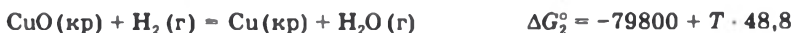


При подобных сравнениях необходимо помнить, что энергия Гиббса – функция экстенсивная, поэтому можно сравнивать только ΔG° , найденные для сопоставимых количеств участников реакций. В данном случае, в обеих реакциях должно участвовать одинаковое число молей атомов меди.

Находим в таблицах нужные данные полагая, что вода получается в виде пара:

Вещество	$\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж · моль ⁻¹	ΔS_{298}° , Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹
CuO (кр)	-162	42,6
Cu ₂ O (кр)	-173	92,9
Cu (кр)	0	33,2
H ₂ (г)	0	130,5
H ₂ O (г)	-241,8	188,7

Находим $\Delta H_{f,298}^\circ$ и $\Delta S_{f,298}^\circ$ для обеих реакций и записываем уравнения зависимости $\Delta G^\circ = f(T)$.



Вычисляем ΔG_1° и ΔG_2° при двух одинаковых температурах, например при 500 K и 1000 K :

$$\begin{cases} \Delta G_{1,500}^{\circ} = -45400 + 500 \cdot 3,1 = -43850 \text{ Дж} \\ \Delta G_{1,1000}^{\circ} = -45400 + 1000 \cdot 3,1 = -42300 \text{ Дж} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Delta G_{2,500}^{\circ} = -79800 + 500 \cdot 48,8 = -55400 \text{ Дж} \\ \Delta G_{2,1000}^{\circ} = -79800 + 1000 \cdot 48,8 = -31000 \text{ Дж} \end{cases}$$

Результаты таковы: $\Delta G_{2,500}^{\circ} < \Delta G_{1,500}^{\circ}$, тогда как $\Delta G_{2,1000}^{\circ} > \Delta G_{1,1000}^{\circ}$. Это означает, что при 500 К восстановление идет до металла, тогда как при 1000 К только до Cu_2O . Очевидно, что между 500 К и 1000 К прямые линии, отвечающие зависимостям $\Delta G^{\circ} = f(T)$, пересекаются. Найдем температуру пересечения линий T' .

Очень наглядно это получается на графике, на котором по оси абсцисс отложена температура, а по оси ординат – значения ΔG° (постройте такой график). Но можно найти T' и алгебраически: $-45400 + T' \cdot 3,1 = -79800 + T' \cdot 48,8$. Откуда $T' = 753$ К. Таким образом, ниже 753 К восстановление CuO идет до меди, а при более высокой температуре – до Cu_2O .

О т в е т . Ниже 753 К получается Cu , выше – Cu_2O .

РЕЗЮМЕ

Из приведенных примеров видно, что ΔG° исключительно важная и полезная термодинамическая характеристика. Умение находить ее и делать выводы на ее основе открывает возможность предсказания реальности осуществления рассматриваемой реакции в тех или иных условиях. Предлагаемые задачи учат Вас правильно пользоваться таблицами термодинамических характеристик, определять с использованием ΔG° направление реакции, возможность осуществления реакции в выбранных условиях, наконец, тренировка в вычислении ΔG° полезна для последующих расчетов констант равновесий.

ВОПРОСЫ

1. Объясните, почему энергию Гиббса называют еще и «свободной энергией».
2. Как Вы считаете, можно ли реально провести реакцию *от начала до конца* в неизменных, например в стандартных, условиях?
3. Как Вы считаете, можно ли экспериментально определить термодинамические характеристики реакции, протекающей в неизменных, например в стандартных, условиях?
4. Объясните, в чем различие функций ΔG , ΔG° и ΔG_T° . Могут ли функции ΔG и ΔG° при одной и той же температуре иметь разные знаки?
5. Какое допущение делается при вычислении ΔG_T° с использованием $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ и $\Delta S_{f,298}^{\circ}$?
6. Скажите, какой знак имеет ΔG_T° реакции горения магния в кислороде?

7. Разложение вещества протекает обратимо по схеме: $C(кр) \rightleftharpoons 2A(г) + B(кр)$. Какое из утверждений правильно:
а) ΔG° этой реакции отрицательно при любых температурах;
б) ΔG° положительно при любых температурах;
в) при некоторой температуре ΔG° меняет знак.
8. Для реакции $A(кр) + B_2(г) \rightleftharpoons AB(кр)$ при 1000 К $\Delta G^\circ = 0$. Определите знак ΔH° этой реакции.

ЗАДАЧИ

Ответы приводятся для уравнений реакций с минимальными целочисленными коэффициентами.

10-1. Вычислите ΔG° реакций при 298 и 1000 К по табличным данным. Оцените температуру, при которой $\Delta G^\circ = 0$.

- а) $Na(кр) + Cl_2(г) \rightarrow NaCl(кр)$
б) $Bi_2O_3(кр) + H_2(г) \rightarrow Bi(кр) + H_2O(г)$

10-2. Вычислите ΔG° реакций при 298 и 1000 К по табличным данным. Оцените температуру, при которой $\Delta G^\circ = 0$.

- а) $NO(г) + O_2(г) \rightarrow NO_2(г)$
б) $Al(кр) + Fe_2O_3(кр) \rightarrow Fe(кр) + Al_2O_3(кр)$
в) $H_2O(г) + Cl_2(г) \rightarrow HCl(г) + O_2(г)$

10-3. Восстановление MnO_2 водородом должно протекать ступенчато – сначала до MnO , а затем до металла. Рассчитайте ΔG° реакций восстановления MnO_2 водородом при 298 и 1000 К по табличным данным. Исходя из полученных результатов, определите, будет ли MnO_2 восстанавливаться до металла или только до MnO .

10-4. Окисление твердого дибромида железа кислородом протекает с образованием свободного брома $Br_2(г)$ и одного из оксидов железа. Рассчитайте ΔG° реакций окисления $FeBr_2$ кислородом при 500 и 1000 К по табличным данным. Исходя из полученных результатов определите, будет ли бромид железа окисляться до FeO или до Fe_2O_3 .

10-5. При окислении аммиака кислородом кроме паров воды может получиться либо азот, либо оксид азота(II). Рассчитайте ΔG° обеих реакций при 1000 К и определите, какой из этих процессов более вероятен.

10-6. Определите возможность восстановления твердых $FeCl_3$ и FeF_3 водородом до металла.

10-7. Определите возможность разложения жидкого $TiCl_4$ парами воды до TiO_2 и HCl .

10-8. Охарактеризуйте термодинамическую возможность превращения кислорода в озон во всей области температур. Объясните образование озона из кислорода при электрических разрядах.

10-9. Очень часто направление реакции меняется при изменении агрегатного состояния участников процесса. В этом случае удобно пользоваться графическим представлением зависимости ΔG° от температуры. На график наносят линии, соответствующие процессам с разным

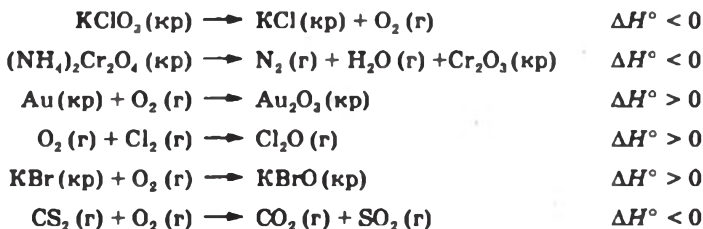
фазовым составом. Постройте график зависимости ΔG° от температуры для процессов диссоциации трихлорида железа при разных агрегатных состояниях участников:



- | | | |
|--------|-----|-----|
| 1) тв | тв | газ |
| 2) газ | тв | газ |
| 3) газ | газ | газ |

Построение удобно вести по двум точкам: $\Delta G_{T=0}^\circ = \Delta H^\circ$ и $T(\Delta G^\circ = 0)$. Реальная последовательность процессов: 1 – 2 – 3. Формально переходу от одного процесса к другому отвечает точка пересечения прямых. Оцените области температур, в которых разрешен каждый процесс. (Для $\text{FeCl}_2(\text{г})$ $\Delta H_{f,298}^\circ = -243 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $S^\circ = 364 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; для $\text{FeCl}_2(\text{г})$ $\Delta H_{f,298}^\circ = -133 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $S^\circ = 299 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.)

10-10. Не пользуясь табличными данными, определите, какой знак имеют ΔG° следующих реакций и будет ли он меняться в зависимости от температуры:



Глава 11. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Скорость химической реакции
2. Константа скорости химической реакции
3. Порядок химической реакции
4. Температурный коэффициент скорости реакции
5. Механизм химической реакции
6. Молекулярность реакции;
7. Лимитирующая стадия механизма реакции
8. Энергия активации
9. Заторможенная реакция
10. Катализ, катализатор

Дайте формулировку правила Вант-Гоффа. Запишите уравнение Аррениуса.

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Для термодинамически разрешенной реакции, которая должна протекать самопроизвольно, превращение исходных веществ в продукты требует некоторого времени, определяемого скоростью реакции.

Скорость химической реакции измеряется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Различают среднюю ($\Delta C / \Delta t$) и мгновенную (dC / dt) скорости.

Экспериментальная зависимость скорости от концентрации реагентов носит название *кинетического уравнения*, которое для гомогенной реакции



обычно имеет вид

$$v = k[A]^n [B]^m$$

где v – скорость реакции, k – постоянная, называемая *константой скорости*, $[A]$ и $[B]$ – концентрации реагирующих веществ.

Показатели степеней при концентрациях реагентов – n и m называются *порядками реакции по этим реагентам*, а их сумма – *общим или суммарным порядком реакции*.

Порядки реакции по реагентам нельзя отождествлять со стехиометрическими коэффициентами.

Эти понятия имеют совершенно разный физический смысл. Порядок реакции – это экспериментальная величина, зависящая от механизма процесса, а стехиометрический коэффициент передает соотношение числа молей реагирующих веществ в итоговом уравнении реакции и не зависит от ее механизма.

Порядки реакции – n и m определяются только экспериментально, и в общем случае нельзя записать кинетическое уравнение реакции исходя из ее стехиометрического уравнения.

Константа скорости реакции k имеет смысл скорости при единичных концентрациях реагирующих веществ. Поскольку скорость реакции имеет размерность [концентрация · время⁻¹], то размерность константы скорости зависит от порядка реакции.

Очень важно понять, что, являясь коэффициентом пропорциональности между изменением скорости и изменением концентрации, *константа скорости не зависит от концентраций реагирующих веществ*, она определяется природой реагирующих веществ и зависит от температуры, поэтому для данной реакции при определенной температуре k – действительно постоянная величина.

Если определен порядок реакции, то можно вывести уравнение, показывающее, как меняется концентрация реагирующих веществ во времени. Так, для реакции первого порядка концентрация реагента $[A]$ в момент t связана с исходной концентрацией $[A]_0$ уравнением: $\lg [A] = \lg [A]_0 - kt$, т. е. $\lg [A]$ линейно зависит от времени. Для реакции второго порядка концентрация реагента $[A]$ в момент t связана с исходной концентрацией $[A]_0$ уравнением: $1/[A] = 1/[A]_0 + kt$, т. е. $1/[A]$ линейно зависит от времени. Разумеется, оба уравнения справедливы только при постоянной температуре.

Влияние температуры на скорость реакций отражается эмпирическим правилом Вант-Гоффа, которое, строго говоря, справедливо при условиях, близких к стандартным, но может успешно применяться и для температур от 0 до 400–500 °С:

При изменении температуры на 10 градусов скорость большинства реакций изменяется в 2–4 раза.

По существу, правило Вант-Гоффа определяет зависимость от температуры константы скорости, и можно записать:

$$v_{T+10}/v_T = k_{T+10}/k_T = \gamma$$

Здесь v_T и k_T – скорость и константа скорости при температуре T °С; v_{T+10} и k_{T+10} – те же величины при температуре $T + 10$ °С; γ – температурный коэффициент скорости реакции. В общем

случае, при изменении температуры на ΔT , скорость реакции меняется в $\gamma^{\Delta T/10}$ раз.

Более строго зависимость константы скорости от температуры передает уравнение Аррениуса:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

где A и E_a – постоянные для данной реакции величины. Величина A называется *предэкспоненциальным множителем*, а E_a – *энергией активации реакции*.

Опыт показывает, что если $E_a < 50$ кДж, то реакция при стандартных условиях, как правило, идет с неизмеримо большой скоростью, если же $E_a > 100$ кДж, то скорость реакции неизмеримо мала. Интервал значений $50 < E_a < 100$ кДж как раз соответствует температурному коэффициенту константы скорости от 2 до 4, т. е. правилу Вант-Гоффа. Если из эксперимента найдены константы скорости k_1 и k_2 хотя бы для двух температур T_1 и T_2 , то, пользуясь уравнением Аррениуса, можно рассчитать энергию активации реакции:

$$E_a = R \ln (k_2/k_1)/(1/T_1 - 1/T_2)$$

В подавляющем большинстве случаев стехиометрическое уравнение реакции не отражает того, сколько и какие реальные частицы участвуют в тех столкновениях, которые в конце концов приводят к превращению исходных веществ в конечные продукты реакции. Интерпретация экспериментальных данных о скорости реакции в зависимости от различных факторов ведется на основании определенных представлений о ее механизме.

Механизм реакции представляет собой совокупность отдельных элементарных (простейших) стадий, из которых складывается процесс. Число частиц, принимающих участие в элементарной стадии, называется ее молекулярностью.

Молекулярность элементарных стадий обычно равна 1 (*мономолекулярные реакции*) или 2 (*бимолекулярные реакции*). Тримолекулярные реакции очень редки, так как вероятность одновременного столкновения трех частиц чрезвычайно мала. Элементарных стадий может быть много, каждая из них осуществляется при столкновении частиц реагентов и приводит к образованию каких-то продуктов. Это могут быть либо конечные продукты реакции, либо промежуточные вещества – *интермедиаты*. Важно понять следующее:

Сумма всех стадий механизма должна обеспечить превращение исходных веществ в конечные продукты реакции в соответствии со стехиометрическим уравнением. Или иначе: алгебраическая сумма всех стадий механизма реакции равна ее стехиометрическому уравнению.

Скорость суммарного процесса (химической реакции) определяется самой медленной стадией его механизма, которую называют *скоростьюопределяющей* или *лимитирующей* стадией.

В присутствии катализатора появляются новые механизмы, при которых медленные стадии заменяются более быстрыми, идущими с участием катализаторов.

Элементарные стадии механизмов каталитических реакций включают концентрации частиц катализатора, которых нет в стехиометрическом уравнении реакции.

Простейшая схема превращения вещества А в вещество В с участием катализатора К включает образование активного промежуточного комплекса АК:



Вторая реакция мономолекулярная и поэтому обычно идет быстрее, чем первая – бимолекулярная, поэтому скорость всего процесса будет определяться первой стадией, что приведет к кинетическому уравнению с участием катализатора:

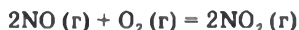
$$d[B]/dt = k[A][K]$$

Роль любого катализатора фактически сводится к снижению энергии активации реакции без изменения энергии реагентов и продуктов. Анализ уравнения Аррениуса показывает, что уменьшение E_a всего на $1-2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ эквивалентно повышению температуры на 10° , т. е. увеличению скорости в 2–4 раза. При этом катализатор не оказывает влияния на термодинамические характеристики реакции в целом – изменения энтальпии, энтропии, энергии Гиббса.

Гетерогенные реакции протекают на границах раздела фаз, причем *концентрации чистых веществ, которые образуют самостоятельные фазы, не меняющие своих свойств в ходе реакции, не входят в кинетическое уравнение.* Но, в то же время, скорость реакции чрезвычайно сильно зависит от площади поверхности соприкасающихся фаз и процессов массопереноса реагентов.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Начальные концентрации веществ, участвующих в реакции



равны: $[\text{NO}] = 0,50 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $[\text{O}_2] = 0,30 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Чему равна средняя скорость реакции, если через 15 с прореагировало 90 % NO?

Решение. За 15 с прореагировало 90 % NO, т. е. $0,50 \text{ моль} \times \text{л}^{-1} \cdot 0,9 = 0,45 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Следовательно, изменение концентрации оксида азота(II) составляет $0,45 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ за 15 с. Средняя скорость реакции: $v = 0,45/15 = 0,03 \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})$.

Ответ. $0,03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Пример 2. Как изменится скорость реакции $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$, кинетическое уравнение которой: $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$, при увеличении общего давления в 3 раза?

Решение. Обозначим концентрацию оксида азота $[\text{NO}] = a$, концентрацию кислорода $[\text{O}_2] = b$. Первоначально скорость реакции равна: $v_1 = ka^2b$. Увеличение общего давления в 3 раза равносильно увеличению концентрации *каждого* из газообразных веществ в 3 раза. Следовательно, скорость реакции теперь станет равна: $v_2 = k(3a)^2 3b = 27ka^2b$. Отсюда $v_2 : v_1 = 27$.

Ответ. Скорость возрастет в 27 раз.

Пример 3. Температурный коэффициент реакции равен трем. Как изменится скорость этой реакции, если температуру ее проведения повысить на 40° ?

Решение. Обозначим скорость реакции при низкой температуре v_1 . В соответствии с правилом Вант-Гоффа, скорость реакции возрастет в 3 раза при повышении температуры на каждые 10° . По условию задачи температура повысилась на 40° . Значит, $v_2 = v_1 \gamma^{(40/10)} = v_1 \cdot 3^4 = 81v_1$.

Обратите внимание на то, что для решения подобных задач не нужно знать вид кинетического уравнения.

Ответ. Скорость реакции возрастет в 81 раз.

Пример 4. Для реакции $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ определите порядок относительно каждого реагента, суммарный порядок и напишите кинетическое уравнение на основании следующих кинетических данных:

$[\text{Fe}^{3+}]_0, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$[\text{Sn}^{2+}]_0, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	v_0
C	C	v
2C	2C	$8v$
2C	C	$4v$

Решение. Из приведенных данных видно, что увеличение $[\text{Fe}^{3+}]_0$ в два раза при неизменной концентрации $[\text{Sn}^{2+}]_0$ приводит к увеличению скорости в четыре раза, следовательно, порядок по железу равен 2. Увеличение обеих концентраций в два раза приводит к увеличению скорости в восемь раз. Так как порядок по железу 2, такое изменение скорости соответствует первому

порядку по олову. Тогда общий порядок равен трем. Кинетическое уравнение реакции: $v = k[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{Sn}^{2+}]$.

О т в е т. $v = k[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{Sn}^{2+}]$. Порядок по Fe^{3+} – 2, по Sn^{2+} – 1, общий – 3.

Пример 5. Определите энергию активации E_a реакции, для которой при повышении температуры от 22 до 32 °С скорость удваивается.

Решение. Вам понятно, что концентрации реагентов при измерении скоростей в обоих случаях одинаковы и скорость изменилась только под влиянием изменения температуры? Конечно, если кроме температуры действует еще какой-то фактор, то задача не решается.

Так как концентрации реагентов одинаковы, удвоению скорости соответствует удвоение константы скорости. Запишем уравнение Аррениуса для двух температур в виде:

$$\ln k_1 = \ln A - E_a/RT_1 \quad \ln k_2 = \ln A - E_a/RT_2$$

Возьмем их разность:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -E_a/RT_2 + E_a/RT_1$$

Отсюда

$$R \ln (k_2/k_1) = E_a(1/T_1 - 1/T_2)$$

Отношение $k_2/k_1 = 2$ по условию. Находим значения обратных температур: $1/305 = 0,00328$; $1/295 = 0,00339$. Получаем $E_a = 8,3 \cdot \ln 2 / (0,00011) = 52353 \text{ (Дж)} \approx 52,4 \text{ (кДж)}$.

О т в е т. $E_a = 52,4 \text{ кДж}$.

РЕЗЮМЕ

Скорость – одна из важнейших характеристик реакции. Реальная возможность осуществления термодинамически разрешенной реакции прямо зависит от ее энергии активации. Константы скорости выступают в качестве количественных характеристик реакционной способности веществ. Отвечая на вопросы и решая задачи, Вы лучше усвоите разницу между порядком реакции и ее молекулярностью и больше не будете пытаться подставить в кинетическое уравнение стехиометрические коэффициенты вместо порядков!

ВОПРОСЫ

1. Какие из следующих факторов влияют на скорость химической реакции:
 - а) природа реагирующих веществ;
 - б) массы реагирующих веществ;

- в) концентрации реагирующих веществ в растворе;
- г) масса раствора;
- д) объем раствора;
- е) природа растворителя;
- ж) объем газовой смеси;
- з) масса газовой смеси;
- и) давление газовой смеси;
- к) температура;
- л) присутствие катализатора.

2. Напишите выражение для скоростей реакций, протекающих по схеме

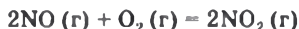


если:

- а) А и В – вещества, находящиеся в растворе;
 - б) А – твердое вещество, В – газ или вещество, находящееся в растворе;
 - в) А и В – газообразные вещества;
 - г) А и В – жидкости, смешивающиеся в любых отношениях.
3. От каких факторов зависит константа скорости химической реакции? Почему эту величину называют "константой"?
4. Какую размерность имеет константа скорости химической реакции?
5. Как экспериментально определяют концентрационный порядок реакции по данному веществу?
6. В чем отличие между общим порядком реакции и порядком по данному веществу?
7. Могут ли быть реакции нулевого порядка?
8. В чем различие порядка и молекулярности реакции? Могут ли они быть равны?
9. Какой минимум экспериментальных данных необходим для расчета энергии активации реакции?
10. Как различаются энергии активации прямой и обратной реакций? Должны ли они различаться по знаку?
11. Может ли температурный коэффициент скорости химической реакции быть отрицательным?
12. Могут ли быть равны друг другу температурные коэффициенты скорости прямой и обратной реакций?
13. Какое общее представление лежит в основе объяснения действия катализатора в гомогенном и гетерогенном катализе?

ЗАДАЧИ

11-1. Найдите, как изменится скорость реакции окисления оксида азота(II), имеющая третий порядок,



при уменьшении концентрации оксида азота(II) в 3 раза.

11-2. Найдите, как изменится скорость бимолекулярной реакции разложения оксида азота(I)



при увеличении общего давления в 4 раза.

11-3. Как изменится скорость реакции $2A(g) + B(g) = C(g)$, если:

- концентрацию каждого из реагирующих веществ увеличить в 2 раза?
- общее давление увеличить в 2 раза?
- объем газовой смеси увеличить в 2 раза?

11-4. Температурный коэффициент некоторой реакции равен 3. Как изменится скорость этой реакции при увеличении температуры ее проведения на 50 градусов?

11-5. Начальная скорость некоторой реакции возрастет в 16 раз, если температуру ее проведения повысить на 40°. Найдите температурный коэффициент этой реакции.

11-6. При повышении температуры на 50 °C скорость реакции возросла в 1000 раз. Вычислите ее температурный коэффициент скорости.

11-7. Бимолекулярная реакция $A + B = C$ при 20 °C заканчивается за 16 мин, а при 70 °C за 0,5 мин. Чему равен температурный коэффициент этой реакции?

11-8. Некоторая реакция при 100 °C закончилась за 20 с. Как нужно изменить температуру проведения реакции, чтобы она заканчивалась за 2 мин 40 с, если $\gamma = 2$?

11-9. Как изменяется концентрация продукта реакции со временем, если реакция имеет нулевой порядок?

11-10. При изучении скорости реакции $A + B \rightarrow AB$ получены следующие значения начальных скоростей при разных концентрациях реагентов:

$[A]_0$, моль · л ⁻¹	$[B]_0$, моль · л ⁻¹	v_0 , усл. ед.
1,0	1,0	0,025
0,1	1,0	0,0025
1,0	0,1	0,00025

Выведите кинетическое уравнение реакции.

11-11. Для реакции второго порядка зависимость концентрации реагента от времени выражается уравнением $1/C = 1/C_0 + kt$. Реакция $A + B \rightarrow C$ имеет первый порядок по каждому веществу. При равенстве исходных концентраций реакция проходит за 300 с на 30 %. За какое время она пройдет на 50 %?

11-12. Для реакции диссоциации NO_2 на NO и O_2 , имеющей второй порядок, зависимость концентрации реагента от времени выражается уравнением $1/C = 1/C_0 + kt$. При некоторой температуре константа скорости этой реакции равна $0,037 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислите период полупревращения NO_2 при этой температуре, если начальная концентрация газообразного реагента равна $0,06 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Как изменится период полупревращения, если исходное давление газа увеличить в два раза?

11-13. Для реакции первого порядка зависимость концентрации реагента от времени выражается уравнением $\lg C = \lg C_0 - kt$. По реакции первого порядка разлагается в газовой фазе N_2O_4 . При некоторой температуре $k = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Начальная концентрация газообразного реагента равна $0,004 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Найдите время, за которое его концентрация уменьшится в 10 раз.

11-14. Превращение перекиси бензоила в диэтиловый эфир – реакция первого порядка, для которой зависимость концентрации от времени выражается уравнением $\lg C = \lg C_0 - kt$. При температуре 60 °C за 10 мин превращение прошло на 75,2 %. Вычислите константу скорости.

11-15. Вычислите энергию активации реакции, для которой константа скорости при 35 °C в два раза больше, чем при 25 °C.

11-16. Разложение вещества А происходит по двум параллельным стадиям:



Какова разница в энергиях активации реакций этих стадий, если при 20 °C $k_1/k_2 = 0,1$. Какая из реакций имеет более высокую энергию активации?

11-17. Кинетика реакции первого порядка, в которой происходило образование кислоты, изучалась путем периодического отбора проб реакционной смеси и их титрования одним и тем же раствором щелочи. Объемы щелочи, которые пошли на титрование в разные моменты после начала реакции:

Время	0	27 мин	1 час	5 дней
Объем, мл	0	18,1	26,0	29,7

а) Покажите, что реакция имеет первый порядок.

б) Рассчитайте период полупревращения.

11-18. Предскажите, как изменятся скорости газовых реакций:



1) при увеличении концентрации одного из реагирующих веществ в 2 раза?

2) при увеличении давления в системе в 2 раза?

11-19. Окисление бромоводорода кислородом в газовой фазе $4HBr + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2Br_2$ можно представить стадиями:



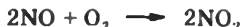
Установлено, что увеличение концентрации HBr в 2 раза приводит к увеличению скорости в 2 раза. Увеличение концентрации кислорода в 2 раза также увеличивает скорость в 2 раза. Какая стадия самая медленная?

11-20. Реакция $2A + 2B \rightarrow A_2B_2$ протекает по следующему механизму:



Выведите кинетическое уравнение реакции.

11-21. Кинетические измерения показали, что реакция



имеет третий порядок, а ее скорость определяется кинетическим уравнением

$$v = k[NO]^2[O_2]$$

Для этой реакции предложены два механизма:

1. Реакция происходит в результате тримолекулярных столкновений двух молекул NO и одной молекулы O_2 .

2. Реакция включает два элементарных процесса:



Покажите, что оба механизма согласуются с кинетическим уравнением. Экспериментально найдено, что скорость реакции уменьшается с повышением температуры. Покажите, что это служит доводом в пользу второго механизма.

11-22. Действие катализатора на скорость формально можно рассматривать как результат уменьшения энергии активации наиболее медленной стадии процесса. Рассчитайте, как изменится скорость реакции при стандартной температуре после введения катализатора, который понизил энергию активации на 3 кДж.

11-23. Кусок мрамора $CaCO_3$ опустили в соляную кислоту. Реакция имеет второй порядок по HCl и начальную скорость $0,005 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Предложите способ резкого увеличения ее скорости в 1000 раз.

11-24. Полагая, что для реакций иода и азота с водородом энергия активации может быть оценена как энергия разрыва наименее прочной связи в исходных двухатомных молекулах, используя табличные данные, рассчитайте: а) разрешены ли эти реакции при стандартных условиях; б) как соотносятся при этом их константы скоростей.

11-25. Полагая, что для реакций иода и хлора с водородом энергия активации может быть оценена как энергия разрыва наименее прочной связи в исходных двухатомных молекулах, найдите соотношение их констант скоростей при стандартных условиях. Учитывая, что реакция хлора с водородом легко инициируется и далее протекает со взрывом, а реакция иода с водородом полностью заторможена ниже 600 К, докажете, что механизмы этих реакций не могут быть одинаковы.

Глава 12. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Обратимая химическая реакция
2. Константы скорости прямой и обратной химической реакции
3. Равновесные условия
4. Химическое равновесие
5. Константа равновесия
6. Выражение константы равновесия
7. Равновесная концентрация вещества
8. Гомогенное и гетерогенное равновесия
9. Смещение химического равновесия

Дайте формулировку принципа Ле Шателье.

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Химическое равновесие реализуется в огромном числе химических систем. При описании равновесных систем пользуются двумя подходами – кинетическим и термодинамическим. Кинетический подход важен для понимания динамического характера химического равновесия, термодинамический – для понимания путей расчета количественных характеристик равновесия.

Кинетический подход исходит из того, что для обратимой термодинамически разрешенной реакции, которая протекает в закрытой системе, с течением времени скорость прямой реакции падает, а скорость обратной растет, и через некоторое время скорости обеих реакций окажутся равными. Начиная с этого момента обе скорости остаются постоянными, и наступает состояние равновесия. Это означает, что для реакций



в состоянии равновесия числа молей веществ C и D, образующихся по прямой реакции, равны числам молей этих веществ, распадающихся по обратной реакции. В закрытой системе это приводит к неизменности концентраций реагирующих частиц во времени вследствие непрерывно идущих всех кинетически разрешенных химических процессов.

Химическое равновесие – это динамическое равновесие. В состоянии равновесия концентрации всех его участников перестают меняться.

Для равновесной системы справедлив принцип микроскопической обратимости:

Истинное химическое равновесие может устанавливаться только в том случае, если равновесны все элементарные стадии механизма реакции.

Сколько бы ни были сложны механизмы прямой и обратной реакции, но в состоянии равновесия они должны обеспечить стехиометрический переход исходных веществ в продукты реакции и обратно, а это значит, что алгебраическая сумма всех стадий механизма равна стехиометрическому уравнению реакции и алгебраическая сумма числа молей любого вещества во всех стадиях механизма равна стехиометрическому коэффициенту при этом веществе в уравнении реакции. Отсюда следует, что при равенстве скоростей прямой и обратной реакций



справедливо равенство

$$k_{\text{пр}}[A]^a [B]^b = k_{\text{обр}}[C]^c [D]^d$$

Обратите внимание: в этом равенстве показатели степени при концентрациях реагирующих веществ, находящихся в состоянии равновесия, равны их стехиометрическим коэффициентам, так как они представляют собой сумму молекулярностей всех стадий механизма.

Поскольку константы скоростей не зависят от концентраций, равенство удобно записать иначе:

$$k_{\text{пр}}/k_{\text{обр}} = K = [C]^c [D]^d / ([A]^a [B]^b)$$

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакции, как и сами константы, зависит от природы реагирующих веществ и температуры. Отношение $k_{\text{пр}}/k_{\text{обр}}$ называется *константой равновесия* и обозначается K .

Правая часть равенства представляет собой отношение концентраций участников равновесия, которое обычно называют *выражением константы равновесия*.

Численное значение константы равновесия определяет, каким должно быть соотношение концентраций всех реагирующих веществ при равновесии.

Подчеркнем, что ни выражение константы равновесия, ни ее численное значение не зависят от механизма реакции, и смена механизма, например при введении катализатора, не влияет на

численное значение константы равновесия, но, конечно, меняет скорость достижения равновесного состояния.

Термодинамический подход исходит из того, что обратимая химическая реакция может прийти в состояние равновесия как со стороны чистых исходных веществ (прямая реакция), так и со стороны чистых продуктов (обратная реакция).

В главе 10 говорилось о том, что, если значение ΔG_T° реакции по абсолютной величине не превышает 50 кДж, то направление самопроизвольной реакции определяется соотношением концентраций ее участников и знаком ΔG_T . Обратите внимание: *направление самопроизвольной реакции определяется не знаком ΔG_T° , а знаком ΔG_T* . При одних соотношениях участников *прямая* реакция разрешена, для нее $\Delta G_T < 0$ и она протекает самопроизвольно до тех пор, пока не наступит равенство $\Delta G_T = 0$. При других соотношениях участников самопроизвольно протекает *обратная* реакция.

Общий для прямой и обратной реакций предел зависит от температуры и определяется равенством $\Delta G_T = 0$.

Из любого произвольно заданного состояния реагирующая система самопроизвольно стремится к такому соотношению концентраций (парциальных давлений), при котором $\Delta G_T = 0$. Переход системы в состояние, когда $\Delta G_T = 0$, не означает прекращения реакции, а означает лишь то, что перестают изменяться концентрации всех реагирующих веществ. Для обратимой реакции



при равновесии

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln [C]^c [D]^d / ([A]^a [B]^b) = 0$$

откуда

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln [C]^c [D]^d / ([A]^a [B]^b)$$

Соотношение равновесных концентраций под знаком \ln по форме записи точно совпадает с выражением константы равновесия, полученным из кинетического подхода. Причем и в этом случае концентрации входят в выражение константы в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Поэтому можно обозначить

$$[C]^c [D]^d / ([A]^a [B]^b) = K$$

тогда

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K$$

или, подставляя значение R и переходя к десятичным логарифмам:

$$\Delta G_T^\circ = -19,144T \lg K$$

Константа равновесия – величина исключительно полезная при обсуждении химических процессов: выходов целевых продуктов, условий проведения реакций и т. д.

Для обратимой гомогенной реакции выражение константы равновесия записывается как отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ также в соответствующих степенях, а значит, во-первых, численное значение K зависит от выбора коэффициентов в уравнении реакции и, во-вторых, $K_{обp} = 1/K_{пр}$.

Константа равновесия может быть выражена через молярные концентрации участников – K_c , их парциальные давления – K_p , или их молярные доли K_x . Все три величины связаны между собой следующими соотношениями:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta\nu} = K_x P; K_c = K_p/(RT)^{\Delta\nu} = K_x \{P/(RT)^{\Delta\nu}\}$$

где $\Delta\nu$ есть изменение числа газовых молей в реакции.

Константы K_p и K_c не зависят от общего давления и концентрации, тогда как K_x для газофазных реакций зависит от P , а в растворе от C , но все константы зависят от температуры. Эта зависимость определяется следующим термодинамическим соотношением:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K$$

С другой стороны:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ$$

Отсюда

$$\ln K = -\Delta H_{298}^\circ/(RT) + \Delta S_{298}^\circ/R$$

Эти уравнения позволяют рассчитывать значения констант равновесия при различных температурах. При таких расчетах необходимо помнить, что если реакция идет с участием газовой фазы, то:

- 1) через ΔG_T° вычисляется K_p ;
- 2) численное значение K_p отвечает давлению, выраженным в атмосферах.

Если ΔH° и ΔS° имеют одинаковые знаки, то должна существовать такая температура, при которой $\Delta G_T^\circ = 0$, а значит, $\ln K = 0$:

$$T(\Delta G_T^\circ = 0) = \Delta H_{298}^\circ / \Delta S_{298}^\circ$$

Знание этой температуры крайне важно при рассмотрении свойств равновесных систем, ибо если $\Delta G_T^\circ = 0$, то $K = 1$, и в выражении константы равновесия числитель равен знаменателю, а значит, концентрации всех участников равновесия – как исходных веществ, так и продуктов реакции – оказываются соизмеримыми.

В заключение подчеркнем, что в случае гетерогенных реакций концентрации чистых конденсированных фаз не меняются,

меняются только массы таких фаз. Именно поэтому концентрации чистых фаз не входят в кинетическое уравнение. Точно так же концентрации чистых конденсированных фаз не входят и в выражение константы равновесия.

Смещение химического равновесия. Химическая система, пришедшая в состояние равновесия, будет находиться в нем до тех пор, пока условия сохраняются неизменными. Если же изменить условия, то система перейдет в новое равновесное состояние.

Изменение состояния равновесия в результате изменения условий принято называть смещением химического равновесия.

Во многих случаях нет необходимости в точных расчетах, достаточно выяснить направление смещения равновесия, т. е. определить, концентрации каких веществ будут увеличиваться, а каких – уменьшаться.

Влияние изменения условий на состояние равновесия определяется принципом Ле Шателье:

Если на равновесную систему оказать воздействие, изменив внешние условия, равновесие в системе сместится так, чтобы уменьшить эффект, произведенный оказанным воздействием.

Чаще всего приходится сталкиваться со смещением равновесия в результате следующих изменений условий:

- 1) изменения концентрации (парциального давления) одного из реагирующих веществ;
- 2) изменения общего давления или объема;
- 3) изменения температуры.

При изменении концентрации (парциального давления) какого-либо вещества нарушается основное условие равновесия: $\Delta G_T = 0$, и в системе протекает процесс, восстанавливающий это условие, в результате все концентрации меняются так, чтобы при новых концентрациях выражение константы равновесия было бы опять численно равно K .

Изменение общего давления или общего объема влияет на состояние равновесия только в том случае, если в процессе реакции меняется число молей газообразных веществ:

При увеличении общего давления (уменьшении общего объема) равновесие смещается в сторону веществ, занимающих меньший объем, т. е. в сторону с меньшим числом газовых молей. И наоборот.

Зависимость константы равновесия от температуры определяется только знаком ΔH° :

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении температуры – в сторону экзотермической.

Таким образом, имея табличные данные по энтальпиям образования $\Delta H_{f,298}^\circ$ и абсолютным энтропиям веществ S_{298}° , можно вычислить ΔG_T° реакции при любой температуре и затем найти значение K при этой температуре. Обратимая кинетически разрешенная реакция в равновесных условиях будет самопроизвольно идти до такого состояния равновесия, при котором численное значение выражения константы равновесия станет равно значению K .

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Необходимые для вычисления ΔG_T° значения $\Delta H_{f,298}^\circ$ и S_{298}° различных веществ приведены в Приложении 2 или могут быть взяты из справочников.

Пример 1. В замкнутом объеме смешаны NO и O₂. Константа равновесия



равна 2,2. После установления равновесия концентрация монооксида азота равна 0,02 моль · л⁻¹, а диоксида азота – 0,03 моль · л⁻¹. Определите исходную концентрацию кислорода.

Решение. По своей идеологии такие задачи близки к обычным стехиометрическим расчетам. Выражение константы равновесия запишется в виде

$$[\text{NO}_2]^2 / ([\text{NO}]^2 [\text{O}_2]) = K$$

Обозначим равновесную концентрацию кислорода x . Обратите внимание: x никак не связан ни с исходной, ни с равновесной концентрацией монооксида азота. Подставим в выражение K все известные данные: $0,03^2 / (0,02^2 \cdot x) = 2,2$ и найдем x :

$$x = 0,0009 / (0,0004 \cdot 2,2) = 1,023$$

Изменение концентрации кислорода при установлении равновесия обусловлено образованием диоксида азота: из уравнения реакции следует, что образование 0,03 моль · л⁻¹ NO₂ сопровождается уменьшением концентрации кислорода на 0,015 моль · л⁻¹. Следовательно, исходная концентрация кислорода равна: $x + 0,015 = 1,023 + 0,015 = 1,038$ (моль · л⁻¹).

Ответ. 1,038 моль · л⁻¹.

Пример 2. Полученная из 1 моль азота и 3 моль водорода равновесная смесь при давлении 10 атм и температуре 387 °С содержит 3,85 % мольн. аммиака. Найдите константу равновесия K_p .

Решение. При таких исходных данных проще искать K_x , а потом пересчитать ее на K_p . Запишем уравнение реакции.

Не ленитесь писать уравнения реакций! Опыт говорит, что, глядя на правильно написанное уравнение реакции, Вы сделаете гораздо меньше ошибок!



Обозначим число молей прореагировавшего азота x . Тогда в равновесии: число молей аммиака = $2x$, число молей азота = $1 - x$, число молей водорода = $3 - 3x$. Молярная доля аммиака в равновесной смеси $X(\text{NH}_3) = 0,0385$. Вспомните, что такое молярная доля. Запишем уравнение: $2x / (2x + 1 - x + 3 - 3x) = 0,0385$, откуда найдем $x = 0,04$. Находим молярные доли азота и водорода в равновесной смеси:

$$X(\text{N}_2) = (1 - x) / (4 - 2x) = 0,245; \quad X(\text{H}_2) = (3 - 3x) / (4 - 2x) = 0,735$$

Тогда $K_x = (X(\text{NH}_3))^2 / [X(\text{N}_2)X(\text{H}_2)^3] = (0,0385)^2 / [0,245 \cdot (0,735)^3] = 0,015$. Как известно, $K_p = K_x P$. Тогда $K_p = 0,015 \cdot 10 = 0,15$.

Ответ. $K_p = 0,15$.

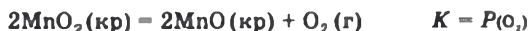
Пример 3. При прокаливании диоксида марганца возможна его диссоциация на твердый монооксид и кислород. Оцените температуру, до которой можно нагревать на воздухе MnO_2 , не опасаясь его разложения.

Решение. Вам понятно, что в условии фактически указаны фазовые состояния оксидов? Запишем уравнение реакции диссоциации:



При таком фазовом составе константа равновесия запишется в виде $K = \sqrt{P(\text{O}_2)}$.

Как правило, удобнее пользоваться константой, которая численно равна давлению. В данном случае такая константа отвечает удвоенному уравнению реакции и равновесие диссоциации удобно записать в виде



Используя табличные данные, находим термодинамические характеристики реакции: $\Delta H_{298}^\circ = 272,8 \text{ кДж}$, $\Delta S_{298}^\circ = 221,8 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}$.

Грубую оценку температуры разложения можно сделать, найдя T , при которой $\Delta G_T^\circ = 0$, а значит, $K = 1$. Обратите внимание: $K = P(\text{O}_2) = 1 \text{ атм}$. Выше этой температуры давление кислорода в сосуде с MnO_2 становится больше атмосферного давления и кислород покидает сосуд подобно тому, как водяной пар покидает кастрюлю с кипящей водой. $T(\Delta G_T^\circ = 0) = \Delta H_{298}^\circ / \Delta S_{298}^\circ = 272800 / 221,8 = 1230 \text{ К}$ или 957°C .

В действительности разложение MnO_2 начнется раньше, тогда, когда давление кислорода, получающегося при диссоциации,

превысит парциальное давление кислорода в воздухе, а это давление равно 0,21 атм. Для более точной оценки температуры разложения воспользуемся уравнением

$$\ln K = -\Delta H_{298}^{\circ}/(RT) + \Delta S_{298}^{\circ}/R$$

которое обычно приводится к виду:

$$\lg K = -\Delta H_{298}^{\circ}/(19,14T) + \Delta S_{298}^{\circ}/19,14$$

Откуда

$$T = \Delta H_{298}^{\circ}/(\Delta S_{298}^{\circ} - 19,14 \lg K) = 272800/[221,8 - 19,14(-0,68)] = 1166 \text{ K}$$

Таким образом, более точный расчет дает температуру 893 °С, что на 64° ниже, чем оценка по $T(\Delta G_r^{\circ} = 0)$, равная 957 °С.

О т в е т. 1166 К.

Пример 4. Покажите, как будет смещаться равновесие $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ при изменении температуры и давления, если известно, что существует температура, при которой для этого равновесия $K = 1$.

Решение. Строго говоря, для анализа смещения равновесия необходимо знать фазовые состояния всех его участников. Если могут быть сомнения в фазовом состоянии вещества, то оно должно быть указано. В данном случае достаточно очевидно, что оба оксида – газы, а углерод – твердый:



Если это Вам понятно, то дальнейшее достаточно просто. Начнем с влияния давления. По принципу Ле Шателье при постоянной температуре увеличение давления смещает равновесие в сторону меньшего объема. Объем системы определяется объемом газов. В левой части уравнения 1 моль газа, в правой – 2 моль. При увеличении давления равновесие смещается влево, при уменьшении – вправо.

Смещение равновесия при изменении температуры связано с тепловым эффектом реакции. В явной форме о нем не сказано, но подумайте, ведь *важно знать не величину, а знак теплового эффекта*. Если, как сказано в условии, существует температура, при которой $K = 1$, то это возможно только в том случае, если ΔH° и ΔS° реакции имеют одинаковые знаки. А Вы уже прочно усвоили, что знак ΔS° реакции определяется изменением числа молей газа, и понимаете, что в данном случае ΔS° прямой реакции больше нуля. Значит, для прямой реакции и $\Delta H^{\circ} > 0$. Дальше все просто: при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, т. е. вправо, при понижении температуры – влево.

О т в е т. Вправо – при повышении температуры и при понижении давления.

РЕЗЮМЕ

Вот мы с Вами и подошли к наиболее важному кругу химических расчетных задач – вычислению равновесных концентраций в реагирующих системах. Вы уже вполне освоились с тем, что термохимические уравнения (как, впрочем, и любые другие) можно складывать и вычитать. Вы уже усвоили разницу между порядком реакции и ее молекулярностью и не пытаетесь подставить в кинетическое уравнение стехиометрические коэффициенты вместо порядков. Вас уже не пугают таблицы термодинамических характеристик, и Вы умеете без ошибок вычислять ΔG°_T . Теперь Вы должны научиться правильно записывать выражения констант равновесия, понять, что в них фигурируют стехиометрические коэффициенты реакций. Должны научиться правильно вычислять значения констант равновесия, находить равновесные концентрации участников реакции и следить за их изменениями при любых изменениях условий – фактически полностью овладеть основной количественной химической информацией.

ВОПРОСЫ

1. Как Вы понимаете выражение: “Обратимая реакция протекает в неравновесных условиях”? Можно ли при этом провести реакцию до конца?
2. Почему химическое равновесие называется динамическим?
3. Чем отличаются по форме записи выражения для констант гомо- и гетерогенных равновесий?
4. Приведите в общем виде примеры равновесий, для которых:
 $K_p = P$; $K_p = P_2/P_1$; $K_p = P_2^2/P_1^3$; $K_p = P_1P_2$
Какие из этих равновесий обязательно должны быть гетерогенными?
5. Как сказывается присутствие катализатора на состоянии химического равновесия?
6. От каких факторов зависит константа химического равновесия? Можно ли вызвать сдвиг равновесия:
а) сохранив постоянной константу равновесия;
б) сохранив постоянной одну из равновесных концентраций;
в) введя в систему катализатор.
7. Проследите, как смещается равновесие $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ в газовой фазе в результате следующих изменений, начиная от стандартных условий:
а) увеличения давления до 2 атм;
б) повышения температуры на 298 °С;
в) уменьшения объема в 2 раза;
г) снижения температуры в 2 раза;
д) увеличения объема в 8 раз;
е) увеличения давления в 2 раза.

ЗАДАЧИ

12-1. Начальные концентрации азота и водорода в смеси $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$ равны, соответственно, 2 и 6 моль · л⁻¹. Как изменится давле-

ние к моменту установления равновесия, наступающего, когда прореагирует 10 % первоначально взятого азота?

12-2. Найдите равновесные концентрации хлора и фосгена в реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$. Исходные концентрации оксида углерода и хлора равны 0,030 и 0,020 моль \cdot л⁻¹, а равновесная концентрация CO равна 0,021 моль \cdot л⁻¹.

12-3. При взаимодействии 1,00 моль HCl и 0,48 моль O₂ по реакции



образовалось 0,40 моль хлора. Давление в системе стало равно 1 атм. Определите константу K_p при этих условиях.

12-4. При некоторой температуре константа равновесия $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ равна 1. В каких объемных отношениях были смешаны CO₂ и H₂, если к моменту равновесия 90 % водорода превратились в водяной пар?

12-5. Реакция $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ протекает в замкнутом сосуде вместимостью 1 л. Исходная концентрация CO равна 0,050 моль \cdot л⁻¹, а хлора 0,060 моль \cdot л⁻¹. Вычислите исходное давление и давление в момент, когда 50 % CO прореагирует, если начальная температура 20 °C, а конечная 50 °C.

12-6. Константа равновесия $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ равна 1. Начальные концентрации A и B равны соответственно 0,02 и 0,10 моль \cdot л⁻¹. Определите концентрацию A в равновесной системе.

12-7. Константа равновесия $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightleftharpoons 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ при температуре T равна 0,5. Исходная концентрация CO равна 0,032 моль \cdot л⁻¹. Найдите равновесные концентрации.

12-8. Выразите константу равновесия $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ через константы двух других равновесий:



12-9. Используя табличные данные, оцените, при какой температуре константа равновесия $\text{SO}_2(\text{r}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{r}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{r})$ равна 1.

12-10. Вычислите ΔG°_f реакции $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ при 857 °C, исходя из того, что давление диссоциации CaCO₃ при этой температуре равно 0,553 атм.

12-11. Используя табличные данные, оцените температуру, при которой давление диссоциации CaCO₃ достигнет 1 атм.

12-12. Используя табличные данные, определите, будет ли в открытом сосуде при 1000 °C происходить процесс разложения монооксида марганца на металл и кислород?

12-13. Степень диссоциации водяного пара при 1000 К и давлении 1 атм составляет $7 \cdot 10^{-7}$. Найдите по этим данным ΔG°_{1000} для реакции $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{r})$.

12-14. Определите константу равновесия $\text{SO}_2(\text{r}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{r}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{r})$ при 700 К, если известно, что при 500 К константа $K_p = 2,14 \cdot 10^{-3}$, а энтальпия реакции в этом температурном интервале равна -97,8 кДж \cdot моль⁻¹.

12-15. Константа K_p равновесия $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{кр}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{r}) + \text{HCl}(\text{r})$ при 25 °C равна 10^{-16} ; ΔH° реакции = 177,1 кДж. Найдите температуру, при которой давление диссоциации NH₄Cl (кр) достигнет 1 атм.

12-16. При 1000 К константа K_p равновесия $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$ равна 10^{-20} . Вычислите константу равновесия при 2000 К, если $\Delta H^\circ = 561,9$ кДж.

12-17. Константа K_p равновесия $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ при 360°C равна 0,0126, а при 445°C равна 0,0155. Вычислите термодинамические характеристики процесса диссоциации иодоводорода.

12-18. В каком направлении произойдет смещение равновесия при повышении температуры в газофазных системах, для которых ΔG_f° в температурной последовательности меняет знак:



12-19. В каком направлении произойдет смещение равновесия при повышении давления в системах, для которых ΔG_f° в температурной последовательности меняет знак:



12-20. Как изменятся концентрации COCl_2 и Cl_2 в равновесии $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$, если, сохраняя температуру, в равновесной системе увеличить концентрацию CO ?

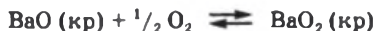
12-21. При температуре T для равновесия $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ $K_p = -1$. Парциальное давление кислорода подобрано так, что равновесные парциальные давления оксидов азота равны между собой. Определите его. Один чудака взял и увеличил объем системы. Как должен изменить температуру системы другой чудака, чтобы восстановить равенство парциальных давлений оксидов?

12-22. Обратимая реакция $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2$ лежит в основе процесса Дикона – каталитического окисления хлороводорода для получения хлора. Исходя из сказанного, определите, в каком направлении смещается это равновесие с повышением температуры.

12-23. В какую сторону будет смещаться химическое равновесие $\text{A}(\text{г}) + \text{B}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{AB}(\text{г})$ при повышении температуры, если температурный коэффициент γ прямой реакции равен 2,0, а обратной 2,3?

12-24. Экспериментально установлено, что парциальные давления участников газофазного равновесия $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HOCl}$ практически не меняются при изменении температуры. Докажите, что это обстоятельство свидетельствует о равенстве средних энергий связей $\text{H}-\text{O}$ и $\text{Cl}-\text{O}$ в оксидах и в кислоте.

12-25. В XIX веке для получения кислорода из воздуха применялся метод Брина – оксид бария нагревали в токе воздуха:



После окончания реакции ток воздуха перекрывался, температура повышалась, пероксид бария разлагался, и создавался ток чистого кислорода. Используя табличные данные, считая, что в воздухе содержится 21 % кислорода, оцените температуру, при которой надо было вести реакцию образования BaO_2 и температуру, при которой надо было вести его разложение. Объясните, почему используемый воздух было необходимо тщательно очищать от CO_2 .

Глава 13. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Раствор, растворитель, растворенное вещество
2. Электролитическая диссоциация
3. Электролит
4. Сильный и слабый электролит
5. Степень диссоциации
6. Константа диссоциации
7. Ступенчатая диссоциация электролита
8. Ионное уравнение реакции
9. Ионно-молекулярное уравнение реакции

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Коллигативные свойства идеальных разбавленных растворов могут служить некоторым эталоном, стандартом, отклонение от которого свидетельствует о наличии каких-то дополнительных процессов в растворе, а значения отклонений могут служить количественной характеристикой этих процессов. При изучении свойств растворов было замечено, что во многих случаях количественные характеристики коллигативных свойств разбавленных растворов существенно больше ожидаемых. Было установлено также, что такие растворы проводят электрический ток. Это позволило разделить растворы на два класса: растворы, проводящие электрический ток, и неэлектропроводящие растворы. Вещества, растворы которых проводят электрический ток, называются *электролитами*. Электрическая проводимость растворов обусловлена наличием в них подвижных заряженных частиц – ионов.

Количественное соотношение между молекулами растворенного вещества и образующимися из них ионами определяется *степенью диссоциации*.

Степень диссоциации α равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества.

Или, что то же самое, но гораздо проще для использования:

Степень диссоциации α равна отношению числа молей молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молей растворенного вещества.

Степень диссоциации α , различная для разных электролитов, с одной стороны, определяет повышение коллигативных свойств разбавленных растворов по сравнению с ожидаемыми, с другой – молярную электропроводимость. Для одного и того же растворенного вещества степень диссоциации увеличивается по мере разбавления раствора. Осмотическое давление, температуры плавления и кипения растворов электролитов, их электропроводимость зависят не только от аналитической концентрации электролита, но и от степени его диссоциации.

По величине степени диссоциации электролиты делятся на слабые и сильные. Условно принято относить к слабым электролиты с $\alpha < 5\%$ при концентрации порядка $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, к сильным – с $\alpha > 30\%$. Электролитов средней силы ($5\% < \alpha < 30\%$) очень мало.

Взаимосвязь между степенью диссоциации и концентрацией электролита выводится следующим образом.

Для расчета степени диссоциации α слабой одноосновной кислоты



введем следующие обозначения: C – аналитическая концентрация слабой кислоты; $[\text{HA}]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{A}^-]$ – равновесные концентрации соответствующих частиц. Учитывая уравнение диссоциации, можем записать:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha C; \quad [\text{HA}] = (1 - \alpha)C$$

Константа кислотной диссоциации K_a имеет вид:

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

Следовательно,

$$K_a = (\alpha C)^2 / [(1 - \alpha)C] = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$$

Поскольку для слабых электролитов $\alpha \ll 1$, то можно принять $(1 - \alpha) \approx 1$. Тогда

$$K_a \approx \alpha^2 C \quad \text{и} \quad \alpha \approx \sqrt{K_a / C}$$

Для слабых двухосновных кислот при $K_a^{\text{I}} < 10^{-7}$ и $K_a^{\text{II}} < 10^{-13}$ можно считать, что $[\text{HA}] = C$. Тогда $K_a^{\text{I}} = [\text{H}^+][\text{A}^-]/C$, откуда $[\text{H}^+] \approx [\text{HA}^-] \approx \sqrt{K_a^{\text{I}}/C}$. В этом приближении $[\text{A}^{2-}] \approx K_a^{\text{II}}$. При $K_a^{\text{I}} \approx 10^{-5}$ такой расчет дает немного завышенные значения $[\text{H}^+]$ и $[\text{HA}^-]$ и заниженное значение $[\text{A}^{2-}]$.

Строгое решение приводит к кубическому уравнению относительно равновесной концентрации ионов водорода:

$$[H^+]^3/K_a^I + [H^+]^2 - [H^+]C - 2CK_a^{II} = 0$$

Для 0,01 М сероводородной кислоты H_2S ($K_a^I = 1,0 \cdot 10^{-7}$ и $K_a^{II} = 2,5 \cdot 10^{-13}$) строгий и приближенный расчеты дают совпадающие результаты: $[H^+] = 3,16 \cdot 10^{-5}$ М. Однако для щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ ($K_a^I = 5,6 \cdot 10^{-2}$ и $K_a^{II} = 5,4 \cdot 10^{-5}$) при $C = 0,01$ М приближенный расчет приводит к абсурдному значению $[H^+]$: 0,0237 М. Строгий расчет дает $[H^+] = 0,00875$ М, $[HA^-] = 0,00864$ М, $[A^{2-}] = 0,00005$ М, $[H_2A] = 0,00135$ М. Следует иметь в виду, что из распространенных двухосновных кислот угольная H_2CO_3 по параметрам близка к сероводородной, а сернистая H_2SO_3 – к щавелевой.

Состояние равновесия диссоциации слабого электролита, как и любое другое равновесие, смещается при изменении условий в соответствии с принципом Ле Шателье. В частности, увеличение концентрации одного из ионов приводит к уменьшению степени диссоциации электролита.

В случае сильного электролита процесс электролитической диссоциации энергетически достаточно выгоден ($\Delta G \ll 0$), и такой электролит диссоциирует практически полностью, например:



Недиссоциированные молекулы отсутствуют, кристаллы соли при растворении полностью переходят в гидратированные ионы. В этом случае степень диссоциации равна единице, а константа диссоциации не имеет смысла, она бесконечно велика.

Однако даже в разбавленных растворах ионы заметно взаимодействуют друг с другом, и эти, фактически нехимические, взаимодействия необходимо учитывать при точных расчетах свойств растворов электролитов. Для такого учета вводится *активность*, которая представляет собой эффективную концентрацию частиц в растворе. Активность всегда меньше концентрации и стремится к ней только при бесконечном разбавлении раствора. В реальных растворах активность ионов может заметно (до 50 %) отличаться от концентрации. Тем не менее, поскольку для выработки навыков расчетов свойств растворов и химически реагирующих систем понятие активности не является необходимым, во всех предлагаемых далее вопросах и задачах используется только понятие концентрации, т. е. считается, что при любых условиях активность равна концентрации.

Фактически из этого положения проистекают два крайне важных обстоятельства.

Первое. Во всех дальнейших вопросах и задачах *считается, что любой сильный электролит в растворе диссоциирован полностью при любых концентрациях.*

Второе. Степень диссоциации растворенного вещества в действительности зависит не только от его концентрации, но и от температуры, присутствия других ионов, общей концентрации раствора. Поэтому во всех дальнейших вопросах и задачах *речь идет о некоторой формальной, идеализированной величине α .*

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Необходимые значения констант диссоциации слабых электролитов приведены в Приложении 5 или могут быть взяты из справочников.

Пример 1. Найдите концентрации частиц в 0,01 М растворе кислоты НА, константа диссоциации которой составляет $4 \cdot 10^{-8}$.

Решение. В растворе кислота НА диссоциирует на ионы H^+ и A^- , концентрации которых равны между собой и равны αC :



Найдем степень диссоциации кислоты в растворе с заданной концентрацией. Поскольку K_a мала, $\alpha = \sqrt{K_a/C} = \sqrt{4 \cdot 10^{-8}/10^{-2}} = \sqrt{4 \cdot 10^{-6}} = 2 \cdot 10^{-3}$. Тогда $C(H^+) = C(A^-) = \alpha C = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $C(HA) = (1 - \alpha)C = 0,998 \cdot 10^{-2}$ М, что практически равно 0,01 М.

Обратите внимание: *при степени диссоциации 10^{-3} и меньше равновесная концентрация молекул практически равна аналитической концентрации электролита.*

Отв е т . Концентрация $C(H^+) = C(A^-) = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $C(HA)$ практически равна 0,01 М.

Пример 2. Как и во сколько раз надо изменить концентрацию 0,1 М раствора уксусной кислоты, чтобы степень диссоциации кислоты удвоилась?

Решение. Степень диссоциации любого растворенного вещества увеличивается при уменьшении его концентрации, значит, раствор следует разбавить, добавив воды. Из выражения $\alpha \approx \sqrt{K_a/C}$ видно, что при уменьшении C в x раз α увеличивается в \sqrt{x} раз, следовательно, для того чтобы степень диссоциации удвоилась, раствор нужно разбавить в 4 раза.

Обратите внимание: *при решении не использована ни константа диссоциации, ни концентрация электролита, однако ясно, что речь может идти только о слабом электролите.*

Отв е т . Раствор нужно разбавить в 4 раза.

РЕЗЮМЕ

При обсуждении свойств растворов электролитов необходимо активно использовать все те разделы, которые были рассмотрены ранее. Знание электронного строения атомов и молекул необходимо для понимания того, какие ионы и с каким зарядом могут образоваться при диссоциации того или иного вещества. На основании значений коллигативных свойств растворов можно судить о степени диссоциации. Умение вести расчеты термодинамических характеристик нужно для оценки энтальпий гидратации ионов. Без понимания проблем химического равновесия вообще нечего говорить о растворах электролитов, поскольку все они представляют собой сложные равновесные системы.

ВОПРОСЫ

1. Объясните, почему осмотическое давление 0,01 М раствора хлорида натрия в два раза больше, чем 0,01 М раствора карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.
2. Каковы основные положения теории электролитической диссоциации? Всегда ли ионы в растворе появляются в результате распада молекул?
3. В чем различие состояния ионов K^+ в кристалле KBr и в водном растворе бромида калия?
4. Формально для характеристики электролита можно использовать две характеристики: степень диссоциации или константу диссоциации. Однако фактически во многих случаях применима только одна из них. Какие это случаи?
5. Распад молекулы HCl на ионы H^+ и Cl^- , несомненно, связан с затратой энергии. Казалось бы, что растворение HCl (г) в воде должно сопровождаться поглощением теплоты и охлаждением раствора, в действительности при растворении HCl (г) в воде раствор сильно нагревается. Почему это происходит?
6. Почему нужно указывать концентрацию электролита, если обсуждается степень его диссоциации?
7. Подумайте и скажите, как будет меняться константа диссоциации электролита при разбавлении его раствора.
8. Объясните, почему подавляющее большинство солей относится к сильным электролитам.
9. Имеется кислота вида H_2A . Как должны соотноситься константы диссоциации такой кислоты по первой и второй ступеням? Могут ли они быть равны?
10. Напишите уравнения диссоциации в растворе следующих электролитов: HBr , HNO_3 , NaOH , HClO , HIO_3 . Напишите выражения констант диссоциации.
11. Напишите уравнения ступенчатой диссоциации в растворе следующих электролитов: H_2SO_4 , H_2S , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, H_3PO_4 , H_2CO_3 , H_3AsO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$. Напишите выражения констант каждой ступени диссоциации.

12. Используя принцип Ле Шателье, покажите, как должны меняться концентрации всех участников равновесия диссоциации слабой кислоты в следующих случаях:
 - а) при добавлении сильной кислоты к раствору слабой кислоты;
 - б) при добавлении соли слабой кислоты к ее раствору.
13. Используя K_a , покажите, как будет смещаться равновесие диссоциации слабой кислоты в следующих случаях:
 - а) при добавлении сильной кислоты к раствору слабой кислоты;
 - б) при добавлении соли слабой кислоты к ее раствору.
14. Известно, что электропроводимость 1 М раствора фтороводородной кислоты заметно меньше, чем 1 М раствора азотной кислоты. Что Вы можете сказать об относительной силе этих кислот?

ЗАДАЧИ

- 13-1. Если 100 молекул HCl в растворе распадутся на ионы, то сколько получится штук ионов H^+ и Cl^- ?
- 13-2. Каковы молярные концентрации катионов натрия и бромид-ионов в 0,1 М растворе бромида натрия?
- 13-3. Сколько молей сульфата алюминия надо растворить в воде, чтобы раствор содержал 0,3 моль сульфат-ионов?
- 13-4. Найдите молярную концентрацию анионов в 0,1 н. растворе нитрата железа(III)?
- 13-5. Какова молярная концентрация хлорида алюминия в растворе, если концентрация хлорид-ионов составляет 0,9 моль \cdot л $^{-1}$?
- 13-6. Концентрация анионов в растворе сульфата натрия равна 0,1 моль \cdot л $^{-1}$. Найдите нормальность раствора.
- 13-7. Докажите, что раствор, содержащий в литре 0,60 моль CuSO_4 ; 0,25 моль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 0,35 моль K_2SO_4 , тождествен раствору, содержащему в литре 0,85 моль CuSO_4 , 0,50 моль KNO_3 и 0,10 моль K_2SO_4 .
- 13-8. Докажите, что раствор, содержащий сульфат магния, хлорид цинка и нитрат калия с концентрацией каждой соли 0,2 М, и раствор, содержащий сульфат цинка, нитрат магния и хлорид калия с концентрацией каждой соли 0,2 М, тождественны по своему катионному составу.
- 13-9. Докажите, что раствор, содержащий сульфат железа(III), хлорид натрия и нитрат меди(II) с концентрацией каждой соли 0,2 н., тождествен раствору, содержащему сульфат натрия, нитрат железа(III) и хлорид меди(II) с такой же концентрацией каждой соли.
- 13-10. Кристаллизация льда из раствора квасцов, содержащего 0,03 моль $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ в 1000 г воды, происходит при $-0,22^\circ\text{C}$. Рассчитайте действительное количество (число молей) частиц в растворе.
- 13-11. Чтобы понять, в каких пределах можно пользоваться приближенной формулой закона разбавления, рассчитайте, как велика может быть степень диссоциации электролита, чтобы значения константы его диссоциации в 0,1 М растворе, найденные по строгой и приближенной формулам, отличались не более чем на 10 %.
- 13-12. Определите степень диссоциации хлорноватистой кислоты HClO в 0,1 н. и 0,001 М растворах.

13-13. Вычислите концентрацию ионов водорода в 0,05 М растворе HClO .

13-14. Определите степень диссоциации фтористоводородной кислоты в 0,3 М и 0,01 н. растворах.

13-15. Вычислите концентрацию ионов водорода в 0,07 М растворе HF .

13-16. Степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 н. растворе равна 1,34 %. Вычислите концентрацию ионов водорода в этом растворе и K_a уксусной кислоты.

13-17. Сколько воды надо прибавить к 400 мл 0,4 М раствора уксусной кислоты, чтобы степень диссоциации кислоты увеличилась вдвое?

13-18. В 0,1 н. растворе степень диссоциации уксусной кислоты равна 1,34 %, а степень диссоциации соляной кислоты – 92 %. При какой концентрации раствора степень диссоциации уксусной кислоты тоже достигнет 92 %?

13-19. Литр раствора содержит 0,1 моль уксусной кислоты и 0,01 моль соляной. Считая диссоциацию HCl полной, рассчитайте концентрацию ацетатных ионов и молекул кислоты в растворе.

13-20. Литр раствора содержит 0,1 моль уксусной кислоты и 0,01 моль ацетата натрия. Считая диссоциацию соли полной, рассчитайте концентрацию ионов водорода и молекул кислоты в растворе.

13-21. Имеются разбавленные растворы с одинаковой концентрацией кислот: уксусной, иодноватой, азотистой и хлорноватистой. Константы диссоциации кислот соответственно равны $1,8 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-1}$; $4 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-8}$. Какой из растворов имеет максимальную электропроводимость?

Глава 14. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Соль
2. Ионный кристалл
3. Электролитическая диссоциация солей
4. Насыщенный раствор
5. Донная фаза
6. Ненасыщенный раствор
7. Гетерогенная система
8. Произведение растворимости

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Практически все соли являются сильными электролитами, поскольку уже в твердом состоянии они образованы ионами. Молекулы солей в растворах отсутствуют, и константа диссоциации соли не имеет смысла. Однако существует такое состояние раствора соли или другого сильного электролита, которое все-таки можно охарактеризовать константой равновесия. Это состояние насыщенного раствора. В насыщенном растворе соли, например NaCl, устанавливается равновесие



константа которого запишется просто как произведение концентраций растворенных ионов, поскольку концентрации чистых твердых фаз не входят в выражения констант равновесия:

$$K = [\text{Na}^+][\text{Cl}^-]$$

Конечно, в случае хлорида натрия и других хорошо растворимых солей эту константу нужно записывать, используя активности ионов, и даже с их помощью не удастся передать все взаимодействия, происходящие в растворе, но для *разбавленных насыщенных растворов* она вполне применима. Действительно, в насыщенных растворах малорастворимых сильных электролитов произведение концентраций (строго говоря, активностей) их ионов является константой.

Константа, отвечающая равновесию твердого малорастворимого сильного электролита и его ионов в насыщенном растворе, называется произведением растворимости (ПР).

Из выражения этой константы следует, что произведение концентраций ионов сильного малорастворимого электролита в его насыщенном растворе есть величина постоянная при данной температуре.

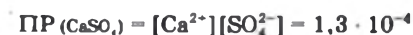
Обычно значения произведений растворимости приводятся для 20–25 °С.

Выражение произведения растворимости, как и всякой константы равновесия, определяется значениями коэффициентов в уравнении реакции и обычно записывается в расчете на одну формульную единицу электролита. Например, для соли X_nY_m (Bi_2S_3) произведение растворимости запишется в виде:



Как и всякая константа равновесия, ПР говорит о постоянстве произведения концентраций ионов, но не о самих концентрациях, что крайне важно, когда обсуждается сдвиг равновесия при изменении концентрации одного из ионов.

Рассмотрим смещение равновесия на примере насыщенного раствора $CaSO_4$:



Если имеется насыщенный раствор чистой соли $CaSO_4$, то $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}]$ и, зная ПР, можно найти аналитическую концентрацию соли: $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = C_{(CaSO_4)}$. Тогда из выражения ПР: $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{\text{ПР}(CaSO_4)} = \sqrt{1,3 \cdot 10^{-4}} \approx 1 \cdot 10^{-2}$ и $C_{(CaSO_4)} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$. (Строго говоря, в выражении ПР используются не сами молярные концентрации ионов, а их доли от стандартной концентрации, равной 1 моль \cdot л $^{-1}$, которые численно равны молярным концентрациям ионов.) Итак, в чистом насыщенном растворе $CaSO_4$ концентрация сульфата кальция равна $1 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$. В случае электролита, распадающегося на два иона, концентрация каждого из ионов тоже равна $1 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$.

Рассмотрим, что произойдет, если к этому раствору добавить хорошо растворимый сильный электролит, содержащий одноименный ион, например, к 1 л раствора добавить 1,0 моль сульфата натрия Na_2SO_4 . Не забудьте, что кроме раствора наша система имеет донную фазу $CaSO_4$. Именно поэтому в полученном растворе произведение концентраций ионов, равновесных с осад-

ком, по-прежнему равно $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = PP_{(CaSO_4)} = 1,3 \cdot 10^{-4}$, но сами концентрации теперь изменились: концентрация ионов SO_4^{2-} сильно увеличилась, а значит, концентрация ионов Ca^{2+} должна уменьшиться. Количество ионов SO_4^{2-} , введенных в раствор при растворении сульфата натрия (1,0 моль), во много раз больше, чем было первоначально ($1 \cdot 10^{-2}$ моль), и можно считать, что концентрация ионов SO_4^{2-} равна 1,0 моль \cdot л $^{-1}$. Тогда $[Ca^{2+}] = PP/[SO_4^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-4}/1,0 \approx 1 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$. Следовательно, при концентрации Na_2SO_4 1 моль \cdot л $^{-1}$ концентрация ионов кальция уменьшилась в сто раз! Произошло это потому, что избыточные ионы Ca^{2+} перешли в осадок в виде $CaSO_4$. Можно найти и массу дополнительно выпавшего $CaSO_4$.

Точно такие же изменения произойдут, если к 1л раствора $CaSO_4$ добавить 1 моль $CaCl_2$. Только теперь концентрация ионов Ca^{2+} будет равна 1 моль \cdot л $^{-1}$, а концентрация ионов $SO_4^{2-} \approx 1 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$.

Важно понимать, что *произведение концентраций ионов, равновесных при данной температуре с осадком сильного малорастворимого электролита, не может отличаться от ПР*. Если в растворе созданы такие концентрации ионов, произведение которых превышает ПР, то из раствора выпадет осадок в таком количестве, чтобы оставшиеся концентрации ионов отвечали ПР. Если же произведение концентраций ионов меньше ПР, то осадок будет растворяться.

Если для ряда электролитов выражения ПР записываются одинаково, то, чем меньше ПР, тем меньше растворимость s электролита. Например: из трех солей AgI ($PP = 1 \cdot 10^{-16}$), $CaSO_4$ ($PP = 1,3 \cdot 10^{-4}$), MnS ($PP = 2,5 \cdot 10^{-10}$), максимальна растворимость $CaSO_4$, а минимальна – AgI . В этих примерах $s = \sqrt{PP}$. Из трех электролитов $Fe(OH)_2$ ($PP = 1 \cdot 10^{-15}$), CaF_2 ($PP = 4 \cdot 10^{-11}$), PbI_2 ($PP = 8 \cdot 10^{-9}$) максимальна растворимость PbI_2 , а минимальна – $Fe(OH)_2$. В этих примерах $s = \sqrt[3]{PP/4}$. Однако судить о соотношении растворимостей, например, MnS ($PP = 2,5 \cdot 10^{-10}$) и CaF_2 ($PP = 4 \cdot 10^{-11}$) по значениям ПР нельзя, так как $s_{(MnS)} = \sqrt{PP} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ М заметно меньше, чем $s_{(CaF_2)} = \sqrt[3]{PP/4} = 2,2 \cdot 10^{-4}$ М.

Насыщенный раствор сильного малорастворимого электролита может быть получен не только в воде, но и в других растворителях – например, в жидком аммиаке. Мы будем рассматривать только водные растворы, и поэтому далее в реакциях диссоциации индексы, указывающие на состояния кристаллов и ионов, будут опущены.

Таким образом, исходя из произведения растворимости можно определить:

- концентрации ионов, образующих сильный электролит;
- концентрацию его насыщенного раствора;
- изменения этих величин при изменении состава раствора;
- возможность выпадения или растворения осадка.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Необходимые для решения задач значения произведений растворимости приведены в Приложении 6 или могут быть взяты из справочников. Надо иметь в виду, что в разных источниках значения ПР могут значительно различаться.

Пример 1. После выпаривания воды из 15,0 г раствора ортофосфата серебра Ag_3PO_4 получено 0,0001 г безводной соли. Определите ПР (Ag_3PO_4).

Решение. На первых порах лучше начинать с уравнения диссоциации соли:



Теперь можно записать выражение для произведения растворимости:

$$\text{ПР}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}]$$

Для вычисления ПР нужны молярные концентрации ионов. Найдем молярность исходного раствора. Вам понятно, что для малорастворимых веществ плотность их растворов спокойно может быть принята равной $1 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$? Молярная масса Ag_3PO_4 равна $419 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ и молярность раствора $C(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = (1 \cdot 10^{-4}) \cdot 1000 / (15,0 \cdot 419) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Отсюда $[\text{Ag}^+] = 3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-5} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $[\text{PO}_4^{3-}] = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Теперь находим произведение растворимости:

$$\text{ПР}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}] = (4,8 \cdot 10^{-5})^3 \cdot (1,6 \cdot 10^{-5}) = 1,8 \cdot 10^{-18}$$

Ответ. $\text{ПР}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 1,8 \cdot 10^{-18}$.

Пример 2. Произведение растворимости хлорида свинца при 25°C равно $1,6 \cdot 10^{-5}$. Определите концентрацию насыщенного раствора PbCl_2 при этой температуре.

Решение. Запишем уравнение диссоциации и выражение произведения растворимости хлорида свинца:



Обозначим искомую молярность насыщенного раствора PbCl_2 через x . Тогда $[\text{Pb}^{2+}] = x$ и $[\text{Cl}^-] = 2x$. Далее: $\text{ПР}(\text{PbCl}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = x(2x)^2$. Получаем уравнение: $4x^3 = 1,6 \cdot 10^{-5}$. Находим $x = 1,6 \cdot 10^{-2}$.

Ответ. $C(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}$.

Пример 3. Произведение растворимости хлорида свинца при 25 °С равно $1,6 \cdot 10^{-5}$. Определите, как изменится растворимость PbCl_2 в 1 М растворе HCl по сравнению с чистой водой. Диссоциацию HCl считать полной.

Решение. Как найти растворимость PbCl_2 в чистой воде, показано в предыдущем примере. В растворе HCl нарушается стехиометрия концентраций ионов Pb^{2+} и Cl^- – концентрация хлорид-ионов определяется теперь не растворимостью PbCl_2 , а концентрацией соляной кислоты. Обозначим, как и раньше, искомую молярность PbCl_2 через x . Тогда концентрации ионов, перешедших в раствор в результате растворения PbCl_2 , будут равны $C(\text{Pb}^{2+}) = x$ и $C(\text{Cl}^-) = 2x$. Учитывая концентрацию хлорид-ионов в растворе HCl , получаем уравнение:

$$\text{ПР}(\text{PbCl}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 \quad 1,6 \cdot 10^{-5} = x(1,0 + 2x)^2$$

Можно решить это кубическое уравнение, но, как следует из решения примера 2, в чистой воде растворимость PbCl_2 всего $1,6 \cdot 10^{-2}$, а в растворе HCl она еще меньше, потому концентрацией хлорид-ионов, перешедших в раствор в результате растворения PbCl_2 ($< 3,2 \cdot 10^{-2}$), можно спокойно пренебречь по сравнению с их концентрацией в растворе HCl (1,0). Тогда $1,6 \cdot 10^{-5} = x(1,0)^2$. Откуда $x = 1,6 \cdot 10^{-5}$. Таким образом, растворимость PbCl_2 в 1 М растворе HCl по сравнению с чистой водой уменьшается в $1,6 \cdot 10^{-2} / 1,6 \cdot 10^{-5} = 10^3$ раз.

Решите эту задачу для случая $C(\text{HCl}) = 0,1$ М и убедитесь, что и при такой концентрации HCl величиной $2x$ можно спокойно пренебречь по сравнению с 0,1.

Ответ. В 1 М растворе HCl растворимость PbCl_2 уменьшается в тысячу раз.

Пример 4. Слиты вместе 0,5 л 0,01 М раствора CaCl_2 и 0,5 л 0,02 М раствора NaF . Выпадет ли при этом осадок CaF_2 ?

Решение. Выпадение осадка будет происходить в том случае, если значение произведения концентраций ионов Ca^{2+} и F^- , находящихся в растворе, будет больше, чем $\text{ПР}(\text{CaF}_2)$. Найдем это значение. Прежде всего обратите внимание на то, что *при сливании растворов все концентрации изменились*. Так как объемы сливаемых растворов равны, концентрации солей уменьшились в два раза. В общем растворе концентрация $C(\text{CaCl}_2) = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $C(\text{NaF}) = 1 \cdot 10^{-2}$ М. Концентрации ионов Ca^{2+} и F^- в общем растворе до начала осаждения равны концентрациям солей: $C(\text{Ca}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-3}$, $C(\text{F}^-) = 1 \cdot 10^{-2}$. Найдем произведение концентраций ионов Ca^{2+} и F^- вида ПР : $C(\text{Ca}^{2+}) \cdot (C(\text{F}^-))^2 = 5 \cdot 10^{-3} \cdot (1 \cdot 10^{-2})^2 = 5 \cdot 10^{-7}$. В Приложении 6 находим $\text{ПР}(\text{CaF}_2) = 4 \cdot 10^{-11}$. Произведение кон-

центраций ионов в растворе на 4 порядка больше, чем $PR(CaF_2)$, и осадок фторида кальция будет из него выпадать.

О т в е т . Да, осадок выпадет.

Пример 5. Раствор содержит нитраты кадмия и железа(II) в равных концентрациях. Гидроксид какого элемента будет первым выпадать в осадок при добавлении щелочи? Каким должно быть соотношение концентраций нитратов, чтобы при добавлении щелочи оба гидроксида начали выпадать в осадок одновременно?

Р е ш е н и е . На первый вопрос ответить легко. Вы уже поняли, что чем меньше PR , тем меньше концентрация электролита. Значит, первым будет выпадать осадок того гидроксида, PR которого меньше. Смотрим в таблице: $PR(Cd(OH)_2) = 2 \cdot 10^{-14}$, $PR(Fe(OH)_2) = 1 \cdot 10^{-15}$. PR гидроксида железа на порядок меньше, чем гидроксида кадмия, следовательно, при равных концентрациях нитратов, т. е. при равных концентрациях ионов металлов, $Fe(OH)_2$ будет выпадать первым.

Чтобы оба гидроксида начали выпадать в осадок одновременно, надо, чтобы концентрация вводимой щелочи удовлетворяла бы одновременно обоим значениям PR . Равновесная концентрация ионов OH^- над осадком $Cd(OH)_2$:

$$[OH^-] = \sqrt{PR(Cd(OH)_2) / [Cd^{2+}]}$$

Над осадком $Fe(OH)_2$:

$$[OH^-] = \sqrt{PR(Fe(OH)_2) / [Fe^{2+}]}$$

Эти концентрации равны, если $\sqrt{PR(Cd(OH)_2) / [Cd^{2+}]} = \sqrt{PR(Fe(OH)_2) / [Fe^{2+}]}$. Или $[Fe^{2+}] / [Cd^{2+}] = PR(Fe(OH)_2) / PR(Cd(OH)_2)$. Осадки гидроксидов будут выпадать одновременно, если отношение концентраций ионов металлов равно отношению их PR : $[Fe^{2+}] / [Cd^{2+}] = 1 \cdot 10^{-15} / 2 \cdot 10^{-14} = 0,05$. Осадки гидроксидов будут выпадать одновременно, если концентрация ионов железа в 20 раз меньше, чем ионов кадмия.

О т в е т . $Fe(OH)_2$; $C(Fe(NO_3)_2) / C(Cd(NO_3)_2) = 0,05$.

РЕЗЮМЕ

Произведение растворимости – весьма информативная величина, очень удобная при обсуждении свойств растворов сильных электролитов, но для активного использования ее необходимо:

– уверенно пользоваться всеми способами выражения концентраций;

- хорошо понимать, как соотносится аналитическая концентрация соли с концентрациями ее ионов;
- легко ориентироваться в направлениях смещения равновесий;
- помнить и понимать свойства константы равновесия.

Если у Вас нет полной уверенности в понимании этих проблем, вернитесь еще раз к главам 12 и 13, внимательно посмотрите примеры решений задач и решите одну-две задачи.

Учтите, что без ясного понимания проблем химического равновесия Вам очень трудно разбираться в свойствах растворов электролитов, поскольку все растворы представляют собой сложные равновесные системы.

ВОПРОСЫ

1. В чем различие сильных и слабых электролитов?
2. Какие вещества относятся к категории сильных электролитов?
3. Напишите в общем виде равновесие, константа равновесия которого называется «произведение растворимости» (ПР).
4. Можно ли утверждать, что ПР есть характеристика малорастворимых солей? Можно ли использовать ПР при рассмотрении свойств кислот и оснований?
5. В каких случаях произведение растворимости может быть выражено через концентрацию ионов, а в каких необходимо пользоваться их активностями?
6. Напишите выражения для произведений растворимости следующих веществ: AgCl ; AgN_3 ; BaSO_4 ; Ca(OH)_2 ; Ag_2S ; Bi_2S_3 ; Выразите ПР каждого вещества через молярность его насыщенного раствора.
7. Выразите ПР ортофосфата кальция через: а) молярность его насыщенного раствора, б) нормальность раствора, в) массовую долю растворенной соли, г) растворимость соли s в г/100 г воды. Подумайте, как Вы будете переходить от объема раствора к его массе.
8. Произведение растворимости одной соли $1,8 \cdot 10^{-10}$, другой – $1,4 \cdot 10^{-12}$. Можно ли по этим данным утверждать, что растворимость первой соли больше, чем второй?
9. Изменится ли растворимость AgCl , если к его насыщенному раствору с донной фазой добавить: а) хлорид натрия, б) нитрат натрия, в) нитрат серебра, г) соляную кислоту?

ЗАДАЧИ

14-1. Концентрация иодида серебра в его насыщенном растворе при 25 °С равна $1 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot л $^{-1}$. Вычислите ПР (AgI) при этой температуре.

14-2. Вычислите ПР (CaSO_4) при 20 °С, если при этой температуре в 100 мл раствора содержится $6,5 \cdot 10^{-4}$ г соли.

14-3. Каково произведение растворимости оксалата бария BaC_2O_4 при 291 К, если в 1 мл его раствора, насыщенного при этой температуре, содержится $2,4 \cdot 10^{17}$ ионов Ba^{2+} ?

14-4. Чему равно ПР (PbI_2) при 298 К, если в литре насыщенного раствора иодида свинца при этой температуре содержится 0,3175 г иодид-ионов?

14-5. Вычислите молярность и нормальность насыщенного раствора сульфата свинца.

14-6. Произведения растворимости хлорида, хромата и ортофосфата серебра при 20 °C соответственно равны $1,8 \cdot 10^{-10}$; $4,0 \cdot 10^{-12}$; $1,3 \cdot 10^{-20}$. Вычислите, для какой из солей молярная концентрация ионов серебра в насыщенном растворе наибольшая.

14-7. Во сколько раз различаются концентрации ионов металлов в растворах над осадками хромата бария и хромата серебра?

14-8. Сколько граммов хлорида натрия можно добавить к 1 л 0,001 М раствора AgNO_3 до появления осадка?

14-9. Сколько граммов NaCl надо добавить к 1 л 0,1 н. раствора AgNO_3 , чтобы понизить концентрацию ионов Ag^+ до 10^{-7} моль \cdot л $^{-1}$?

14-10. Найдите массу осадка CaCO_3 , выпавшего после сливания равных объемов 0,001 н. растворов $\text{Ca(NO}_3)_2$ и Na_2CO_3 при 298 К?

14-11. Какой сульфат начнет осаждаться первым при добавлении Na_2SO_4 к раствору, в 2 л которого содержится 0,0001 моль BaCl_2 и 2 эквивалента $\text{Ca(NO}_3)_2$?

14-12. В растворе содержатся хлориды кальция, стронция и бария в равных молярных долях. Какой из ионов металлов первым начнет переходить в осадок при добавлении к раствору серной кислоты?

14-13. Раствор содержит BaCl_2 , $\text{Ca(NO}_3)_2$, $\text{Pb(NO}_3)_2$. Чему равна концентрация каждой из этих солей, если при внесении в 1 л этого раствора 1 мл 0,2 н. раствора серной кислоты началось выпадение в осадок всех трех сульфатов одновременно?

14-14. Как соотносятся концентрации ионов металлов в растворе над смесью осадков CaSO_4 и BaSO_4 ? Может ли сосуществовать такая смесь с раствором, содержащим избыток хлорида кальция? избыток хлорида бария?

14-15. Одной из немногих малорастворимых солей калия является его гексафторсиликат. Полученный осадок K_2SiF_6 (2,00 г) отфильтровали и промыли 25,0 мл воды. Какая масса соли осталась на фильтре? $\text{PP}(\text{K}_2\text{SiF}_6) = 8 \cdot 10^{-5}$.

14-16. В аналитических процедурах для полноты осаждения осадка всегда добавляют избыток осадителя. Найдите массы осадков хлорида свинца, полученные при 25 °C осаждением из 50 мл 0,10 М раствора $\text{Pb(NO}_3)_2$ в результате добавления к нему: а) 50 мл 0,20 М раствора соляной кислоты; б) 50 мл ее 2,00 М раствора.

14-17. При анализе сульфата бария в аналитической химии используется, в частности, следующий способ переведения его в раствор. Навеску BaSO_4 заливают крепким раствором соды (Na_2CO_3) и длительно перемешивают. Затем осадок отфильтровывают и, если нужно, процедуру повторяют. Таким путем BaSO_4 переводят в BaCO_3 , который затем растворяют в соляной кислоте. Рассчитайте массу BaSO_4 , которую можно за один раз перевести в карбонат, взболав сульфат бария в 1 л 2 М раствора соды.

14-18. В природе встречаются минералы CaCO_3 и PbS . Найдите, какими объемами воды переносятся 1 г CaCO_3 и 1 г PbS .

14-19. Растворимость некоторых сульфидов так мала, что в применении к их растворам понятие концентрации оказывается абсурдным. Например, произведения растворимости сульфидов меди(II), ртути(II) и платины(II) соответственно равны $6 \cdot 10^{-36}$, $2 \cdot 10^{-52}$, $8 \cdot 10^{-73}$. Оцените, в каком примерно объеме воды содержится один ион соответствующего металла в насыщенном растворе каждого сульфида.

Глава 15. РЕАКЦИИ МЕЖДУ ИОНАМИ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Электролитическая диссоциация
2. Сильный электролит
3. Слабый электролит
4. Ионный кристалл
5. Насыщенный раствор
6. Ненасыщенный раствор
7. Произведение растворимости.
8. Молекулярное уравнение реакции
9. Ионно-молекулярное уравнение реакции
10. Ионное уравнение реакции

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Любой, особенно водный, раствор представляет собой сложную равновесную систему, в которой равновесия между ионами, молекулами и кристаллами компонентов раствора определяются соответствующими константами равновесий – константами диссоциации слабых электролитов K_a или K_b и произведениями растворимости сильных электролитов ПР. При постоянной температуре все константы остаются постоянными, а концентрации ионов и молекул в растворе удовлетворяют значениям констант. При изменении концентрации хотя бы одного из участников этой сложной равновесной системы в большей или меньшей степени меняются концентрации всех остальных участников раствора. В результате *в растворе идут такие химические реакции, которые обеспечивают постоянство всех констант равновесий.*

Схемы и уравнения химических реакций, протекающих в растворах, можно записывать как с использованием формул *веществ*, из которых приготовлен раствор, так и с использованием формул *частиц*, существующих в растворе.

Например, при добавлении соляной кислоты к раствору соды из системы выделяется углекислый газ CO_2 . Уравнение реакции, протекающей во вновь образовавшемся (после добавления HCl) растворе, можно записать так:



Такую форму записи совершенно условно принято называть *уравнением в молекулярной форме* или просто *молекулярным уравнением реакции*.

В то же время хорошо известно, что исходные растворы образованы сильными электролитами и молекул Na_2CO_3 и HCl в них реально нет, а существуют ионы Na^+ и CO_3^{2-} , H^+ и Cl^- . Во вновь образовавшемся растворе концентрации ионов CO_3^{2-} и H^+ становятся намного больше, чем те, которые отвечают константе равновесия диссоциации H_2CO_3 . В результате равновесие смещается в сторону образования молекул неустойчивой угольной кислоты, которая при увеличении концентрации разлагается с выделением CO_2 :

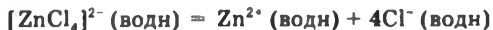
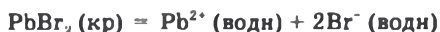


Такую форму записи совершенно условно принято называть *уравнением в ионно-молекулярной форме* или просто *ионно-молекулярным уравнением реакции*.

Уравнение в молекулярной форме показывает, *из каких веществ* приготовлены реагирующие растворы и *какие вещества* получаются в результате реакции: взяты растворы Na_2CO_3 (а не K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и др.) и соляной (а не серной, азотной и др.) кислоты, а получен раствор поваренной (а не какой-нибудь другой) соли.

Уравнение в ионно-молекулярной форме показывает, *какие реальные частицы* участвуют в химическом превращении: *взаимодействуют ионы* CO_3^{2-} (и безразлично, из какого растворимого карбоната они получены) и ионы H^+ (и безразлично, из какой кислоты они происходят) с образованием молекул углекислого газа и воды.

Уравнение реакции в ионной форме, или просто *ионное уравнение*, строго говоря, применимо к достаточно узкому кругу реакций с участием кристаллических солей и комплексных частиц. Например:



Однако достаточно часто ионным уравнением для краткости называют уравнение реакции в ионно-молекулярной форме.

Какую форму записи использовать в конкретном случае – определяется исключительно обсуждаемой проблемой: если речь идет о синтезе вещества, удобнее пользоваться уравнением в молекулярной форме, если же обсуждаются проблемы равновесий и

взаимодействий частиц в растворе, то удобнее пользоваться ионным уравнением.

Направление процесса, протекающего в растворе между ионами, определяется, как правило, тремя причинами: образованием осадка малорастворимого электролита, образованием молекул слабого электролита или комплексобразованием.

Растворимость вещества можно узнать из таблиц растворимости, но полезно запомнить, что *хорошо растворимы соли натрия, калия, аммония с любыми анионами и соли азотной кислоты с любыми катионами.*

К слабым электролитам, существующим в растворах в виде диссоциирующих на ионы молекул, относятся, в основном, кислоты и основания. Силу кислоты легко определить по числу атомов негидроксидного кислорода или узнать из справочников, но полезно запомнить, что из наиболее употребительных кислот сильными являются азотная, соляная (а также HBr и HI) и серная (в разбавленных растворах). Все хорошо растворимые основания – сильные электролиты. Одним из немногих слабых растворимых оснований принято считать гидроксид аммония NH_4OH . Реально такая молекула не существует, а щелочные свойства раствора аммиака определяются равновесием:



Однако во многих случаях *удобно* использовать представление о гидроксиде аммония NH_4OH как участнике равновесий в растворах.

Чрезвычайно важно то, что сама *вода относится к числу слабых электролитов*, и часто именно образование воды определяет направление реакции.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Необходимые для решения задач значения K_a , K_b и ПР приведены в Приложениях 5 и 6.

Пример 1. Какая реакция произойдет при смешении растворов хлорида натрия и нитрата серебра? Напишите уравнение реакции в ионной и молекулярной формах.

Решение. Оба растворенных вещества являются солями и относятся к сильным электролитам. После смешения растворов в системе образуется смесь ионов Ag^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- . Комбинируя их попарно, можно получить либо исходные (AgNO_3 и NaCl), либо новые (AgCl и NaNO_3) вещества. Все соли натрия – сильные хорошо растворимые электролиты, значит, ионы Na^+ и NO_3^- сохраняются в растворе. Из таблицы растворимости или из таблицы ПР (Приложение 6) находим, что хлорид серебра AgCl практиче-

ски нерастворим. Значит, после смешения растворов должно произойти образование осадка малорастворимого хлорида серебра, а ионы Na^+ и NO_3^- в реакции не участвуют:



Это уравнение реакции в ионной форме. Поскольку исходные растворенные вещества указаны, может быть написано уравнение реакции в молекулярной форме:



Обратите внимание на то, что стрелкой указывают выделение новой фазы *из раствора*.

Ответ. $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} (\text{кр})$. $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{AgCl} \downarrow$.

Пример 2. Какая реакция произойдет при действии соляной кислоты на сульфид цинка? Напишите уравнение реакции в ионной и молекулярной формах.

Решение. Соляная кислота сильная, а сероводородная — очень слабая. Большинство сульфидов в воде нерастворимо. По таблицам находим, что ZnS нерастворим. В растворе HCl концентрация ионов водорода во много раз больше, чем та, которая отвечает константе равновесия диссоциации H_2S . Поэтому при действии соляной кислоты на кристаллы ZnS избыточные ионы водорода реагируют с сульфидными ионами, сдвигая (по принципу Ле Шателье, помните?) вправо равновесия



Сероводород улетучивается из раствора. Следовательно, в реакции участвуют как ионы, так и молекулы и в ионно-молекулярной форме суммарное уравнение реакции следует записать так:



При переходе к молекулярной форме записи уравнения надо учесть, что в растворе присутствуют ионы хлора, которые в реакции не участвуют:



Ответ. $\text{ZnS} (\text{кр}) + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \uparrow$. $\text{ZnS} (\text{кр}) + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \uparrow$.

РЕЗЮМЕ

Умение легко и правильно переходить от одной формы записи уравнения реакции к другой очень важно при обсуждении свойств растворов. Молекулярная и ионная формы записи уравнения реакции существенно дополняют друг друга, поскольку

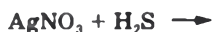
первая показывает, из чего приготовлен раствор и что в нем получится, а вторая – какие частицы взаимодействуют и каковы причины, определяющие это взаимодействие. Умение уверенно пользоваться обеими формами записи уравнения реакции будет крайне важно далее при обсуждении процессов гидролиза.

ВОПРОСЫ

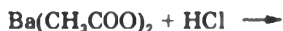
1. Объясните, почему молекулярному уравнению строго соответствует однозначно определенное ионное уравнение, тогда как ионному уравнению обычно соответствует некий набор равновероятных молекулярных уравнений.
2. Приведите примеры ионных уравнений, которые однозначно трансформируются в молекулярные.

ЗАДАЧИ

15-1. Закончите уравнения следующих реакций, протекающих в растворах, записав их в молекулярной и ионной форме:



15-2. Закончите уравнения следующих реакций, протекающих в растворах, записав их в молекулярной и ионной форме:



15-3. Составьте молекулярные и ионные уравнения следующих реакций, протекающих в растворах между: а) сульфидом натрия и ацетатом меди; б) ацетатом меди и серной кислотой; в) серной кислотой и гидроксидом цинка; г) гидроксидом цинка и едким натром; д) едким натром и гидросульфидом натрия.

15-4. Составьте молекулярные и ионные уравнения следующих реакций, протекающих в растворах между: а) сульфидом железа и соляной кислотой; б) соляной кислотой и карбонатом кальция; в) карбонатом кальция и азотной кислотой; г) азотной кислотой и гидроксидом калия; д) гидроксидом калия и хлоридом аммония.

15-5. Составьте молекулярные уравнения следующих реакций, протекающих в растворах, по их ионным уравнениям:



15-6. Смешаны попарно растворы Na_3PO_4 , CuSO_4 , ZnCl_2 и K_2S (всего 6 комбинаций). Укажите, в каких случаях произойдут химические реакции, и составьте для них ионные и молекулярные уравнения.

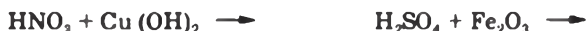
15-7. Смешивают попарно растворы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Na_2S , CuSO_4 и KBr (всего 6 комбинаций). В каких случаях произойдут химические реакции? Составьте для них молекулярные и ионные уравнения.

15-8. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, происходящих в растворах между: а) сероводородом и сульфатом никеля; б) гидрокарбонатом калия и едким кали; в) гидроксидом железа(III) и азотной кислотой.

15-9. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций растворения сульфида цинка ZnS и гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в соляной кислоте.

15-10. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, происходящих при смешивании раствора гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с раствором, содержащим хлорид железа FeCl_3 и сульфат магния MgSO_4 .

15-11. Составьте ионные уравнения реакций:



Образование какого вещества определяет направление реакций?

15-12. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, отражающих смещение равновесия в растворах в сторону образования слабых электролитов: HF ; H_2S ; H_2SO_3 ; NH_4OH ; H_2O .

Глава 16. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ (pH)

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Слабый электролит
2. Самоионизация воды
3. Константа диссоциации воды
4. Ионное произведение воды
5. Водородный показатель pH
6. Гидроксидный показатель pOH

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Жидкая вода, если говорить о реальных частицах, представляет собой достаточно сложную систему: водородные связи приводят к появлению в ней полимерных молекул $(\text{H}_2\text{O})_n$, самоионизация воды – к появлению ионов H^+ и OH^- :



Ион водорода H^+ представляет собой элементарную частицу – протон, силовое поле и размеры которого несопоставимы с силовыми полями и размерами всех других ионов. Именно поэтому равновесная концентрация протонов (кстати, так же как и электронов) в растворах настолько мала, что свободный протон не считается равноправным участником равновесий в растворах. Реально и протон, и электрон в растворе всегда связаны с какими-нибудь более крупными частицами: атомами, молекулами или радикалами. Так, протон образует в воде и водных растворах ионы H_3O^+ , H_5O_2^+ , H_7O_3^+ и т. д., из которых наибольшую концентрацию имеет ион H_3O^+ . Поэтому правильнее уравнение самоионизации воды записать в следующем виде:



Хотя обмен протоном между молекулами воды



идет очень быстро и время жизни каждого иона H_3O^+ составляет всего 10^{-13} с, их *равновесная концентрация* достаточно велика и сохраняется неизменной при постоянных условиях. Точно так же постоянны концентрации и других частиц. Обычно, если спе-

циально не оговорено, суммарную равновесную концентрацию ионов вида $(\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O})^+$ в воде и водных растворах обозначают просто как $[\text{H}^+]$. Тогда константа самоионизации (чаще говорят «диссоциации») воды запишется в виде

$$K_{\text{дисс}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]$$

При 22°C $K_{\text{дисс}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$. Очевидно, что, хотя вода и является чистой конденсированной фазой, в этом случае ее концентрация не может не входить в выражение константы равновесия. Однако, как видно из значения $K_{\text{дисс}}$, в чистой воде концентрация каждого из ионов на много порядков меньше, чем концентрация молекул. Именно это обстоятельство позволяет считать молярную концентрацию воды в воде величиной постоянной при данной температуре. При 22°C с учетом плотности воды $[\text{H}_2\text{O}] = 55,4$ моль \cdot л $^{-1}$. Тогда $K_{\text{дисс}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/55,4 = 1,8 \cdot 10^{-16}$. Откуда при 22°C

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 55,4 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 0,999 \cdot 10^{-14} \approx 1 \cdot 10^{-14} = K_w$$

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов, постоянное при заданной температуре, называется «ионное произведение воды» и обозначается K_w .

(Уже не раз упоминалось о том, что константы в растворах должны вычисляться с использованием активностей ионов, однако и здесь и далее мы все-таки будем пользоваться концентрациями, во-первых, потому, что это упрощает понимание качественной картины смещения всех равновесий в растворах, а, во-вторых, потому, что ошибки не так уж велики.)

Диссоциация воды на ионы – процесс эндотермический, и при повышении температуры от 22 до 100°C K_w увеличивается от $1 \cdot 10^{-14}$ до $74 \cdot 10^{-14}$.

Несмотря на это, при обычных условиях (20 – 25°C) и приближенных расчетах, K_w считают постоянным и равным $1 \cdot 10^{-14}$.

При самоионизации чистой воды ионы H^+ и OH^- образуются в точно одинаковых количествах и $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7}$. Необходимо подчеркнуть, что получение химически чистой воды с такими концентрациями ионов является чрезвычайно сложной проблемой. Например, следы растворенного CO_2 , взаимодействуя с водой, образуют ионы угольной кислоты H^+ и HCO_3^- , в результате чего $[\text{H}^+] > 1 \cdot 10^{-7}$, а $[\text{OH}^-] < 1 \cdot 10^{-7}$. На поверхности стекла всегда присутствуют ионы OH^- , и если вода налита в стеклянный сосуд, часть этих ионов переходит в раствор, в результате чего $[\text{OH}^-] > 1 \cdot 10^{-7}$, а $[\text{H}^+] < 1 \cdot 10^{-7}$.

Соотношение концентраций ионов H^+ и OH^- определяет одну из важнейших характеристик раствора – его кислотность или

щелочность. В кислом растворе $[H^+] > 1 \cdot 10^{-7}$, а $[OH^-] < 1 \cdot 10^{-7}$, в щелочном $[OH^-] > 1 \cdot 10^{-7}$, а $[H^+] < 1 \cdot 10^{-7}$. Поскольку произведение концентраций постоянно, для характеристики раствора достаточно указать только одну из них. Чаще всего раствор характеризуют концентрацией ионов водорода, для обозначения которой используется специальная характеристика, называемая водородный показатель рН («пэ аш»).

Водородный показатель рН равен десятичному логарифму концентрации ионов водорода, взятому с обратным знаком: $pH = -\lg [H^+]$.

В ряде случаев удобно пользоваться гидроксидным показателем рОН («пэ о аш»). $pOH = -\lg [OH^-]$. Как следует из ионного произведения воды, оба показателя связаны соотношением $pH + pOH = 14$. Для чистой воды при 22 °С $pH = pOH = 7$. В кислом растворе $pH < 7$, в щелочном растворе $pH > 7$. В 1 н. растворе сильной кислоты $pH = 0$ ($pOH = 14$), в 1 н. растворе щелочи $pH = 14$ ($pOH = 0$). Обратите внимание на то, что однонормальные растворы не такие уж концентрированные: 1 н. раствор HCl примерно 3 %-й, а 1 н. раствор NaOH – 4 %-й.

Следует отметить, что такой прием – замена самого значения некоторой величины X на отрицательный десятичный логарифм этого значения рX, что и означает буква «р» перед обозначением величины X, – достаточно распространен. Это приводит к существенной экономии слов как при письме, так и в устной речи. Сравните: «Концентрация ионов водорода в растворе равна $1 \cdot 10^{-5}$ » и «рН раствора равен 5». Или «Константа диссоциации хлорноватистой кислоты равна $5 \cdot 10^{-8}$ » и « pK_a HClO равно 7,3».

И последнее. Напомним еще раз, что при вычислении всех констант равновесия, в том числе и K_w , используются не сами концентрации, а численно равные им безразмерные доли от стандартной концентрации (или безразмерная активность, которую принимают равной концентрации). Так что в выражении $pH = -\lg [H^+]$ под знаком логарифма стоит безразмерное число, полученное в результате деления концентрации ионов водорода на стандартную концентрацию:

$$[H^+] = C(H^+) \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} / 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Нужные для решения задач константы диссоциации слабых электролитов приведены в Приложении 5 или могут быть взяты из справочников.

Пример 1. Найдите рН 0,001 н. растворов азотной кислоты и едкого кали.

Решение. Оба электролита относятся к сильным, растворы разбавленные, и диссоциацию можно считать полной. Тогда концентрация ионов H^+ в растворе HNO_3 равна 10^{-3} моль \cdot л $^{-1}$. Находим значение водородного показателя: $pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-3} = -(-3) = 3$.

В 0,001 н. растворе КОН концентрация ионов OH^- равна 10^{-3} моль \cdot л $^{-1}$. Далее можно идти двумя путями: 1) Находим концентрацию ионов H^+ в растворе КОН: $[H^+] = K_w/[OH^-] = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11}$. Отсюда $pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-11} = -(-11) = 11$.

2) Для раствора КОН находим значение гидроксидного показателя: $pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 10^{-3} = -(-3) = 3$. Далее: $pH + pOH = 14$. Отсюда $pH = 14 - 3 = 11$.

Ответ. pH раствора HNO_3 равен 3; pH раствора КОН равен 11.

Пример 2. Рассчитайте молярность и нормальность раствора HCl, pH которого 5,0. Найдите массовую долю HCl в этом растворе.

Решение. Раствор HCl – кислота одноосновная, для нее молярность и нормальность равны между собой. По условию $-\lg [H^+] = 5,0$. Тогда $\lg [H^+] = -5,0$ и $[H^+] = 10^{-5}$. Обратите внимание: *значение pH передает истинную концентрацию ионов водорода в растворе*. Раствор HCl – кислота сильная, ее диссоциацию в таком растворе можно считать полной, и тогда $[H^+] = C_{(HCl)} = 10^{-5}$ М или 10^{-5} н. Вам понятно, что для такого разбавленного раствора плотность можно спокойно принять равной 1,0? В 1 кг раствора содержится 10^{-5} моль HCl, а в 100 г – 10^{-6} моль, что составляет $3,65 \cdot 10^{-5}$ г. Следовательно, массовая доля HCl в этом растворе $3,65 \cdot 10^{-3} \%$.

Ответ. 10^{-5} М; 10^{-5} н.; $3,65 \cdot 10^{-3} \%$.

Пример 3. Вычислите pH сантимольярного раствора уксусной кислоты, в котором степень ее диссоциации составляет 4,2 %.

Решение. Важно понимать, что pH определяется истинной концентрацией ионов водорода, а не аналитической концентрацией кислоты. Находим истинную равновесную концентрацию ионов водорода: $[H^+] = \alpha C = 0,01 \cdot 0,042 = 4,2 \cdot 10^{-4}$. Отсюда $pH = -\lg [H^+] = -\lg (4,2 \cdot 10^{-4}) = 3,4$.

Ответ. pH = 3,4.

Пример 4. Вычислите концентрацию сероводорода в растворе, pH которого 4,6.

Решение. Находим истинную равновесную концентрацию ионов водорода: $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4,6}$. Отсюда $[H^+] = 2,4 \cdot 10^{-5}$ М. Важно понять, что *первая и вторая константы кислотной диссоциации слабых электролитов отличаются на 5–7 порядков, поэтому $[H^+]$ определяется практически только первой*

ступенью диссоциации H_2S , т. е. величиной K_a^1 . В Приложении 5 находим значение $K_a^1 = 6 \cdot 10^{-8}$. Константа, а значит, и степень диссоциации достаточно малы. Записываем выражение K_a^1 , учитывая, что концентрации $[\text{H}^+]$ и $[\text{HS}^-]$ при диссоциации H_2S равны друг другу, а $[\text{H}_2\text{S}]$ при такой константе диссоциации может быть принята равной искомой аналитической концентрации $C(\text{H}_2\text{S})$:

$$K_a^1 = [\text{H}^+][\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}] = (2,4 \cdot 10^{-5})^2/C = 6 \cdot 10^{-8}$$

Отсюда находим $C = (2,4 \cdot 10^{-5})^2/K_a^1 = 6 \cdot 10^{-10}/6 \cdot 10^{-8} = 1 \cdot 10^{-2} = 0,01 \text{ М}$.

Обратите внимание на то, что, строго говоря, $[\text{H}_2\text{S}] = C(1 - \alpha)$. Пренебрегать α по сравнению с 1 можно только при $K_a < 10^{-5}$.

Отв. $C(\text{H}_2\text{S}) = 0,01 \text{ М}$.

РЕЗЮМЕ

При обсуждении свойств растворов электролитов важно понимать, что в любом водном растворе всегда присутствуют водородные и гидроксидные ионы. Водородный показатель pH – очень полезная и удобная характеристика раствора, указывающая на соотношение реальных концентраций этих ионов. К нему надо привыкнуть и научиться за числами pH «видеть» кислотность или щелочность раствора. Конечно, для этого необходимо свободно пользоваться понятием «десятичный логарифм» не только как клавишей калькулятора. Водородный показатель pH будет абсолютно необходим далее при обсуждении процессов гидролиза, поэтому займитесь освоением этой характеристики растворов.

ВОПРОСЫ

1. Какие факторы влияют на степень диссоциации воды?
2. Объясните, в чем принципиальная разница близких по форме выражений pH и K_w .
3. Чему равен pH раствора, имеющего $\text{pOH} = 1$?
4. Чему равен pOH раствора, имеющего $\text{pH} = 10$?
5. Может ли pH быть отрицательным?
6. Может ли pH быть больше 14?
7. Взят 1 н. раствор азотной кислоты, pH которого равен 0. Раствор разбавили в 10 раз и определили pH. Полученный раствор вновь разбавили в 10 раз и вновь определили pH. К чему будет стремиться значение pH по мере увеличения числа разбавлений?
8. При разбавлении раствора точно в 10 раз его pH изменился точно на единицу. Что можно сказать на основании этого факта о концентрации раствора и природе растворенного электролита?
9. Расположите в ряд по возрастанию pH растворы от а до ж, имеющие следующие характеристики: а – $\text{pH} = 1$; б – $\text{pOH} = 1$; в – $[\text{H}^+] = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; г – $[\text{OH}^-] = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; д – $C(\text{HCl}) = 0,01 \text{ М}$; е – $C(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ н.}$; ж – $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$.

10. Расположите в ряд по убыванию концентрации ионов водорода растворы от а до ж, имеющие следующие характеристики: а – $\text{pH} = 10$; б – $\text{pOH} = 10$; в – $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; г – $[\text{OH}^-] = 0,7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; д – $C(\text{HCl}) = 0,007 \text{ М}$; е – $C(\text{NaOH}) = 0,005 \text{ н.}$; ж – $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$.

ЗАДАЧИ

16-1. Рассчитайте, сколько штук ионов водорода содержится в 1 мл 0,1 н. кислоты, в 1 мл химически чистой воды, в 1 мл 0,01 н. щелочи.

16-2. Рассчитайте pH растворов серной кислоты со следующими концентрациями: 0,005 М; 0,0001 н.; 0,01 % (для простоты примите молекулярную массу H_2SO_4 равной 100).

16-3. Рассчитайте pH 0,0001 н.; 0,01 М; 0,4 %-го растворов гидроксида натрия.

16-4. Раствор азотной кислоты имеет $\text{pH} = 3$. Найдите его молярность.

16-5. Раствор серной кислоты имеет $\text{pH} = 3,7$. Найдите его молярность и нормальность.

16-6. Если у Вас сейчас не болит живот и разыгрался аппетит, то pH Вашего желудочного сока около 0,9. Определите концентрацию (моль $\cdot \text{л}^{-1}$) соляной кислоты в нем.

16-7. После купания в чистой и красивой реке pH поверхности Вашей кожи равен 5,5. А чему равен ее pOH?

16-8. Раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ имеет $\text{pH} = 12$. Найдите его молярность и нормальность.

16-9. Произведение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ равно $5 \cdot 10^{-12}$. Рассчитайте pH насыщенного раствора гидроксида магния.

16-10. Произведение растворимости $\text{Pb}(\text{OH})_2$ равно $1 \cdot 10^{-15}$. Рассчитайте pOH раствора над осадком гидроксида свинца в воде.

16-11. Найдите pOH 0,0005 М раствора гидроксида бария. Как изменится pOH этого раствора при разбавлении его в 100 раз, а затем еще в 1000 раз?

16-12. Раствор борной кислоты H_3BO_3 с концентрацией $2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ имеет $\text{pH} = 6$. Найдите значение K_a^1 борной кислоты.

16-13. К 0,1 М раствору уксусной кислоты добавили HCl, доведя pH до 2. Рассчитайте концентрацию ацетатных ионов и молекул уксусной кислоты в растворе.

16-14. Раствор синильной кислоты HCN имеет $\text{pH} = 6$. Какова молярность этого раствора?

16-15. Раствор хлорноватистой кислоты HClO имеет $\text{pH} = 4,5$. Какова нормальность этого раствора?

16-16. Определите pH раствора уксусной кислоты, в котором степень ее диссоциации составляет 2 %.

16-17. Как изменится pH 0,01 М раствора уксусной кислоты после добавления к 100 мл этого раствора 0,83 г ацетата натрия?

16-18. Определите pH раствора, полученного при смешении 15 мл 0,1 н. раствора NaOH и 5 мл 0,05 н. раствора HCl.

16-19. Определите pH раствора, полученного при смешении 10 мл 0,02 н. раствора H_2SO_4 и 2 мл 0,001 М раствора KOH.

16-20. Кто-то, неизвестно зачем, смешал 123 мл 0,1 М раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 321 мл 1,0 М раствора оксалата калия и измерил pH полученного раствора, а Вы определите, что показал ему pH-метр.

Глава 17. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ И ГИДРОЛИЗ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Сильный и слабый электролит
2. Самоионизация воды
3. Ионное произведение воды
4. Водородный показатель pH
5. Кислота и основание
6. Реакция нейтрализации
7. Реакция гидролиза
8. Степень гидролиза
9. Константа гидролиза

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Наличие жесткой связи между концентрациями ионов H^+ и OH^- , которая определяется ионным произведением воды, приводит к тому, что в водных растворах экспериментально можно контролировать концентрацию только одного из ионов – или H^+ , или OH^- . Например, можно приготовить кислый раствор, добавив к воде кислоту. В кислом растворе равновесная концентрация ионов водорода $[H^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot л $^{-1}$ и, по желанию экспериментатора, может меняться в широких пределах, но тогда $[OH^-]$ жестко определена ионным произведением воды: $[OH^-] = K_w/[H^+]$. В щелочном растворе, наоборот, произвольно задается концентрация ионов OH^- , но тогда $[H^+] = K_w/[OH^-]$.

Вода – очень слабый электролит, и в этом качестве она участвует в сложной системе равновесий, объединяющей нейтрализацию кислот и оснований, с одной стороны, и гидролиз солей – с другой.

Если смешать кислый и щелочной растворы *двух сильных электролитов*, например растворы HNO_3 и $NaOH$, то в смешанном растворе произведение концентраций ионов H^+ и OH^- многократно превысит значение K_w , а значит, избыточные ионы должны связываться в недиссоциированные молекулы воды. *Вода в этой системе оказывается единственным слабым электролитом.* Процесс будет идти до тех пор, пока вновь не установится

равновесие между ионами H^+ и OH^- . В растворах сильных электролитов соотношение концентраций ионов H^+ и OH^- определяется *единственным* равновесием:



Поэтому раствор, полученный при смешении точно эквимольных растворов HNO_3 и NaOH , после окончания реакции оказывается практически нейтральным. Ионы Na^+ и NO_3^- остаются в растворе и могут быть выделены в виде кристаллов NaNO_3 .

Реакция между раствором кислоты и основания с образованием воды и соли называется реакцией нейтрализации.

Отметим, что обычно реакцией нейтрализации называют реакцию между кислотой и основанием не только в растворе, но и в любых других условиях.

Гораздо сложнее ситуация, когда в реакции нейтрализации помимо воды участвуют и *другие слабые электролиты*.

Например, в растворе очень слабой цианистоводородной кислоты HCN ионы H^+ будут участвовать не в одном, а в двух равновесиях:



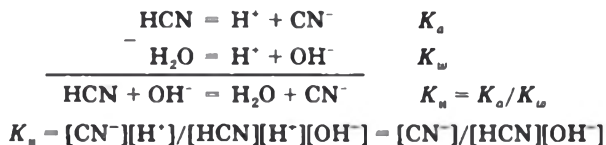
Важно понимать, что *в растворе не может быть двух разных концентраций одних и тех же частиц*. Именно поэтому в суммарном равновесии одна и та же равновесная концентрация $[\text{H}^+]$ должна удовлетворять и ионному произведению воды, и константе диссоциации слабой кислоты, а концентрации всех остальных частиц будут под нее «подстраиваться». Хотя HCN очень слабая кислота, но $K_a(\text{HCN}) = 7,9 \cdot 10^{-10}$ в 5 миллионов раз больше, чем $K_w = 1,6 \cdot 10^{-16}$, и равновесная концентрация $[\text{H}^+]$ будет определяться значением $K_a(\text{HCN})$.

Так, в 0,1 М растворе степень диссоциации HCN мала: $\alpha = \sqrt{K/C} = 9 \cdot 10^{-5} \approx 10^{-4}$, но раствор заметно кислый: $[\text{H}^+] = \alpha C = 10^{-5}$ М и $\text{pH} = 5$. Можно найти и равновесные концентрации остальных частиц: $[\text{OH}^-] = 10^{-14}/10^{-5} = 10^{-9}$ М; $[\text{CN}^-] = [\text{H}^+] = \alpha C = 10^{-5}$ М; $[\text{HCN}] = C - \alpha C = 0,1 - 0,00001 \approx 0,1$ М. Обратите внимание: в 0,1 М синильной кислоте *равновесная концентрация ионов водорода в 10^4 раз меньше, чем молекул HCN* .

Если к такому раствору добавить раствор сильного основания, то произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-иона превысит значение K_w , равновесие (1) сместится влево, но тогда уменьшение концентрации ионов водорода заставит равновесие (2) сместиться вправо. В результате при добавлении щелочи

будет уменьшаться не только равновесная концентрация ионов водорода, но и равновесная концентрация *молекул кислоты*.

Фактически суммарное равновесие нейтрализации слабой кислоты сильным основанием представляет собой разность равновесий (2) и (1):



Как видно, в выражение константы нейтрализации K_n слабой кислоты не входит концентрация $[\text{H}^+]$, но входит концентрация недиссоциированных молекул кислоты. В данном случае $K_n = 7,9 \cdot 10^{-10}/10^{-14} = 7,9 \cdot 10^4$ или, округленно, 10^5 . При таком значении K_n равновесие нейтрализации хотя и сильно сдвинуто вправо, но все-таки не до конца.

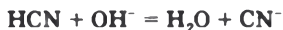
Допустим, слиты равные объемы точно 0,2 М растворов, и аналитические концентрации реагентов теперь 0,1 М. Обозначим равновесную концентрацию оставшихся в растворе молекул HCN через x . Тогда $[\text{OH}^-]$ тоже равна x . Отсюда

$$K_n = [\text{CN}^-]/[\text{HCN}][\text{OH}^-] = (0,1 - x)/x^2 = 10^5$$

Очевидно, что значение x невелико и, в первом приближении, им можно пренебречь по сравнению с 0,1. Из уравнения $0,1/x^2 = 10^5$ находим, что $x = 10^{-3}$. Оказывается, *в конечном равновесном растворе заметная часть (1 %) кислоты осталась в молекулярной форме*. Более того, этот *раствор далек от нейтрального*: при концентрации $[\text{OH}^-] = 10^{-3}$ М $\text{pH} = 11$, т. е. раствор заметно щелочной.

Тогда возникает вопрос: каким должно быть соотношение концентраций растворов HCN и KOH, чтобы при их смешивании получить *нейтральный* раствор?

В таком растворе равновесная концентрация $[\text{H}^+]$, удовлетворяющая одновременно и ионному произведению воды и константе диссоциации слабой кислоты HCN, должна быть равна 10^{-7} моль \cdot л $^{-1}$, и из определения K_w концентрация ионов OH^- в равновесии



тоже равна 10^{-7} моль \cdot л $^{-1}$. Подставив это значение в выражение константы нейтрализации, получаем: $K_n = [\text{CN}^-]/[\text{HCN}] \cdot 10^{-7}$. Откуда отношение равновесных концентраций $[\text{CN}^-]/[\text{HCN}] = 10^5 \cdot 10^{-7} = 10^{-2}$. Обратите внимание: как показано выше, после смешения равных объемов 0,2 М растворов HCN и KOH равно-

весное отношение $[\text{CN}^-]/[\text{HCN}] \approx 100$, а $\text{pH} = 11$. В нейтральном же растворе ($\text{pH} = 7$) равновесное отношение $[\text{CN}^-]/[\text{HCN}] \approx 0,01$. Поскольку константа диссоциации кислоты очень мала ($K_a = 7,9 \cdot 10^{-10}$), концентрацией ионов CN^- в исходном растворе кислоты можно пренебречь и считать, что они образуются только по реакции



Таким образом, для получения нейтрального раствора с отношением $[\text{CN}^-]/[\text{HCN}] \approx 0,01$ надо к 0,2 М раствору HCN добавить равный объем 0,002 М щелочи. После окончания реакции в таком растворе $[\text{CN}^-] = 0,001 \text{ М}$; $[\text{HCN}] = 0,099 \text{ М}$; $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ М}$.

Итак, при взаимодействии слабой кислоты и сильного основания возникает равновесие, в котором непременно участвуют молекулы слабой кислоты. Для полной нейтрализации слабой кислоты необходим избыток щелочи, тогда как в нейтральном растворе основная масса слабой кислоты остается в форме молекул.

Все сказанное выше относится к тому случаю, когда равновесный раствор, содержащий молекулы воды, ионы H^+ и OH^- , молекулы кислоты и соответствующие ей анионы, возникает в результате взаимодействия кислоты и основания. Однако равновесное состояние системы



как и любое равновесное состояние любой другой системы, может быть достигнуто как за счет процесса, протекающего слева направо, так и за счет процесса, протекающего справа налево. Это означает, что, попадая в воду при растворении соли KCN, ионы CN^- должны реагировать с водой, образуя молекулы HCN и ионы OH^- :

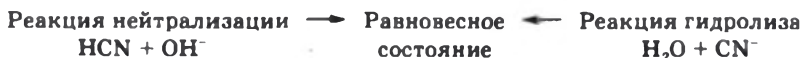


На практике оба процесса – взаимодействие кислоты с основанием и взаимодействие соли с водой – имеют очень большое значение, и поэтому получили разные названия.

Реакция, обратная реакции нейтрализации, называется реакцией гидролиза.

Строго говоря, гидролиз совершенно не обязательно должен происходить в растворе. Слово «гидролиз» в буквальном переводе означает «разложение водой» независимо от условий. Например, за исключением некоторых фторидов, все галогениды ЭГал, при $x > 2$, полностью гидролизуются до оксидов уже тем водяным паром, который при обычных условиях содержится в воздухе. Однако в разделе «Растворы электролитов» гидролизом

мы будем называть только реакции ионов солей с водой в растворе:



При нейтрализации кислоты «движущей силой» реакции является уменьшение концентрации ионов водорода, так, чтобы $[\text{H}^+]$ удовлетворяла одновременно и K_a , и K_w . В результате в растворе появляются анионы CN^- .

При гидролизе аниона «движущей силой» реакции является увеличение концентрации ионов гидроксида, а значит, и уменьшение концентрации ионов водорода, так, чтобы $[\text{H}^+]$ удовлетворяла одновременно и K_w , и K_a . В результате в растворе появляются молекулы HCN .

Количественными характеристиками гидролиза служат степень гидролиза h и константа гидролиза K_h .

Степень гидролиза h равна отношению числа ионов соли, подвергшихся гидролизу, к общему числу соответствующих ионов в растворе.

Или, что то же самое, но гораздо проще для использования:

Степень гидролиза h равна отношению числа молей ионов соли, подвергшихся гидролизу, к общему числу молей растворенной соли:

$$h = n(\text{HCN})/n(\text{KCN})$$

Очевидно, что в растворе *аналитическая* концентрация соли определяет аналитическую концентрацию ионов CN^- , которая складывается из *равновесных* концентраций ионов и молекул кислоты: $C(\text{KCN}) = C(\text{CN}^-) = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}]$. Тогда

$$h = n(\text{HCN})/n(\text{KCN}) = [\text{HCN}]/([\text{CN}^-] + [\text{HCN}]) = [\text{HCN}]/C(\text{KCN})$$

Константа гидролиза K_h обратна константе нейтрализации:

$$K_h = K_w/K_a = [\text{H}^+][\text{OH}^-][\text{HCN}]/[\text{H}^+][\text{CN}^-] = [\text{HCN}][\text{OH}^-]/[\text{CN}^-]$$

Константа гидролиза связана со степенью гидролиза точно так же, как степень диссоциации связана с константой диссоциации.

Для случая гидролиза однозарядного аниона



при аналитической концентрации соли C и степени гидролиза h $[\text{HCN}] = [\text{OH}^-] = hC$; $[\text{CN}^-] = (1 - h)C$. Тогда $K_h = [\text{HCN}][\text{OH}^-]/[\text{CN}^-] = (hC)^2/(1 - h)C$. Пренебрегая h по сравнению с единицей, получаем: $K_h = h^2C$. Откуда $h = \sqrt{K_h/C}$.

Рассмотрев возникновение равновесия нейтрализация – гидролиз на конкретном примере нейтрализации цианистоводородной кислоты и гидролиза цианидного иона, перейдем к общему случаю.

Равновесие нейтрализация – гидролиз всегда возникает, когда в растворе находится слабый электролит или соответствующий ему ион.

Равновесие нейтрализация – гидролиз возникает независимо от того, что является слабым электролитом – кислота, основание или и то и другое.

Несмотря на то, что нейтрализация – гидролиз – это единое равновесие, в зависимости от направления подхода к равновесному состоянию принято рассматривать по отдельности равновесие нейтрализации и равновесие гидролиза, что особенно важно для электролитов, диссоциирующих ступенчато.

Количественной характеристикой равновесия нейтрализация – гидролиз могут служить как константа нейтрализации $K_n = K_3/K_w$, так и константа гидролиза $K_h = K_w/K_3$, где K_3 – константа диссоциации слабого электролита. Отметим, что на практике константа гидролиза используется гораздо чаще, чем константа нейтрализации.

Поскольку K_w является неотъемлемой и постоянной при данной температуре характеристикой воды, характер смещения равновесия нейтрализация – гидролиз определяется исключительно величиной K_3 : чем меньше K_3 , тем больше K_h и тем больше равновесная концентрация слабого электролита, тем больше степень гидролиза соответствующей соли.

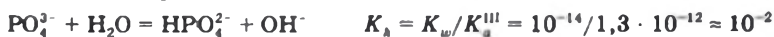
Степень гидролиза $h = \sqrt{K_h/C}$ всегда увеличивается при уменьшении концентрации раствора.

В случае многоосновных кислот или многокислотных оснований общее очень сложное равновесие нейтрализация – гидролиз может быть разделено на несколько ступеней. Это тем более справедливо, чем больше различаются последовательные константы диссоциации слабого электролита. При разнице констант ступенчатой диссоциации на 5–7 порядков практически каждую ступень общего равновесия можно рассматривать отдельно от других. Это чрезвычайно важно потому, что *в случае многоосновных кислот или многокислотных оснований исходный слабый электролит и получающийся после полной его нейтрализации ион участвуют в разных частных ступенях общего равновесия нейтрализация – гидролиз.*

Например, при нейтрализации ортофосфорной кислоты начальная стадия процесса сводится к сильному смещению вправо только *первой стадии равновесия нейтрализации*:



тогда как при гидролизе иона PO_4^{3-} начальная стадия процесса сводится к сильному смещению вправо только *первой стадии равновесия гидролиза*:



В этой ситуации K_m и K_h отнюдь не являются обратными величинами, поскольку $K_a^I = 7,5 \cdot 10^{-3}$, тогда как $K_a^{III} = 1,3 \cdot 10^{-12}$.

Обратите внимание: добавляя щелочь, равновесие нейтрализации ортофосфорной кислоты можно сдвигать вправо, переходя последовательно от ионов $H_2PO_4^-$ к ионам HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} , тогда как равновесие гидролиза PO_4^{3-} ограничивается только первой стадией практически при любых концентрациях соли. Добавляя воду, т. е. разбавляя раствор, далеко не всегда равновесие гидролиза можно довести до конца. Если продукты гидролиза 2–3-зарядных ионов *остаются в растворе*, то, при обычных условиях, осуществляется только первая стадия гидролиза, и для полного сдвига равновесия гидролиза необходимо «убирать» образующиеся ионы OH^- или H^+ .

Во многих случаях нет необходимости вычислять точное значение концентраций ионов H^+ и OH^- в растворе, достаточно определить, какой из них преобладает, т. е. определить «реакцию среды» или «реакцию раствора»: является он кислым или щелочным. Если равновесие нейтрализация – гидролиз устанавливается как нейтрализация, то все просто: «реакция среды» определяется избытком того или иного реагента. Если же равновесие устанавливается как гидролиз, то ситуация сложнее. В этом случае важно уметь качественно оценивать силу кислот и оснований и понимать, что гидролизу подвергаются ионы, соответствующие слабым электролитам:

Анионы слабых кислот гидролизуются с образованием гидроксидных ионов, т. е. дают щелочную среду, а катионы слабых оснований, наоборот, гидролизуются с образованием водородных ионов, т. е. дают кислую среду.

Исходя из этого, во многих случаях можно уверенно предсказать, какой будет «реакция раствора» той или иной соли.

Растворы солей, образованных сильными кислотами и сильными основаниями, имеют реакцию близкую к нейтральной, так как соответствующие катионы и анионы не гидролизуются.

Растворы солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями, имеют кислую реакцию вследствие гидролиза катионов.

Растворы солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями, имеют щелочную реакцию вследствие гидролиза анионов.

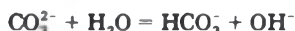
Соли, образованные слабыми кислотами и слабыми основаниями, как правило, гидролизуются практически до конца, т. е. полностью разлагаются водой с образованием слабой кислоты и слабого основания. Качественно предсказать реакцию оставшегося раствора нельзя.

Действительно, при гидролизе катиона создается кислая среда, а при гидролизе аниона – щелочная. Поскольку ионное произведение воды не может быть превышено, ионы H^+ и OH^- связываются в воду, в результате гидролиз катиона усиливает гидролиз аниона и наоборот. Такая ситуация возникает не только при растворении соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, но и при сливании растворов двух солей, одна из которых гидролизирована по катиону, а другая – по аниону.

Например, в растворе $Fe(NO_3)_3$ сильно гидролизован катион Fe^{3+} , которому соответствует слабое основание $Fe(OH)_3$, и среда раствора – кислая:



В растворе Na_2CO_3 сильно гидролизован анион CO_3^{2-} , которому соответствует слабая кислота H_2CO_3 , и среда раствора – щелочная:



При сливании этих растворов ионы H^+ и OH^- взаимодействуют между собой, образуя воду, тем самым смещая оба равновесия гидролиза вправо. В результате оба иона гидролизуются до конца:



Следует иметь в виду, что многие слабые электролиты, образующиеся при гидролизе солей, покидают раствор. Например, многие слабые основания (и основные соли) малорастворимы и выпадают в осадок. Многие слабые кислоты – летучи и выделяются из раствора. В соответствии с принципом Ле Шателье и то и другое ведет к усилению гидролиза. В нашем примере угольная кислота распадается на воду и CO_2 , который выделяется из раствора, а $Fe(OH)_3$ выпадает в осадок.

Большое влияние на равновесие гидролиза оказывает температура. В водных растворах вода является самым слабым электролитом, ΔH диссоциации воды велико по сравнению с другими электролитами и поэтому K_w увеличивается с ростом температуры в большей степени, чем K_3 – константы диссоциации других электролитов. Это означает, что $K_h = K_w/K_3$ практически всегда увеличивается с повышением температуры и в результате *при повышении температуры степень гидролиза увеличивается*.

При прочих равных условиях – концентрации, температуре и т. д. – *гидролиз протекает тем глубже, чем больше заряд иона и чем меньше его радиус*. Это значит, что однозарядные ионы гидролизуются меньше, чем многозарядные, а одноатомные ионы гидролизуются в большей мере, чем многоатомные с таким

же зарядом. Именно поэтому в водных растворах не существует одноатомных ионов с зарядом больше трех, а трехзарядные – гидролизваны очень сильно.

Таким образом, кислотно-щелочная реакция раствора – его *pH* определяется не только добавлением к раствору кислоты или щелочи, но и характером гидролиза растворенных солей.

При определенном соотношении концентраций молекул и ионов слабых электролитов в равновесном растворе возникают так называемые буферные свойства – способность сохранять значение *pH* при добавлении к раствору кислоты или щелочи.

Рассмотрим поведение раствора, образованного слабой кислотой НА и ее солью МА. В таком растворе диссоциация молекул кислоты подавлена из-за присутствия ионов A^- , образовавшихся в результате диссоциации соли, а гидролиз анионов подавлен из-за присутствия исходной слабой кислоты. В результате равновесная концентрация молекул [НА] практически равна аналитической концентрации кислоты $C(НА)$, а равновесная концентрация анионов $[A^-]$ практически равна аналитической концентрации соли $C(МА)$. В этом случае константа диссоциации кислоты примет вид

$$K_a = [H^+]C(МА)/C(НА)$$

Если кислота и ее соль хорошо растворимы, то в растворе могут быть легко созданы большие и равные друг другу концентрации $C(НА)$ и $C(МА)$. Тогда $K_a = [H^+]$.

Пусть в 1 л раствора содержится по 1 моль уксусной кислоты и ацетата натрия. В таком буферном растворе $[H^+] = K_a C(НА)/C(МА) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ и $pH = 4,745$. Очевидно, что при разбавлении раствора равенство $C(НА) = C(МА)$ будет сохраняться, а значит, в отличие от растворов чистой кислоты или чистой соли, при разбавлении буферного раствора его *pH* не меняется. Изменение концентраций при этом может составлять 1–2 порядка. *pH* буферного раствора сохраняется не только в процессе разбавления, но даже и после добавления к нему кислоты или щелочи.

Казалось бы, что после добавления к 1 л буферного раствора 0,01 моль сильной кислоты, например HNO_3 , *pH* раствора должен заметно уменьшиться, однако при избытке ацетатных ионов вводимые ионы водорода связываются в недиссоциированные молекулы кислоты:



В результате равновесная концентрация анионов уменьшается на 0,01, а равновесная концентрация молекул возрастает на 0,01. Однако, поскольку обе исходные концентрации велики, их отношение меняется очень мало. Действительно, $[НА]/[A^-] = (1 + 0,01)/(1 - 0,01) = 1,02$. Отсюда после добавления HNO_3 $[H^+] =$

$= 1,02 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}$ и $pH = 4,736$. Таким образом, изменение pH составляет всего 0,009, тогда как добавление 0,01 моль HNO_3 к 1 л чистой воды приводит к изменению pH на 5 единиц – от 7 до 2.

Точно так же при добавлении к этому раствору 0,01 моль KOH pH *возрастет* всего на 0,009. Конечно, подобного рода расчеты весьма приближенны, но они правильно отражают суть явления.

Количество эквивалентов сильного электролита, которое нужно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его pH на 1, называется *емкостью буферного раствора*.

Буферными свойствами обладают многие смеси сильного и слабого электролитов, имеющих общий ион, – слабой кислоты и ее соли, слабого основания и его соли, двух кислых солей слабых кислот и т. д.

Концентрации электролитов, образующих буферную систему, не обязательно должны быть равны, но они должны быть достаточно велики для того, чтобы их небольшие изменения не сказывались заметно на *отношении концентраций*.

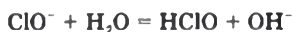
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Необходимые для расчетов константы диссоциации слабых электролитов приведены в Приложении 5.

Пример 1. Найдите pH 0,01 М раствора гипохлорита натрия $NaClO$.

Решение. Гипохлорит натрия $NaClO$ – соль, образованная сильным основанием $NaOH$ и слабой кислотой $HClO$, и ее раствор, вследствие гидролиза иона ClO^- , должен иметь щелочную реакцию, т. е. $pH > 7$. Чтобы определить значение pH , нужно найти степень гидролиза, а для этого необходима константа гидролиза K_h . Таким образом, последовательность решения: 1) записать уравнение гидролиза, 2) найти K_h , 3) найти h , 4) определить $[OH^-]$, 5) вычислить pH .

1) Запишем уравнение гидролиза в ионной форме:



2) Находим константу гидролиза, взяв K_a из Приложения 5:

$$K_h = K_w/K_a = 1 \cdot 10^{-14}/5 \cdot 10^{-8} = 2 \cdot 10^{-7}$$

3) Находим степень гидролиза иона ClO^- в данном растворе.

Поскольку K_h мала, $h = \sqrt{K_h/C(NaClO)} = \sqrt{2 \cdot 10^{-7}/10^{-2}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-5}} = 4,5 \cdot 10^{-3}$.

4) Теперь можно найти концентрацию ионов OH^- . Из уравнения гидролиза видно, что $[HClO] = [OH^-]$. Обратите внимание: *в уравнении, отражающем одну определенную стадию гидролиза, концентрации обоих продуктов гидролиза всегда равны между собой.*

По определению, $h = [\text{HClO}]/C_{(\text{NaClO})}$ или $h = [\text{OH}^-]/C_{(\text{NaClO})}$. Обозначив $[\text{OH}^-] = x$, получаем уравнение: $x/0,01 = 4,5 \cdot 10^{-3}$. Откуда $[\text{OH}^-] = 4,5 \cdot 10^{-5}$.

5) Определив концентрацию ионов OH^- , находим $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = 4,3$, и pH . $\text{pH} = 14 - 4,3 = 9,7$.

О т в е т. pH 0,01 М раствора гипохлорита натрия равен 9,7.

Пример 2. Как и во сколько раз надо изменить концентрацию 0,1 М раствора ацетата натрия, чтобы степень гидролиза соли удвоилась?

Р е ш е н и е. Степень гидролиза любого растворенного вещества увеличивается при уменьшении концентрации раствора, значит, раствор следует разбавить, добавив воды. Из выражения $h \approx \sqrt{K_h/C}$ видно, что при уменьшении C в x раз h увеличивается в \sqrt{x} раз, следовательно, для того чтобы степень гидролиза удвоилась, раствор нужно разбавить в 4 раза.

Обратите внимание: при решении не использована ни константа гидролиза, ни концентрация соли.

О т в е т. Раствор нужно разбавить в 4 раза.

Пример 3. Вычислите константу гидролиза хлорида аммония в 0,1 М растворе, pH которого равен 5.

Р е ш е н и е. При обсуждении процессов гидролиза солей аммония удобно считать, что продуктом гидролиза иона NH_4^+ является слабое основание гидроксид аммония NH_4OH , хотя на самом деле такого соединения не существует. Запишем уравнение гидролиза в молекулярной и ионной формах:



Константу гидролиза можно найти, зная степень гидролиза в растворе с известной концентрацией. Концентрация раствора дана, найдем h . Для этого воспользуемся тем, что концентрации NH_4OH и H^+ равны, а pH раствора известен.

Тогда $h = [\text{NH}_4\text{OH}]/C_{(\text{NH}_4\text{Cl})} = [\text{H}^+]/C_{(\text{NH}_4\text{Cl})} = 10^{-5}/10^{-1} = 10^{-4}$. Теперь можно найти $K_h \approx h^2 C \approx (10^{-4})^2 \cdot 10^{-1} \approx 10^{-9}$.

О т в е т. $K_h(\text{NH}_4\text{Cl}) \approx 10^{-9}$.

Пример 4. Оцените pH 1,0 М раствора гидросульфита калия KHSO_3 .

Р е ш е н и е. Гидросульфит калия в растворе полностью диссоциирован на ионы K^+ и HSO_3^- . Ионы HSO_3^- участвуют в двух равновесиях:



$$K_a^{\text{II}} = 6 \cdot 10^{-8}$$



$$K_h = K_w/K_a^{\text{I}} = 1 \cdot 10^{-14}/1,6 \cdot 10^{-2} \approx 10^{-12}$$

Поскольку первая константа диссоциации сернистой кислоты $K_a^I(\text{H}_2\text{SO}_3)$ относительно велика, константа гидролиза иона $\text{HSO}_3^- - K_a(\text{HSO}_3^-)$ оказывается очень мала. При разнице K_a^I и K_a на 4 порядка реакция среды практически полностью определяется равновесием диссоциации иона HSO_3^- . Тогда $\alpha \approx \sqrt{K_a^II/C} = \sqrt{6 \cdot 10^{-8}/1,0} = 2,4 \cdot 10^{-4}$. Равновесная концентрация ионов H^+ равна αC , и при $C = 1 \text{ М}$ $[\text{H}^+] = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Откуда $\text{pH} = 3,6$.

О т в е т . $\text{pH} = 3,6$.

Пример 5. Вычислите pH и буферную емкость раствора, полученного после добавления 0,68 г формиата натрия HCOONa к 100 мл 1,0 М муравьиной кислоты.

Решение. Находим число молей, содержащееся в 0,68 г HCOONa . Молярная масса формиата натрия составляет $68 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, следовательно, 0,68 г соответствует 0,01 моль. Таким образом, после смешения в 100 мл раствора содержится 0,01 моль кислоты и 0,01 моль ее соли. В Приложении 5 находим константу диссоциации муравьиной кислоты: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$. $K_a = [\text{H}^+][\text{HCOO}^-]/[\text{HCOOH}]$, и при равенстве $[\text{HCOOH}] = [\text{HCOO}^-]$ равновесная концентрация ионов водорода $[\text{H}^+] = K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$. pH такого раствора равен 3,7.

Буферная емкость равна числу эквивалентов кислоты, которое при добавлении к 1 л раствора понижает его pH на единицу, т. е. концентрация ионов водорода должна возрасти в 10 раз, от $1,8 \cdot 10^{-4}$ до $1,8 \cdot 10^{-3}$. Обозначим число эквивалентов через x . По условию $K_a = 10[\text{H}^+]_{\text{исходи}}(C_{\text{A}} - x)/(C_{\text{HA}} + x)$. Отсюда $K_a = 10K_a(0,1 - x)/(0,1 + x)$ или $0,1(0,1 + x) = (0,1 - x)$. Находим $x = 0,09/1,1 = 0,08 \text{ моль}$. Чтобы изменить pH на единицу, к 1 л раствора надо добавить 0,08 моль эквивалента сильной кислоты или щелочи.

О т в е т . pH раствора 3,7; буферная емкость $0,08 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

РЕЗЮМЕ

Равновесие нейтрализация – гидролиз определяет одно из важнейших свойств раствора – реакцию среды. Только растворы солей щелочных металлов с однозарядными анионами сильных кислот имеют реакцию среды, близкую к нейтральной. Практически любые растворы солей, образованных двух- и многозарядными ионами, имеют реакцию среды, зачастую очень сильно отличную от нейтральной.

Вы должны понимать, что при нейтрализации слабой кислоты или слабого основания точка эквивалентности далека от нейтральной и что смешение точно эквимольных растворов кислоты и основания далеко не всегда приводит к раствору с pH , равным 7.

Умение правильно и быстро качественно судить о реакции среды любого раствора – навык, совершенно необходимый не только химику, но и врачу, повару, парфюмеру.

Буферные свойства растворов используются во многих синтезах, при которых изменение pH в процессе реакции нежелательно. Но гораздо важнее буферные свойства растворов для биологии, поскольку все жизненно важные жидкости живых организмов (и Вашего тоже) – кровь, лимфа, слюна, слезы, клеточный сок – являются буферными системами. Превышение их буферной емкости ведет к “сбою” в работе тех или иных органов.

ВОПРОСЫ

1. Будет ли нейтральным раствор, полученный смешением точно одинаковых объемов растворов уксусной кислоты и едкого натра, имеющих точно одинаковые молярные концентрации?
2. Какой будет реакция среды в растворе, полученном смешением точно одинаковых объемов растворов соляной кислоты и гидроксида калия, имеющих точно одинаковые массовые доли растворенных веществ?
3. В чем различие между гидратацией иона и гидролизом иона?
4. Какие факторы влияют на степень гидролиза?
5. Объясните, почему при ступенчатом гидролизе одного из ионов (или катиона, или аниона) растворенной соли гидролиз в основном ограничивается первой стадией, тогда как при гидролизе обоих ионов (и катиона, и аниона) он доходит практически до конца.
6. Может ли в результате гидролиза какого-либо бромида получиться раствор, имеющий щелочную реакцию среды?
7. Покажите, что для вычисления степени гидролиза соли достаточно знать концентрацию раствора и его pH.
8. Расположите перечисленные катионы в ряд по возрастающей склонности к гидролизу: Mg^{2+} , Sn^{4+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , K^{+} , In^{3+} .

ЗАДАЧИ

17-1. Напишите уравнения реакций нейтрализации, приводящих к образованию в растворах следующих солей: $NaNO_3$, KBr , BaS , Na_2HPO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, $Ca(ClO)_2$.

17-2. Какую среду (нейтральную, кислую, щелочную) создают при растворении в воде следующие вещества:

а) HCl , KBr , NH_4Cl , K_2O , KCN , NO_2 , NH_3 , $Ba(OH)_2$, $Ba(HCO_3)_2$;

б) $Ca(OH)_2$, CaS , K_2CO_3 , NO_2 , N_2O , CO_2 , Na_2SO_3 , $KHSO_4$, $AgNO_3$.

17-3. Какие из перечисленных ниже электролитов заметно гидролизуются в водных растворах:

а) K_2S , KOH , $KHSO_4$, $NaCN$, NH_4NO_3 , $Zn(NO_3)_2$;

б) $AlCl_3$, H_2SO_4 , Na_2HPO_4 , $RbNO_3$, Ca_2CO_3 , $CaCl_2$, MgI_2 ;

в) $Ca(OH)_2$, $SrOHCl$, $BaOHCH_3COO$, $Ca(HCO_3)_2$, H_3PO_4 .

17-4. Выберите из перечисленных ниже реакций реакции гидролиза:





17-5. Напишите в ионной форме уравнения реакций гидролиза следующих солей:

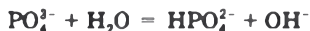


17-6. Составьте в ионной форме уравнения всех стадий гидролиза следующих веществ:



Главную стадию каждой реакции представьте в молекулярной форме.

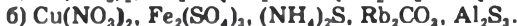
17-7. Составьте в молекулярной форме уравнения реакций, приведенных в ионной форме:



17-8. Запишите выражения констант первой стадии гидролиза следующих солей:



17-9. Выразите константы каждой стадии гидролиза перечисленных солей через константы диссоциации слабых электролитов:



17-10. Используя табличные данные для констант диссоциации, вычислите константы каждой стадии гидролиза перечисленных солей:



17-11. Используя табличные данные для констант диссоциации, вычислите степень гидролиза солей и pH следующих растворов с учетом только первой стадии гидролиза:



17-12. Молярные концентрации растворов NaBr , NaHS , NaHSO_3 , NaF , NaHCO_3 одинаковы. Раствор какой соли характеризуется наибольшим значением pH?

17-13. Выберите из списка солей те, которые гидролизуются практически нацело: NaCl , Na_2SO_4 , KNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Al_2S_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NaHS , NH_4CN , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Напишите в молекулярной и ионной формах уравнения соответствующих реакций.

17-14. Напишите уравнение реакции, объясняющей, почему при нагревании раствора соды из него выделяются пузырьки газа. Как при этом меняется pH раствора?

17-15. Напишите уравнение реакции, объясняющей, почему при сливании растворов, содержащих эквивалентные количества K_2CO_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, выпадает белый осадок и выделяется газ.

17-16. Несмотря на высокую восстановительную активность, металлический магний не реагирует с водой из-за образования на его поверхности защитной пленки плохо растворимого гидроксида. Не реагирует магний и с раствором хлорида натрия, но легко растворяется в растворе хлорида аммония. Чем объяснить это явление? Напишите уравнения реакций.

17-17. Почему марганец, не будучи способен растворяться в воде, из раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ вытесняет водород? Напишите уравнения реакций.

17-18. Для успешного осуществления некоторого технологического процесса, в котором используется 2 н. раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, концентрация гидролизovaných ионов цинка не должна превышать 10^{-4} моль \cdot л $^{-1}$. Определите, какое минимальное число молей HNO_3 надо добавить на каждый литр раствора нитрата цинка, чтобы выполнялось требуемое условие.

17-19. Сколько молей NH_4Cl следует добавить к 1 л 0,1 М раствора аммиака, чтобы концентрация ионов OH^- стала равна константе диссоциации гидроксида аммония?

17-20. Если Вы разобрались с вопросом 7 этой главы, то Вы сможете в уме оценить степень гидролиза солей в следующих растворах:

0,01 М CH_3COONa , pH = 8; 0,2 н. KCN , pH = 10; 0,001 М KNO_2 , pH = 8; 0,01 н. NH_4Cl , pH = 6.

17-21. Сколько граммов CH_3COOH нужно добавить к 500 мл 1 н. раствора ацетата натрия, чтобы раствор стал нейтральным?

17-22. Сколько граммов формиата калия необходимо добавить к 100 мл 0,4 н. раствора HCOOH , чтобы pH раствора стал равным 3?

17-23. К 100 мл 0,0375 М раствора CH_3COOH добавили 0,102 г ацетата калия. Определите pH полученного раствора.

17-24. Рассчитайте pH растворов, полученных смешением:

а) 10 мл 1 М CH_3COOH и 90 мл 0,05 М NaOH ;

б) 150 мл 1 М HCN и 50 мл 0,01 М KOH .

17-25. Как изменится pH буферного раствора, содержащего равные объемы 0,1 н. CH_3COOH и 0,1 н. CH_3COONa , если к 1 л такого раствора прибавить: а) 10 мл 0,01 М HCl ; б) 10 мл 0,01 М KOH ?

17-26. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода, если к 1 л буферного раствора, содержащего по 0,2 М уксусной кислоты и ацетата натрия, прибавить еще 1 моль ацетата натрия?

Глава 18. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

18.1. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ. ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Реакция обмена
2. Окислительно-восстановительная реакция
3. Степень окисления
4. Окислитель
5. Восстановитель

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Перераспределение химических связей, происходящее в процессе превращения одних веществ в другие, сопровождается изменением электронного состояния частиц – атомов, молекул, ионов, участвующих в реакции.

Изменение электронного состояния может явиться результатом практически полной передачи электронов от одних реагирующих частиц другим, тогда образуются или исчезают ионы:



Передача электрона может быть и неполной – меняется лишь полярность связей. Например, в реакции



вместо малополярных связей С—Н появляются сильнополярные связи Н—Cl.

Реакции, сопровождающиеся переносом электронов от одной частицы к другой, называются окислительно-восстановительными.

Для удобства описания окислительно-восстановительных реакций в химии используется понятие степени окисления.

Степень окисления есть положительное или отрицательное число, которое по определенным правилам может быть приписано любому элементу в любом соединении и формально представляет собой гипотетический заряд на атоме этого элемента при допущении, что все гетероатомные химические связи чисто ионные.

Степень окисления определяется по следующим правилам:

1. Степень окисления элемента в простом веществе равна нулю.
2. Степень окисления элемента, находящегося в состоянии одноатомного иона, равна заряду этого иона.

3. В ковалентном соединении электронные пары связи полностью относят к более электроотрицательному элементу и степенью окисления считают образующиеся при этом заряды.

4. Алгебраическая сумма степеней окисления всех элементов в нейтральной молекуле равна нулю, а в сложном ионе – заряду иона.

В дополнение к этим правилам полезно запомнить степени окисления некоторых наиболее важных элементов.

Фтор, как самый электроотрицательный элемент, всегда имеет степень окисления -1 .

Кислород обычно имеет степень окисления -2 , за исключением а) фторидов, в которых его степень окисления положительна, и б) пероксида водорода и его производных, в которых степень окисления кислорода равна -1 .

Водород в соединениях с неметаллами имеет степень окисления $+1$, а в соединениях с активными металлами -1 . В соединениях, устойчивых в водных растворах, водород всегда находится в степени окисления $+1$.

Хлор в соединениях с всеми элементами, кроме фтора и кислорода, находится в степени окисления -1 .

Щелочные металлы во всех соединениях имеют степень окисления $+1$.

Щелочноземельные металлы почти всегда имеют степень окисления $+2$.

Кроме этого важно понимать следующее:

1. Положительная степень окисления элемента не может превышать числа валентных электронов. Для всех s - и p -, а также для большинства d -элементов максимальная положительная степень окисления равна числу валентных электронов.

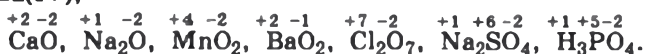
2. Отрицательная степень окисления нехарактерна для s - и d -элементов, а для p -элементов она, как правило, равна $8 - n$, где n – число валентных электронов.

И последнее. По правилам химической номенклатуры, в формулах бинарных соединений на втором месте обычно пишется более электроотрицательный элемент, т. е. в формулах бинарных сое-

динений элемент, стоящий на втором месте, как правило, имеет отрицательную степень окисления.

В названиях химических соединений степень окисления элемента обозначают римской цифрой в скобках. В формулах соединений их обозначают арабскими цифрами, расположенными над символом элемента, причем знак степени окисления пишут перед цифрой. Например:

Сульфат железа(II), бромид меди(I), хлорид титана(III), оксид олова(IV);



При обсуждении значений степеней окисления их также обозначают арабскими цифрами, записывая знак степени окисления перед цифрой.

Если элементы близки по электроотрицательности, например в соединениях $\overset{-4}{\text{Si}}\overset{+1}{\text{H}}_4$, $\overset{+3}{\text{As}}\overset{-1}{\text{I}}_3$, $\overset{+4}{\text{C}}\overset{-2}{\text{S}}_2$, во многих органических соединениях, знак степени окисления того или иного элемента определяется скорее традициями и аналогиями, чем действительной разницей электроотрицательностей (см. Приложение 1). Следует особо подчеркнуть, что в многоатомных частицах ни в коем случае нельзя отождествлять степень окисления с действительным зарядом на атоме.

Исходя из представлений об окислении и восстановлении, химические реакции можно разделить на два класса: 1) обменные и 2) окислительно-восстановительные.

Если в реакции происходит изменение степени окисления хотя бы одного из элементов, то такие реакции относятся к окислительно-восстановительным, в противном случае их относят к обменным взаимодействиям.

В процессе передачи электронов в окислительно-восстановительной реакции участвуют два партнера: два вещества, или две частицы, или два атома внутри одной частицы – окислитель и восстановитель.

Вещество (частица, атом, элемент), отдающее электроны, называется восстановителем; вещество (частица, атом, элемент), принимающее электроны, называется окислителем.

В качестве окислителей могут выступать любые вещества, содержащие элементы, способные понизить степень окисления, присоединив один или несколько электронов:

1. Простые вещества, образованные р-элементами, – активные неметаллы, атомы которых имеют достаточно большую электроотрицательность и способны принимать электроны, переходя в соответствующие простые анионы.

2. Анионы кислородсодержащих кислот, образованных *p*- и *d*-элементами в высоких степенях окисления: NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- и др. Присоединяя электроны, они могут переходить либо в другие кислородсодержащие анионы (например, NO_2^- , SO_3^{2-} , ClO_3^-), либо в катионы (Cr^{3+} , Mn^{2+}), в простые вещества (азот, серу, хлор) или одноатомные анионы (S^{2-} , Cl^-).

3. Многозарядные катионы *p*- и *d*-элементов, например Tl^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , способные перейти в катионы с меньшим зарядом (Tl^+ , Fe^{2+} , Co^{2+}).

В качестве восстановителей могут выступать любые вещества, содержащие элементы, которые могут повысить степень окисления, отдав один или несколько электронов:

1. Простые вещества, образованные *s*-, *p*- и *d*-элементами.

2. Одноатомные анионы, образованные *p*-элементами, например I^- , S^{2-} .

3. Многоатомные анионы, содержащие элементы в не высших степенях окисления, например NO_2^- , SO_3^{2-} .

4. Низкозарядные катионы *p*- и *d*-элементов, способные перейти в катионы с большим зарядом, например Sn^{2+} , Sb^{3+} , Fe^{2+} , Cu^+ .

Рассматривая то или иное химическое соединение как потенциальный окислитель или восстановитель, важно понимать, что *любое сложное вещество потенциально может быть как окислителем, так и восстановителем*. Действительно, по определению в сложном веществе алгебраическая сумма степеней окисления всех элементов равна нулю, а это означает, что в любом сложном веществе присутствуют элементы в положительных степенях окисления, способные присоединять электроны, и элементы в отрицательных степенях окисления, способные отдавать электроны.

Следует подчеркнуть, что в растворах такие потенциальные возможности реализуются далеко не всегда. Например, все анионы, даже такие, как NO_3^- , SO_4^{2-} , MnO_4^- , могут быть восстановителями, так как содержат кислород в степени окисления -2 , который может отдавать электроны, переходя в простое вещество. Однако в растворах превращения с выделением кислорода крайне редки, и принято считать, что кислородсодержащие кислоты и их анионы, в которых кислотообразующие элементы находятся в высших степенях окисления, могут быть только окислителями. Точно так же все бескислородные кислоты – HCl , HI , H_2S – могут выступать либо как восстановители за счет своих анионов, либо как окислители за счет катионов водорода. Однако в растворах удобно рассматривать поведение ионов, и принято считать, что бескислородные кислоты и их анионы, в которых кислотообра-

зующие элементы находятся в своих низших степенях окисления, могут быть только восстановителями.

В различных ситуациях окислитель и восстановитель могут быть обозначены по-разному. Например, характеризуя окислитель и восстановитель в реакции



можно сказать:

1) окислитель – пероксид водорода, восстановитель – сульфид свинца;

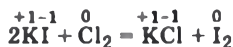
2) окислитель – пероксидная группа, восстановитель – сульфидный анион;

3) окислитель – элемент кислород в степени окисления -1 , восстановитель – элемент сера в степени окисления -2 .

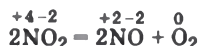
В окислительно-восстановительной реакции *восстановитель окисляется, а окислитель восстанавливается*.

Различают следующие случаи окислительно-восстановительных реакций:

Межмолекулярное окисление – восстановление, когда окислитель и восстановитель участвуют в реакции как разные вещества (или входят в состав разных частиц). Например, при сливании растворов иодида калия и хлора свободный хлор окисляет иодид-ион:



Внутримолекулярное окисление – восстановление, когда окислитель и восстановитель входят в состав одного вещества, одной молекулы. Например, при нагревании диоксида азота азот в степени окисления $+4$ окисляет кислород в степени окисления -2 до свободного, а сам восстанавливается до $\text{N}(+2)$:



Самоокисление – самовосстановление, когда окислителем и восстановителем является один и тот же элемент, находящийся в промежуточной (не самой высокой и не самой низкой) степени окисления. Например, при растворении хлора в воде происходит реакция, в которой один атом хлора выступает в роли окислителя, а другой – в роли восстановителя:



Реакции такого типа чаще называют реакциями *диспропорционирования*.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Определите степени окисления элементов в соединениях: Mg_3Sb_2 , $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$, NaAlH_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Решение. При решении следует исходить из того, что многие элементы имеют постоянные степени окисления.

Магний в своих соединениях всегда находится в степени окисления +2, тогда как сурьма может находиться в степенях окисления от -3 до +5. По определению, сумма степеней окисления магния и сурьмы должна быть равна нулю. Получаем уравнение: $(+2) \cdot 3 + 2x = 0$. Откуда $x = -3$. Степень окисления сурьмы равна -3.

В соединении $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ постоянные степени окисления имеют калий (+1) и кислород (-2). Надо определить степени окисления хрома и серы. Сера входит в состав иона SO_4^{2-} . Составляем уравнение: $(-2) \cdot 4 + x = -2$, откуда $x = +6$. Далее, сумма зарядов анионов равна -4. Тогда сумма зарядов катионов равна +4. Заряд иона калия +1, значит, заряд иона хрома +3. Заряд одноатомного иона равен степени окисления элемента. Тогда степень окисления хрома +3.

В соединении NaAlH_4 уверенно можно говорить только о степени окисления натрия – она равна +1. Если считать, что у водорода она тоже +1, тогда сумма положительных степеней окисления равна +5, а значит, степень окисления алюминия получается равной -5. Для элемента третьей группы это невозможно. Остается положить, что степень окисления водорода равна -1. Тогда сумма отрицательных степеней окисления равна -4, степень окисления натрия +1, и степень окисления алюминия получается равной +3, что характерно для элемента третьей группы.

В этом примере сознательно игнорируется тот факт, что ЭО водорода (2,1) заметно больше, чем натрия (1,0) и алюминия (1,5), и, зная это, можно сразу сказать, что в NaAlH_4 водород находится в отрицательной степени окисления.

В соединении $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, на первый взгляд, постоянны степени окисления калия (+1) и кислорода (-2), и надо найти степень окисления серы. Составляем уравнение: $(+1) \cdot 2 + (-2) \cdot 8 + 2x = 0$. Откуда $x = +8$. Важно понимать, что для элемента шестой группы степень окисления не может быть больше +6. Поскольку степень окисления калия всегда +1, остается предположить, что в этом соединении присутствует пероксидная группировка, в которой степень окисления каждого из двух атомов кислорода -1. В этом случае можно написать $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{OO})$.

Тогда $(+1) \cdot 2 + (-2) \cdot 6 + (-1) \cdot 2 + 2x = 0$, откуда $x = 6$.

Следует отметить, что *только дополнительная информация позволяет доказать наличие в соединении $K_2S_2O_8$ одной пероксидной группировки.*

Ответ. Степени окисления элементов: Mg_3Sb_2 – Mg (+2), Sb (–3); $KCr(SO_4)_2$ – K (+1), Cr (+3), S (+6), O (–2); $NaAlH_4$ – Na (+1), Al (+3), H (–1); $K_2S_2O_8$ – K (+1), S (+6), 6O (–2), 2O (–1).

Пример 2. Выберите из предложенного списка соединения, обладающие в водных растворах 1) только окислительными свойствами, 2) только восстановительными свойствами, 3) способные проявлять как те, так и другие свойства. K_2S , CaI_2 , PbO_2 , H_2SO_4 , HNO_3 , Na_2SO_3 , Cl_2 , NH_3 , HI , NO_2 .

Решение. Вспомните: все сложные вещества могут выступать и как окислители, и как восстановители, но в растворах их свойства принято связывать с состоянием того элемента, который может находиться *в растворе в разных степенях окисления.*

Только окислители: PbO_2 , H_2SO_4 , HNO_3 – в них свинец, сера, азот находятся в своих высших степенях окисления.

Только восстановители: K_2S , CaI_2 , HI , NH_3 – в них сера, иод, азот находятся в своих низших степенях окисления.

Как окислители, так и восстановители: Na_2SO_3 , Cl_2 , NO_2^- – в них сера, хлор, азот находятся в промежуточных степенях окисления.

РЕЗЮМЕ

В химии растворов окислительно-восстановительные реакции играют чрезвычайно важную роль. Составление уравнений этих реакций основано на представлениях об изменении степени окисления элементов, о превращениях окислителя и восстановителя. Вы не сможете двинуться дальше, если не освоите все эти понятия и не научитесь с ними работать.

ВОПРОСЫ

1. Может ли степень окисления какого-либо элемента равняться +2, +5, +10?
2. Может ли степень окисления какого-либо элемента равняться –1, –3, –5, –7?
3. Все элементы образуют вещества, в которых они имеют одинаковую для всех элементов степень окисления. Какие это вещества?
4. Приведите примеры элементов, простые вещества которых ни при каких обстоятельствах не могут быть окислителями.
5. Существует единственный элемент, простое вещество которого ни при каких обстоятельствах не может быть восстановителем. Назовите его.
6. Объясните, почему для галогенов крайне нехарактерны четные, а для халькогенов – нечетные степени окисления.

7. Докажите, что любая кислота независимо от того, каким элементом она образована, в принципе, может быть как окислителем, так и восстановителем.
8. Могут ли в состав одного вещества входить два окислителя или два восстановителя?

ЗАДАЧИ

- 18-1. Определите степени окисления каждого элемента в соединениях:
- $N_2, N_2O, NO_2, N_2O_3, NH_3$;
 - $NaNO_2, Ca(NO_3)_2, Cr(NO_3)_3, BaMnO_4, Ba(MnO_4)_2$;
 - $KClO_3, Na_3PO_4, CrPO_4, Ca(ClO)_2, Mg(ClO_2)_2$;
 - $ZnSiO_3, Ag_2CO_3, SrCrO_4, Cu_3(AsO_4)_2, NH_4Cl$.
- 18-2. Напишите формулы кислородсодержащих кислот брома, в которых бром имеет степени окисления +5, +1, +7, +3.
- 18-3. Приведите примеры химических соединений любых выбранных Вами элементов, в которых степени их окисления составляли бы ряд от -3 до +7.
- 18-4. Приведите примеры веществ, в которых степени окисления одного, выбранного Вами элемента менялись бы от -3 до +5.
- 18-5. Укажите, какие переходы соединений азота соответствуют его окислению, а какие – восстановлению:
- | | | |
|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 1) $N_2 \rightarrow NO$ | 5) $N_2O \rightarrow NO$ | 9) $NH_3 \rightarrow NH_4^+$ |
| 2) $NO_2 \rightarrow NO$ | 6) $NO_2^- \rightarrow NO$ | 10) $NO_3^- \rightarrow NO_2$ |
| 3) $NO_3^- \rightarrow NO$ | 7) $NH_3 \rightarrow HNO_3$ | 11) $HNO_2 \rightarrow HNO_3$ |
| 4) $NH_4^+ \rightarrow NO$ | 8) $HNO_3 \rightarrow NO_2$ | |
- 18-6. Ниже приведены переходы между соединениями произвольных элементов, обозначенных символом R. Укажите переходы: а) в которых элемент R окисляется; б) в которых элемент R восстанавливается; в) в которых элемент R не меняет степени окисления.
- | | | |
|---------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 1) $H_2R \rightarrow R^{2-}$ | 5) $R_2 \rightarrow RO_2$ | 9) $RO_3^{2-} \rightarrow RO_3^-$ |
| 2) $RO_3 \rightarrow RO_3^{2-}$ | 6) $HRO_3 \rightarrow RO_3^{2-}$ | 10) $RO_3^{2-} \rightarrow RO_2$ |
| 3) $R_2 \rightarrow RH_3$ | 7) $R_2 \rightarrow RO_4^{2-}$ | 11) $RO_3^- \rightarrow R^-$ |
| 4) $H_2R \rightarrow RO_2$ | 8) $RO_4^{2-} \rightarrow RO_3^{2-}$ | 12) $R^- \rightarrow NaR$ |
- 18-7. Приведите несколько примеров веществ и реакций с их участием при условии, что вещество обладает: а) только восстановительными свойствами; б) только окислительными свойствами; в) как теми, так и другими в зависимости от партнера.
- 18-8. Какой элемент восстанавливается в процессе Вашего дыхания?

18.2. СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

- Уравнение химической реакции
- Окислительно-восстановительная реакция

3. Электронный баланс
4. Полуреакция восстановления
5. Полуреакция окисления

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

В простейших случаях, особенно если реакция протекает не в растворе, составление уравнения окислительно-восстановительной реакции не составляет особого труда. Например: надо составить уравнение реакции железа с хлором. Схема реакции



Коэффициенты в уравнении достаточно очевидны:



Понятно, что железо является восстановителем, а хлор – окислителем.

В растворах, если вода или ее ионы участвуют в реакции, ситуация становится сложнее. Кроме того, в растворах многие элементы существуют в широком интервале степеней окисления.

Если все участники реакции обозначены, то нужно только подобрать коэффициенты в уравнении. Например, надо закончить уравнение реакции окисления бромид натрия до свободного брома Br_2 в сернокислой среде перманганатом калия, который восстанавливается до ионов Mn^{2+} .

Составим схему реакции:



Подбор коэффициентов основан на очевидном положении: *суммарное число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно суммарному числу электронов, принимаемых окислителем*. Это положение сокращенно называют *электронным балансом*.

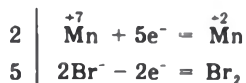
Нахождение электронного баланса можно вести двумя методами: 1) с использованием степеней окисления и 2) с использованием полуреакций восстановления и окисления.

Первый метод

1. Составляем схемы переходов степеней окисления окислителя и восстановителя.



2. Составляем электронный баланс, умножая первое уравнение на 2, второе – на 5. Наименьшее общее кратное равно десяти: восстановитель отдает $10e^-$, окислитель принимает $10e^-$



3. Переносим эти основные коэффициенты в схему реакции



Важно понимать, что коэффициенты, определяющие электронный баланс, в дальнейшем не могут быть изменены.

4. Дополняем продукты реакции теми веществами, которые образованы из ионов, не участвующих в окислении и восстановлении:



и находим для них коэффициенты, исходя из основных коэффициентов перед NaBr и KMnO_4 :



5. Подсчитываем число ионов SO_4^{2-} в правой части:



и находим коэффициент 8 перед H_2SO_4 :



6. Водород, переходя в воду вместе с атомами кислорода из ионов MnO_4^- , не меняет свою степень окисления. Из 16 атомов водорода, входивших в состав серной кислоты, и 8 атомов кислорода, входивших в состав перманганат-иона, получается $8\text{H}_2\text{O}$. Заканчиваем уравнение:



Второй метод

Метод основан на разделении окислительно-восстановительной реакции на две полуреакции. Можно записывать полуреакции как полуреакции восстановления и полуреакции окисления, но при количественном описании окислительно-восстановительных реакций, по рекомендации ИЮПАК, используются только полуреакции восстановления.

Полуреакция восстановления включает окисленную и восстановленную формы только одного элемента в виде частиц, реально существующих в растворе, и электроны, участвующие в процессе восстановления.

Полуреакция восстановления соединений разных элементов в разных средах приведены в таблицах восстановительных потенциа-

лов и могут быть взяты из них, но для того чтобы уверенно пользоваться полуреакциями, нужно уметь составлять их самостоятельно.

Составление полуреакций восстановления (и окисления) удобно проводить в определенной последовательности.

Например, составим полуреакцию восстановления иона MnO_4^- до иона Mn^{2+} в кислой среде.

1. Записываем схему перехода:



2. По определению, в полуреакции *меняется состояние окисления только одного элемента*, в нашем примере – марганца. Кислород не должен менять состояние окисления, поэтому при составлении уравнения следует перевести атомы $\overset{-2}{\text{O}}$ из состава аниона-окислителя в состав воды:



Необходимые для этого атомы водорода в кислой среде берутся в виде ионов H^+ :



3. Уравниваем количества атомов каждого элемента в левой и правой частях. Чтобы связать 4 атома кислорода, нужно 8 ионов водорода:



4. Теперь находим число электронов, участвующих в переходе. Для этого подсчитываем заряды частиц в левой ($-1 + 8 = +7$) и в правой ($+2$) частях схемы. Из уравнения $+7 + x\text{e}^- = +2$ находим $x = 5$, т. е. в процессе восстановления участвуют 5 электронов.

Получаем в окончательном виде уравнение полуреакции восстановления:



Составим аналогичную полуреакцию в щелочной среде. В этом случае вместо иона Mn^{2+} , находящегося в растворе, продуктом восстановления иона MnO_4^- будет твердый гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$, образующий осадок.

1. Записываем схему перехода:



2. Кислород, уходящий из аниона, не должен менять состояние окисления. В щелочной среде при составлении уравнения атомы $\overset{-2}{\text{O}}$ из состава аниона-окислителя следует перевести не в молекулы H_2O , а в ионы OH^- : $\overset{-2}{\text{O}} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^-$. Тогда

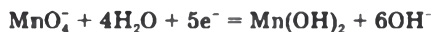


3. Уравниваем количества атомов каждого элемента в левой и правой частях. Чтобы связать 4 атома кислорода, нужно взять 4 молекулы воды и получить 8 ионов OH^- , два из которых уходят в осадок, а остальные остаются в растворе:



4. Находим число электронов, участвующих в переходе. Для этого подсчитываем заряды частиц в левой (-1) и в правой (-6) частях схемы. Находим, что в процессе восстановления участвуют 5 электронов ($-1 + x\text{e}^- = -6$).

Получаем в окончательном виде уравнение полуреакции восстановления:



Таким образом, при составлении полуреакций восстановления вода и ее ионы используются как «среда», в которую уходят или из которой черпаются атомы кислорода, не меняющие состояния окисления в данной полуреакции.

В кислой среде в полуреакции восстановления удаляем $\overset{-2}{\text{O}}$ в воду: $\overset{-2}{\text{O}} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$. Например:



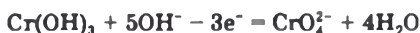
В полуреакции окисления берем $\overset{-2}{\text{O}}$ из воды: $\text{H}_2\text{O} = \overset{-2}{\text{O}} + 2\text{H}^+$. Например:



В щелочной среде в полуреакции восстановления удаляем $\overset{-2}{\text{O}}$ в ионы гидроксида: $\overset{-2}{\text{O}} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^-$. Например:



В полуреакции окисления берем $\overset{-2}{\text{O}}$ из ионов гидроксида: $2\text{OH}^- = \overset{-2}{\text{O}} + \text{H}_2\text{O}$. Например:



С использованием полуреакций восстановления и окисления составление уравнения окислительно-восстановительной реакции становится достаточно простой процедурой.

Вернемся к рассмотренному выше примеру составления уравнения реакции окисления бромида натрия перманганатом калия в сернистой среде с образованием иона Mn^{2+} и свободного брома.

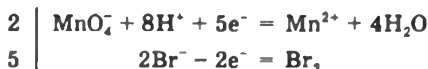
1. Составляем уравнение полуреакции восстановления перманганатного аниона так, как показано выше:



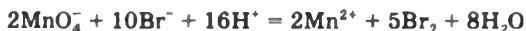
2. Точно так же составляем полуреакцию окисления восстановителя. В данном примере она проста:



3. Составляем электронный баланс, умножая первое уравнение на 2, второе на 5: окислитель принимает $10e^-$, восстановитель отдает $10e^-$:



4. Складываем оба уравнения, используя найденные коэффициенты 2 и 5, и получаем уравнение реакции в ионной форме:



5. Сравниваем суммы зарядов частиц в левой ($-2 - 10 + 16 = +4$) и правой ($+4$) частях уравнения. Они должны быть равны.

6. Переходим к молекулярной форме записи. Для этого надо включить ионы, входящие в исходные вещества, но не участвующие в окислительно-восстановительном процессе – 2K^+ (в 2KMnO_4), 10Na^+ (в 10NaBr), 8SO_4^{2-} (в $8\text{H}_2\text{SO}_4$):

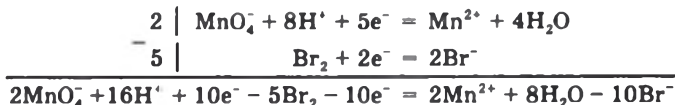


Как видно, оба метода приводят к одному и тому же уравнению. Достоинством метода полуреакций является то, что в нем используются реально существующие частицы, а уравнение, получаемое в ионной форме, включает все частицы, которые непосредственно участвуют в окислительно-восстановительном процессе.

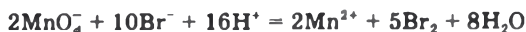
Теперь обратите внимание: для одних и тех же форм полуреакции восстановления и окисления – обратны друг другу. Например, полуреакция окисления иона Mn^{2+} до иона MnO_4^- обратна полуреакции восстановления иона MnO_4^- до иона Mn^{2+} :



Поэтому при составлении уравнения реакции можно брать сумму полуреакций восстановления и окисления, а можно брать разность двух полуреакций восстановления. В нашем примере:



После сокращения подобных членов получаем уравнение реакции в ионной форме:



Умение составлять уравнения окислительно-восстановительной реакции как разности двух полуреакций восстановления

будет Вам совершенно необходимо при нахождении разности восстановительных потенциалов – количественной характеристики окислительно-восстановительной реакции.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 3. Составьте уравнение реакции между сернистой H_2SO_3 и селенистой H_2SeO_3 кислотами.

Решение. Вам понятно, что между двумя кислотами не может быть реакции обменного взаимодействия? Следовательно, речь идет об окислительно-восстановительной реакции. Определяем степени окисления серы и селена. В H_2SO_3 степень окисления серы равна +4: $\text{H} (+1)$, $\text{O} (-2)$; $(+1) \cdot 2 + (-2) \cdot 3 + x = 0$; $x = 4$. Очевидно, что степень окисления селена в H_2SeO_3 тоже равна +4. Для обоих элементов это промежуточная степень окисления, и каждый из них может выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя. Как восстановитель каждый из элементов может перейти только в состояние со степенью окисления +6, как окислитель – либо в простое вещество, в котором степень окисления его равна нулю, либо в состояние со степенью окисления -2, т. е. в H_2S . Без дополнительной информации выбрать единственную правильную реакцию невозможно. Составим уравнения реакций, соответствующие всем возможным вариантам окислительно-восстановительных превращений.

1. Сера – восстановитель, селен – окислитель. Тогда сера (+4) в H_2SO_3 окисляется до серы (+6), т. е. до H_2SO_4 , а селен (+4) в H_2SeO_3 восстанавливается либо до селена (0), т. е. простого вещества, либо до селена (-2), т. е. до H_2Se . Запишем схемы реакций:



Составим полуреакции окисления и восстановления. Схема перехода для серы: $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$. Дополнительный атом кислорода возьмем из воды, и учтем, что сернистая кислота – слабая, а серная кислота – сильная. Тогда схема дополняется:



Теперь следует подсчитать число электронов, отдаваемое восстановителем (хотя, конечно, оно уже определено по переходу степеней окисления и равно 2): суммарный заряд частиц в левой части схемы равен нулю, суммарный заряд ионов в правой части схемы равен +2, следовательно, восстановитель отдает $2e^-$. Получаем уравнение полуреакции окисления серы в сернистой кислоте:



Составим полуреакции восстановления селена.

1а. Восстановление до простого вещества:



Суммарный заряд частиц в левой части схемы +4, суммарный заряд частиц в правой части схемы равен нулю, следовательно, окислитель присоединяет $4e^-$. Окончательно:



1б. Восстановление до селеноводорода:

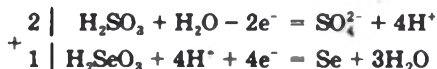


Окончательно:



Составляем уравнения окислительно-восстановительных реакций.

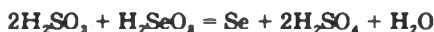
Вариант 1а:



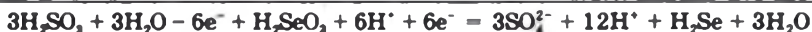
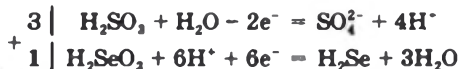
Сокращаем подобные члены и получаем окончательное уравнение:



Или в молекулярной форме:



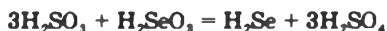
Вариант 1б:



Сокращаем подобные члены и получаем окончательное уравнение:



Или в молекулярной форме:

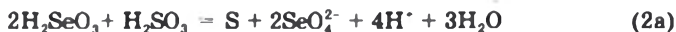


2. Селен – восстановитель, сера – окислитель. Совершенно аналогичные уравнения полуреакций получаются, если положить, что сера является окислителем, а селен – восстановителем:





Из этих полуреакций составляем два уравнения окисления селена в H_2SeO_3 серой в H_2SO_3 :



Обратите внимание: все четыре уравнения окислительно-восстановительных реакций написаны правильно в том смысле, что в каждой из них есть окислитель, который восстанавливается, и есть восстановитель, который окисляется.

Как уже сказано, без дополнительной информации нельзя определить, какая из реакций будет протекать в действительности. Необходимая информация может быть получена в виде восстановительных потенциалов из соответствующих таблиц (как это сделать – рассматривается в главе 19), но можно воспользоваться и периодическим законом, в соответствии с которым при движении по главной подгруппе сверху вниз уменьшается устойчивость соединений, в которых элементы находятся в крайних степенях окисления. В рассматриваемом примере это означает, что селеновая кислота – очень сильный окислитель, а селеноводород – сильный восстановитель. В реагирующих кислотах сера и селен находятся в одинаковых и промежуточных степенях окисления, сера(IV) не может быть ни сильным окислителем, чтобы окислить селен(IV) до селена(VI), ни сильным восстановителем, чтобы восстановить селен(IV) до селеноводорода. Это означает, что наиболее вероятна реакция 1a.



Пример 4. Составьте реакцию окисления иона I^- до иона IO_3^- перманганатом калия в слабощелочной среде, если MnO_4^- восстанавливается до MnO_2 .

Р е ш е н и е . Ион MnO_4^- восстанавливается до MnO_2 с потерей двух атомов кислорода.

Схема полуреакции: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$. Свяжем избыточные атомы кислорода в гидроксидные ионы: $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$. Подсчитаем суммы зарядов левой и правой частей и найдем число электронов. Окончательно:



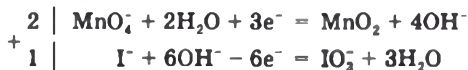
Составим полуреакцию восстановления иона I^- .

Схема полуреакции: $\text{I}^- \rightarrow \text{IO}_3^-$. Необходимые атомы кислорода возьмем из гидроксидных ионов: $\text{I}^- + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$.

Подсчитаем суммы зарядов левой и правой частей и найдем число электронов. Окончательно:



Суммируем полуреакции, учитывая электронный баланс:



Сокращаем подобные члены и окончательно получаем:



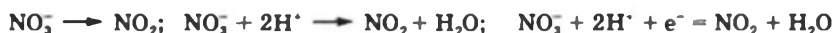
Обратите внимание: в результате реакции щелочность среды увеличивается и pH растет. Точно так же, если реакция идет в кислой среде, кислотность среды уменьшается и pH тоже растет. Именно поэтому при составлении реакций, протекающих в нейтральной среде, используют полуреакции для щелочной среды, так как в результате реакции pH растет.

Отв е т . $2\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + \text{KIO}_3$.

Пример 5. Составьте в молекулярной форме реакцию окисления диiodида железа концентрированной азотной кислотой, которая в этом случае восстанавливается до диоксида азота.

Решение. Здесь важно понять, что в FeI_2 будут окисляться оба элемента: и иод, и железо. Составим уравнения полуреакций.

Полуреакция восстановления азота в ионе NO_3^- :



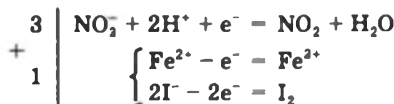
Полуреакция окисления иона иода:



Полуреакция окисления иона Fe^{2+} :



При сложении полуреакций важно понять, что соотношение атомов-восстановителей Fe : I равно 1 : 2 и другим (конечно, это только в данном примере!) быть не может. Тогда:



Получаем уравнение реакции в ионной форме:



Обратите внимание: в окислительно-восстановительной реакции участвуют три иона NO_3^- и шесть ионов водорода, причем и те и другие происходят из азотной кислоты. Тогда спрашивается: сколько же молекул HNO_3 должно участвовать в реакции? Конечно, шесть! Но только три иона NO_3^- и все шесть ионов водорода выступают в роли окислителя, а три иона NO_3^- не участвуют в окислительно-восстановительной реакции.

Теперь переходим к уравнению реакции в молекулярной форме:



Видите: три иона NO_3^- как раз и нужны для образования нитрата железа(III).

РЕЗЮМЕ

Умение составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций в растворах – необходимая основа для понимания химии элементов. Для того чтобы увидеть суть окислительно-восстановительной реакции, удобнее всего (и правильнее всего) пользоваться полуреакциями восстановления и окисления. Вы должны научиться составлять такие полуреакции, следить за тем, чтобы в них правильно изменялась степень окисления только одного выбранного элемента. Вы должны понять, что полуреакции, относящиеся к разным средам, как правило, различаются, понимать, чем вызваны различия, и сразу видеть, для какой среды записана данная полуреакция. Пожалуйста, не обольщайтесь тем, что многие полуреакции есть в таблицах – если Вы не поймете, как составляются полуреакции, таблицы Вам не помогут.

ВОПРОСЫ

9. Можно ли написать правильно уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в растворе, если: а) в левой части уравнения (исходные вещества) участвует только одно вещество; б) в правой части уравнения (продукты реакции) получается только одно вещество.
10. Может ли в одном веществе одновременно присутствовать два (или больше) элемента-восстановителя; два (или больше) элемента-окислителя; элемент-восстановитель и элемент-окислитель?

ЗАДАЧИ

18-9. Составьте уравнения полуреакций восстановления, соответствующие переходам:



в) в нейтральной среде: $\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^-$; $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^{2-}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$; $\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}^-$.

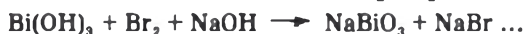
18-10. Составьте уравнения полуреакций окисления, соответствующие переходам:

а) в кислой среде: $\text{NaBr} \rightarrow \text{Br}_2$; $\text{SnCl}_2 \rightarrow \text{Sn}(\text{SO}_4)_2$; $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$; $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^-$; $\text{I}^- \rightarrow \text{IO}_3^-$

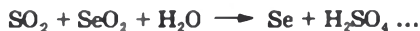
б) в щелочной среде: $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4$; $\text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4$; $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $\text{KI} \rightarrow \text{I}_2$

в) в нейтральной среде: $\text{NaI} \rightarrow \text{NaIO}_3$; $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{KMnO}_4$; $\text{K}_2\text{S} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4$; $\text{FeBr}_2 \rightarrow \text{Br}_2$.

18-11. Составьте уравнения полуреакций окисления и восстановления для перечисленных реакций и составьте уравнения этих реакций в ионной форме:



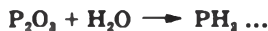
18-12. Закончите уравнения приведенных схем реакций. Укажите для каждой реакции переход элемента-окислителя в восстановленную форму, а элемента-восстановителя – в окисленную.



18-13. Закончите уравнения приведенных схем реакций. Укажите для каждой реакции переход элемента-окислителя в восстановленную форму, а элементов-восстановителей – в окисленные. Составьте уравнения полуреакций окисления и восстановления.



18-14. Закончите уравнения приведенных схем реакций. Укажите для каждой реакции переход элемента-окислителя в восстановленную форму, а элемента-восстановителя – в окисленную. Составьте уравнения полуреакций окисления и восстановления.



18-15. Закончите уравнения приведенных схем реакций. Укажите для каждой реакции переход элемента-окислителя в восстановленную форму, а элемента-восстановителя – в окисленную. Составьте уравнения полуреакций окисления и восстановления.



Глава 19. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

19.1. ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Электрохимическая реакция
2. Гальванический элемент
3. Электродный процесс
4. Стандартный водородный электрод
5. Стандартная кислая среда, стандартная щелочная среда
6. Стандартный восстановительный потенциал
7. Окислительно-восстановительная реакция в стандартных условиях

Запишите уравнение Нернста.

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Окислительно-восстановительные реакции в водных растворах – просто частный случай химических реакций, и для них могут быть использованы любые характеристики, применяемые для количественного описания химических реакций: константа скорости, изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса, константа равновесия и т. д. Вычислять эти величины Вы уже хорошо умеете, а если нет, вернитесь к главам 8–12. Следует подчеркнуть, что для многих окислительно-восстановительных реакций в водных растворах, поскольку в них участвуют ионы, константы скоростей велики, реакции протекают быстро и реальная возможность осуществления той или иной реакции определяется ее термодинамическими характеристиками, т. е. величиной ΔG . Наряду с изменением энергии Гиббса, для окислительно-восстановительных реакций в водных растворах имеется еще одна характеристика, основанная на электрохимических данных.

Если проводить окислительно-восстановительную реакцию в таких условиях, когда система окислителя и система восстановителя пространственно разделены, между системами возникает разность потенциалов ΔE , определяемая величиной ΔG : $\Delta E = -\Delta G/nF$, где n – число электронов, участвующих в уравнении реакции, для которой найдено ΔG , а F – постоянная Фарадея ($96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$). Если ΔG выражено в джоулях, то ΔE получается в вольтах.

Вы, конечно, помните (а если забыли – то немедленно вспомните!), что ΔG – величина экстенсивная и ее значение зависит от выбора коэффициентов в уравнении реакции. Точно так же и число электронов, передаваемое от восстановителя окислителю, определяется выбором соответствующих коэффициентов. В результате *отношение $\Delta G/n$ не зависит от такого выбора*. Отсюда следует, что *разность потенциалов ΔE , характеризующая окислительно-восстановительную реакцию, не зависит от значений коэффициентов в уравнении данной реакции*.

Например:



$$\Delta G^\circ/n = -79\,000 \text{ Дж/е}^-$$



$$\Delta G^\circ/n = -79\,000 \text{ Дж/е}^-$$

Подобно тому как $\Delta H_{f,298}^\circ$, будучи характеристикой процесса, в условиях стандартизации может служить характеристикой вещества, значение разности потенциалов ΔE может служить характеристикой окислителя или восстановителя, но для этого тоже нужна жесткая стандартизация. В соответствии с рекомендациями ИЮПАК в настоящее время принято:

1. Величина ΔE характеризует полуреакцию восстановления окислителя и поэтому называется «восстановительный потенциал».

2. Величина ΔE для полуреакции восстановления окислителя определяется в стандартных условиях по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого *принят равным нулю*. В этом (и только в этом!) случае опускают Δ и вместо ΔE_{298}° пишут E_{298}° или просто E° .

Еще раз повторим, что стандартными являются:

- концентрация *каждой* из растворенных частиц – молекулы или иона – $1 \text{ моль} \cdot \text{литр}^{-1}$;
- парциальное давление *каждого* газа над раствором 101 кПа (или 1 атм);
- температура 25°C .

Значения E° для полуреакций восстановления окислителей приводятся в таблицах восстановительных потенциалов. Пользуясь табличными значениями, можно вычислить ΔE° для большого числа реакций.

Вычисление ΔE° реакции проводится следующим образом. Важно понять, что восстановительные потенциалы полуреакций, будучи величинами интенсивными, не могут складываться. Физический смысл имеет только разность потенциалов, причем любая разность потенциалов двух полуреакций восстановления, полученная с соблюдением электронного баланса, обязательно соответствует правильному уравнению окислительно-восстановительной реакции. Однако, для того чтобы получить значение ΔE° заданной окислительно-восстановительной реакции, нужно из значения E° полуреакции, включающей выбранный окислитель, вычесть E° полуреакции, включающей выбранный восстановитель.

Например, нужно вычислить ΔE° реакции окисления в водном растворе иона Fe^{2+} до иона Fe^{3+} бромом.

В таблице восстановительных потенциалов находим нужные полуреакции. Еще раз обратите внимание: в таблицах приведены только полуреакции восстановления, которым соответствуют восстановительные потенциалы. Это значит, что нужный окислитель содержится в левой части уравнения полуреакции восстановления, тогда как нужный восстановитель – в его правой части.

Полуреакция, включающая выбранный окислитель – растворенный бром, – единственная:

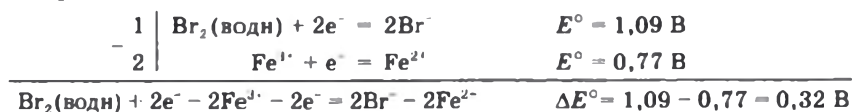


Никаких других превращений, кроме перехода в ион Br^- , бром как окислитель, претерпевать не может.

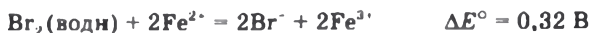
Полуреакций, включающих выбранный восстановитель – ион Fe^{2+} , в таблице несколько. Поэтому находим такую, которая включает заданную форму окисленного состояния:



Из полуреакции, включающей выбранный окислитель с учетом электронного баланса, вычитаем полуреакцию, включающую выбранный восстановитель:

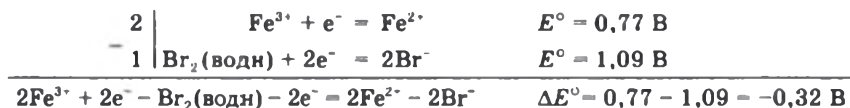


Окончательно получаем:

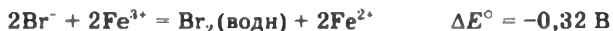


Поскольку $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$, при положительной разности потенциалов ΔG° отрицательно и реакция окисления иона Fe^{2+} до иона Fe^{3+} бромной водой в стандартных условиях, т. е. в растворе, содержащем $\text{Br}_2(\text{водн})$, Fe^{2+} , Br^- , Fe^{3+} при концентрации каждого сорта частиц $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, должна протекать самопроизвольно. Отсюда же следует, что обратная реакция – окисления ионов Br^- ионами Fe^{3+} , для которой $\Delta E^\circ = -0,32 \text{ В}$, термодинамически запрещена.

Посмотрите, что будет, если в разности полуреакций их поменять местами. Из полуреакции, включающей выбранный восстановитель с учетом электронного баланса, вычитаем полуреакцию, включающую выбранный окислитель:



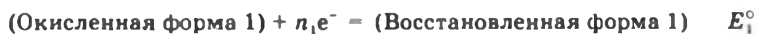
Окончательно получаем:



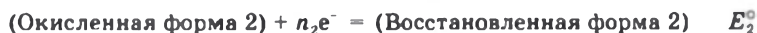
Поскольку $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$, при отрицательной разности потенциалов ΔG° положительно и реакция окисления иона Br^- ионом Fe^{3+} в стандартных условиях, т. е. в растворе, содержащем $\text{Br}_2(\text{водн})$, Fe^{2+} , Br^- , Fe^{3+} при концентрации каждого сорта частиц $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, термодинамически запрещена. Отсюда же следует, что обратная реакция – окисления ионов Fe^{2+} до ионов Fe^{3+} бромом, для которой $\Delta E^\circ = +0,32 \text{ В}$, должна протекать самопроизвольно, поскольку все нужные частицы присутствуют в стандартном растворе. Окончательный вывод, как Вы видите, не зависит от того, какую разность полуреакций вычислять.

Исходя из этого примера, можно сделать общий вывод: в стандартном растворе, составленном из веществ, участвующих в двух полуреакциях восстановления, одна из окислительно-восстановительных реакций – либо прямая, либо обратная – та, для которой $\Delta E^\circ > 0$, обязательно должна протекать самопроизвольно.

Существует простое правило: если записать одну под другой две полуреакции так, чтобы потенциал верхней был меньше, чем нижней, то проведенная между реакциями буква Z укажет своими концами направление разрешенного процесса:



$$E_1^\circ < E_2^\circ$$



Окислитель 2 будет самопроизвольно окислять восстановитель 1, $\Delta E^\circ = E_2^\circ - E_1^\circ$.

Конечно, в обычной химической практике реакции проводят в условиях далеких от стандартных: как правило, смешивают растворы, содержащие только исходные вещества и не содержащие продуктов реакции. Очевидно, что разность потенциалов между растворами чистого окислителя и чистого восстановителя будет существенно отличаться от стандартного значения ΔE° .

Зависимость потенциала полуреакции восстановления от концентраций передается уравнением Нернста:

$$E = E_{298}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{(Восстановленной формы)}}}{C_{\text{(Окисленной формы)}}$$

Если учитывается только влияние концентраций при стандартной температуре, то уравнение упрощается:

$$E = E_{298}^\circ - \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{(Восстановленной формы)}}}{C_{\text{(Окисленной формы)}}$$

Например, для полуреакции



при концентрациях, отличных от стандартных

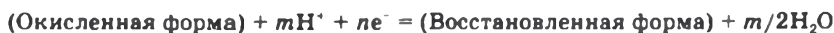
$$E = 1,33 - \frac{0,059}{12} \lg \frac{C^2(\text{Cr}^{3+})}{C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})C^{14}(\text{H}^+)}$$

Уравнение Нернста показывает: если концентрация восстановленной формы стремится к нулю, то $E \rightarrow +\infty$, если же концентрация окисленной формы стремится к нулю, то $E \rightarrow -\infty$.

Поскольку множитель перед знаком \lg относительно мал, изменение концентраций в экспериментально осуществимых пределах не очень сильно влияет на величину E . Практика показывает, что при значениях $\Delta E^\circ > +0,5$ В реакция всегда идет до конца, а при $\Delta E^\circ < -0,5$ В реакция не идет вовсе. (Зато до конца идет обратная!)

Если в окислительно-восстановительной реакции участвуют ионы водорода или гидроксидные ионы, то ΔE сильно зависит от кислотности среды.

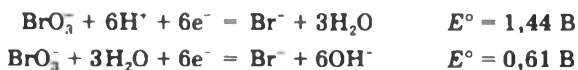
Соответственно и потенциалы полуреакций восстановления тоже зависят от концентрации ионов водорода, т. е. от pH среды. Полагая, что концентрации всех участников полуреакции, кроме ионов водорода, – стандартные, для полуреакции вида



из уравнения Нернста получаем: $E = E_{298}^{\circ} - (0,059/n) \lg (1/C^m(\text{H}^+))$. Нетрудно видеть, что $\lg (1/C^m(\text{H}^+)) = -\lg C^m(\text{H}^+) = -m \lg C(\text{H}^+) = m\text{pH}$. Тогда:

$$E = E_{298}^{\circ} - (m/n) \cdot 0,059 \text{ pH}$$

Из этого выражения следует, что при увеличении pH потенциал полуреакции, включающей ионы водорода, уменьшается по линейному закону. Если $\text{pH} = 0$, то $E = E_{298}^{\circ}$, если же $\text{pH} = 14$, то $E = E_{298}^{\circ} - (m/n) \cdot 0,83$. В таблицах восстановительные потенциалы приводят либо с участием ионов водорода для растворов с $\text{pH} = 0$, либо с участием гидроксидных ионов для растворов с $\text{pH} = 14$. Например:



Поскольку в этих двух полуреакциях число ионов водорода (гидроксида) равно числу электронов ($m/n = 1$), разность значений потенциалов в стандартной кислой и стандартной щелочной средах равна 0,83 В.

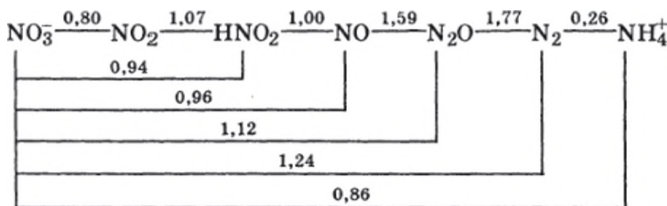
В большинстве таблиц приводятся одновременно потенциалы полуреакций и для стандартной кислой и для стандартной щелочной сред, поскольку по участникам полуреакции сразу видно, к какой среде она относится.

Таблицы восстановительных потенциалов бывают в основном двух типов: либо полуреакции расположены в порядке возрастания E° – Приложения 7 и 8, либо приводятся полуреакции восстановления определенного элемента-окислителя – Приложение 9.

Таблицы первого типа удобны тем, что для данной полуреакции сразу видны потенциальные окислители и восстановители: окислитель, содержащийся в левой части выбранной полуреакции, будет окислять восстановитель, содержащийся в правой части любой предшествующей полуреакции; восстановитель, содержащийся в правой части выбранной полуреакции, будет восстанавливать окислитель, содержащийся в левой части любой последующей полуреакции. Это как раз соответствует «правилу Z». Однако такие таблицы неудобны, если надо выбрать наиболее вероятное превращение элемента-окислителя или элемента-восстановителя. В этом случае удобнее пользоваться таблицами второго типа, в которых дается набор всех полуреакций с участием каждого элемента.

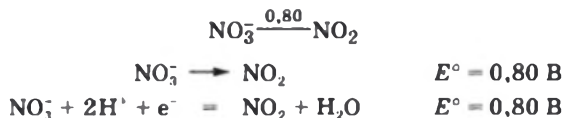
Помимо табличного представления восстановительных потенциалов применяются еще диаграммы окислительно-восстановительных переходов (диаграммы Латимера), в которых приводятся потенциалы переходов между соединениями определенно-

го элемента, соответствующие его разным состояниям окисления. Например, для соединений азота в кислой среде имеем:

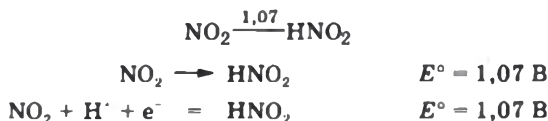


Цифры соответствуют значениям E° полуреакций восстановления окисленных форм в указанные восстановленные. Хотя сами полуреакции не приведены, они могут быть легко воспроизведены для каждой пары участников.

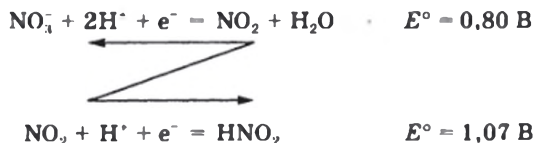
Такие диаграммы очень удобны при обсуждении вопросов, связанных с взаимными превращениями соединений данного элемента, в частности с возможностью их диспропорционирования. Так, например, NO_2 участвует в двух полуреакциях, в одной как восстановленная форма:



в другой – как окисленная форма



Если записать эти две полуреакции в соответствии с «правилом Z»



то видно, что NO_2 как окислитель (слева в нижней полуреакции) должен реагировать с NO_2 как восстановителем (справа в верхней полуреакции), т. е. диспропорционировать на ионы NO_3^- и молекулы HNO_2 :



Из этого примера следует общий вывод: *вещество (в молекулярной или ионной форме) должно самопроизвольно диспропорционировать, если потенциал полуреакции, в которой оно находится как восстановленная форма (в правой части урав-*

нения) меньше, чем потенциал полуреакции, в которой оно находится как окисленная форма (в левой части уравнения).

По отношению к диаграмме окислительно-восстановительных переходов этот вывод звучит так: *вещество (в молекулярной или ионной форме) должно диспропорционировать, если для него потенциал перехода вправо больше, чем влево.*

Например, для азотистой кислоты HNO_2 диспропорционирование на NO_2 и NO в стандартных условиях термодинамически запрещено:



а диспропорционирование на NO_3^- и NO термодинамически разрешено:



Следует иметь в виду, что в тех случаях, когда данные окислитель и восстановитель могут участвовать в нескольких окислительно-восстановительных переходах, при отсутствии кинетических ограничений будет осуществляться тот переход, для которого ΔE° максимально.

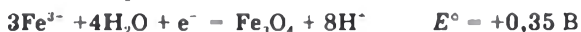
Например, из диаграммы видно, что, если бы не было кинетических ограничений, N_2O в растворе должен был бы диспропорционировать на N_2 и ион NO_3^- ($\Delta E^\circ = 1,77 - 1,12 = 0,65 \text{ В}$), а не на N_2 и NO ($\Delta E^\circ = 1,77 - 1,59 = 0,18 \text{ В}$), хотя оба процесса термодинамически разрешены ($\Delta E^\circ > 0$).

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Необходимые для решения задач восстановительные потенциалы можно взять из Приложения 9 или из справочников.

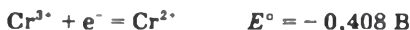
Пример 1. Можно ли хлоридом железа(III) окислить в растворе ионы Cr^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ?

Решение. Для ответа на вопрос надо сравнить значение потенциала полуреакции, в которой ион Fe^{3+} выступает в роли окислителя, и значения потенциалов полуреакций, в которых ионы Cr^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} выступают в роли восстановителей. Вам понятно, что все указанные в условии ионы в стандартных концентрациях могут существовать только в кислых растворах? (В щелочных растворах будут существовать нерастворимые гидроксиды.) В Приложении 9 находим следующие полуреакции, в которых ион Fe^{3+} в кислой среде выступает в роли окислителя:



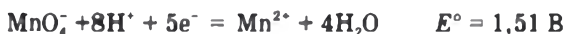
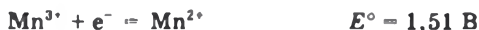
Из сравнения значений E° видно, что наибольшие окислительные свойства ион Fe^{3+} проявляет, переходя в ион Fe^{2+} , при этом $E^\circ = 0,771 \text{ В}$.

Теперь находим в таблице полуреакции, содержащие в правой части нужные восстановители. Для хрома:



и других полуреакций с участием иона Cr^{2+} как восстановителя в таблице нет.

Для марганца находим четыре реакции с участием иона Mn^{2+} как восстановителя в кислой среде:

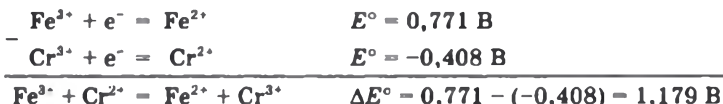


Для кобальта:

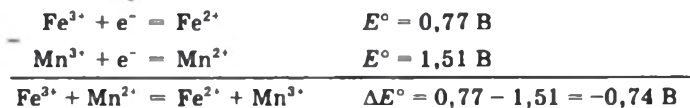


и других полуреакций с участием иона Co^{2+} как восстановителя в таблице нет.

Вычитаем из полуреакции окислителя полуреакцию восстановителя:



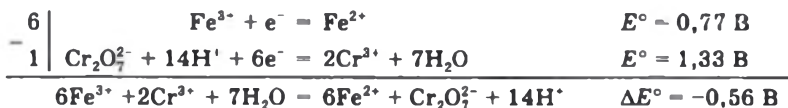
Полученное большое положительное значение ΔE° , которое существенно больше, чем 0,5 В, говорит о том, что Fe^{3+} будет окислять Cr^{2+} практически при любых концентрациях участников, т. е. реакция пойдет до конца. Во всех остальных случаях разность потенциалов полуреакции окислителя и восстановителя приводит к отрицательным значениям ΔE° . Например:



Нетрудно видеть, что и во всех остальных случаях $\Delta E^\circ < -0,5 \text{ В}$, т. е. соответствующие реакции невозможны ни при каких условиях. (Отсюда следует, что ионы Mn^{3+} и Co^{3+} будут окислять ион Fe^{2+} .)

Правомерен вопрос: может ли трихлорид железа, взятый в большом избытке, окислить получившийся хром(III) до хрома(VI)?

Находим соответствующую полуреакцию и вычисляем разность потенциалов:



Отрицательное и большое по абсолютной величине значение ΔE° говорит о том, что окисление иона Cr^{3+} до иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ невозможно ни при каком избытке Fe^{3+} .

Ответ. Хлоридом железа(III) можно окислить в растворе только ионы Cr^{2+} до ионов Cr^{3+} .

Пример 2. Какое вещество будет выступать в роли окислителя при смешении растворов кислот H_2SeO_3 и HIO_3 ?

Решение. Очевидно, что в качестве элементов-окислителей могут выступать или селен или иод. Поскольку в условии указана только среда, а продукты реакции не указаны, необходимо проанализировать все возможные варианты, учитывая, что для элемента VI группы – селена – характерны четные степени окисления, а для элемента VII группы – иода – нечетные. Качественная сторона такова:

Первый вариант. Допустим, что селен(IV) – восстановитель. Тогда иод(V) должен быть окислителем. Селен (IV) может окисляться только до селена (VI). Иод(V) может восстанавливаться до иода(III) или до иода(I), иода(0), иода(-I).

Второй вариант. Допустим, что иод(V) – восстановитель. Тогда селен(IV) должен быть окислителем и может восстанавливаться до селена(II), до селена(0) или селена(-II). Иод(V) может окисляться только до иода(VII).

Далее следует проанализировать количественную сторону, с тем, чтобы определить наиболее вероятный процесс.

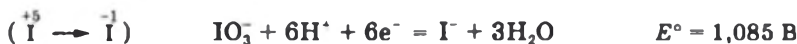
В Приложении 9 находим нужные полуреакции.

Первый вариант

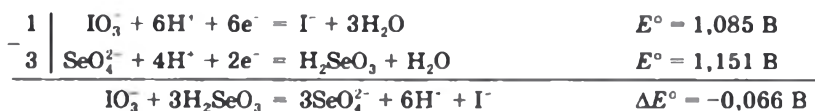
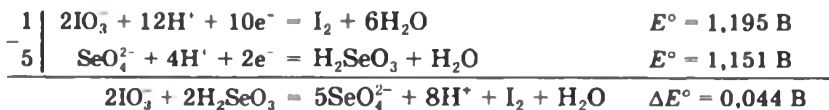
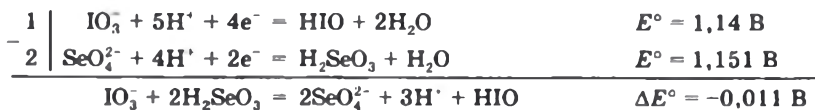
Переход восстановителя:



Возможные переходы окислителя. Полуреакции с участием соединений иода(III) в таблице отсутствуют, следовательно, такая степень окисления для иода нехарактерна.



Берем разности полуреакций:



Из значений ΔE° видно, что термодинамически разрешена только вторая реакция, причем ΔE° хотя и положительно, но невелико.

Второй вариант

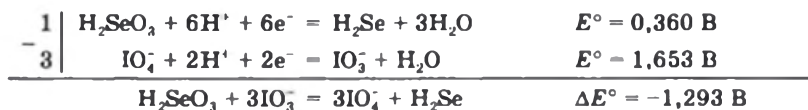
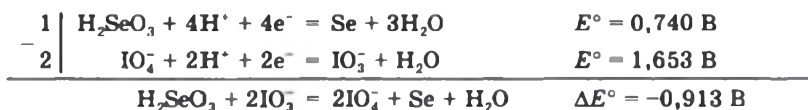
Переход восстановителя:



Возможные переходы окислителя. Полуреакции с участием соединений селена(II) в таблице отсутствуют, следовательно, такая степень окисления для селена нехарактерна.



Берем разности полуреакций:



Из значений ΔE° видно, что обе реакции окисления иода(V) селеном(IV) термодинамически запрещены, причем ΔE° много меньше, чем $-0,5 \text{ В}$, т. е. реакции невозможны при любых концентрациях реагентов.

Таким образом, анализ вероятных окислительно-восстановительных реакций между H_2SeO_3 и HIO_3 на основе значений ΔE° показывает, что единственной термодинамически разрешенной реакцией является окисление H_2SeO_3 иодноватой кислотой HIO_3 с выделением свободного иода.

О т в е т. Окислителем будет HIO_3 .

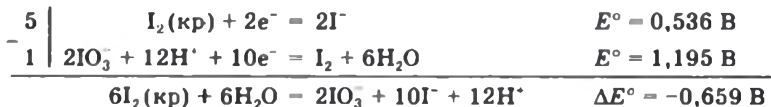
Пример 3. В какой среде – кислой или щелочной возможно диспропорционирование молекулярного иода на ионы IO_3^- и I^- ?

Р е ш е н и е. В таблице находим нужные полуреакции:

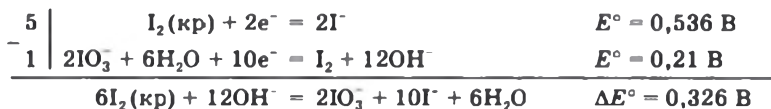


Природа участников перехода $\text{I}_2(\text{кр}) \rightarrow \text{I}^-$, в котором молекулярный иод выступает в роли окислителя, такова, что потенциал соответствующей полуреакции не зависит от pH.

Для определения возможности протекания реакции нужно из значения потенциала полуреакции, содержащей окислитель, вычесть значение потенциала полуреакции, содержащей восстановитель. В кислой среде:



В щелочной среде:



Значения ΔE° говорят о том, что в кислой среде диспропорционирование молекулярного иода невозможно, так как $\Delta E^\circ < 0$. Важно понимать: это означает, что в стандартном кислом растворе самопроизвольно идет обратная реакция



В щелочной среде $\Delta E^\circ > 0$ и диспропорционирование молекулярного иода термодинамически разрешено, а обратная реакция – запрещена.

О т в е т. Диспропорционирование молекулярного иода на ионы IO_3^- и I^- возможно только в щелочной среде.

РЕЗЮМЕ

Как Вы видите из приведенных примеров, использование восстановительных потенциалов позволяет не только однозначно определить возможность осуществления реакции между выбранными окислителем и восстановителем, но и предсказать наиболее вероятные продукты. Для того чтобы уверенно пользоваться таблицами восстановительных потенциалов, Вы должны научиться свободно оперировать уравнениями полуреакций восстановления, понимать, что полуреакции, относящиеся к разным средам, как правило, различаются, и сразу видеть, для какой среды записано уравнение данной полуреакции. Вы должны понять, что в стандартных условиях в реагирующей системе присутствуют в равных концентрациях все участники процесса – как исходные вещества, так и продукты реакции. Именно поэтому в стандартных условиях одна из реакций – либо прямая, либо обратная – должна проходить самопроизвольно. Для понимания химии элементов важно научиться из сопоставления потенциалов видеть, какие формы соединений данного элемента могут оказаться неустойчивыми в водных растворах из-за их диспропорционирования.

ВОПРОСЫ

1. Сформулируйте в общем виде определение, для каких полуреакций восстановления потенциал не зависит от pH и для каких зависит.
2. Докажите, что при сливании идеально чистого раствора окислителя и идеально чистого раствора восстановителя реакция между ними принципиально возможна при любых значениях E° . Почему во многих случаях эта возможность не может быть реально реализована?

ЗАДАЧИ

При составлении уравнений реакций в молекулярной форме следует считать, что, если это необходимо, кислая среда создается добавлением серной кислоты.

19-1. Определите, в какую сторону должен идти процесс в стандартном кислом растворе, содержащем: а) HI , I_2 , FeCl_2 , FeCl_3 ; б) FeCl_2 , FeCl_3 , CeCl_3 , CeCl_4 ; в) CeCl_3 , CeCl_4 , H_2SO_4 , H_2SO_3 ; г) H_2SO_4 , H_2SO_3 , KMnO_4 , MnSO_4 ; д) KMnO_4 , MnSO_4 , HI , I_2 .

19-2. Определите, в какую сторону должен идти процесс в стандартном щелочном растворе, содержащем: а) Na_2S , Na_2SO_3 , NaNO_2 , NaNO_3 ; б) KBr , KBrO_3 , KI , KIO_3 ; в) KMnO_4 , MnO_2 , KAsO_2 , K_3AsO_4 ; г) KClO , KCl , Cl_2 ; д) Na_2TeO_3 , Na_2Te , Te .

19-3. Определите, разрешено ли термодинамически восстановление сульфата железа(III) до сульфата железа(II) следующими простыми веществами: серой, фосфором, сурьмой, иодом, цинком, титаном, медью, ртутью, свинцом, железом?

19-4. Какая кислота выполняет в реакции $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$ функцию окислителя, а какая – восстановителя?

19-5. Можно ли приготовить раствор, содержащий одновременно H_2SeO_3 и HI ?

19-6. Возможны ли реакции в растворах селенида и сульфида натрия при продувании через них воздуха?

19-7. Раствор какого вещества является более сильным окислителем HClO или NaClO ?

19-8. Можно ли осуществить окисление стандартного раствора фосфористой кислоты H_3PO_3 , используя следующие хлориды: FeCl_3 , AlCl_3 , MnCl_2 , SbCl_3 , TiCl_3 , AuCl_3 , CrCl_3 , CeCl_3 ?

19-9. Закончите в молекулярной форме уравнения реакций, протекающих в растворах следующих систем: а) Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} ; б) Ti^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , Sn^{4+} ; в) Ce^{4+} , V^{3+} , Ce^{3+} , V^{2+} ; г) Ti^{1+} , Pb^{2+} , Ti^{3+} , Pb^{4+} . Обратите внимание на то, что указанные катионы и выбираемые Вами анионы должны быть совместимы как по растворимости, так и по окислительно-восстановительным свойствам.

19-10. При добавлении к раствору сульфата меди раствора иодида калия выпадает осадок малорастворимого иодида меди(I). Напишите уравнение протекающей реакции.

19-11. Докажите, что потенциал каждой системы



практически не меняется при небольшом разбавлении стандартной системы, тогда как потенциал систем



при разбавлении стандартной системы должен заметно меняться.

19-12. Рассмотрите, в каком направлении будет изменяться и к какой величине стремиться потенциал системы $\text{RO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{RO}_{x-1} + \text{H}_2\text{O}$, если: а) концентрация RO_2 стремится к 0; б) концентрация RO_{x-1} стремится к 0.

19-13. Растворяется ли висмут в 1 н. растворе сильной кислоты?

19-14. Металлический хром внесли в раствор соли железа(III). Что должно произойти?

19-15. Даны стандартные потенциалы двух систем: $\text{A} \rightarrow \text{B}$ E_1° ; $\text{C} \rightarrow \text{D}$ E_2° .

Напишите реакции, которые будут протекать в системе $\text{A} + \text{B} + \text{C} + \text{D}$, если: а) $E_1^\circ < E_2^\circ$; б) $E_1^\circ > E_2^\circ$.

Докажите, что реакция $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ и обратная ей невозможны ни при каких значениях E_1° и E_2° .

19-16. Даны стандартные потенциалы двух систем: $\text{A} \rightarrow \text{B}$ E_1° ; $\text{B} \rightarrow \text{C}$ E_2° .

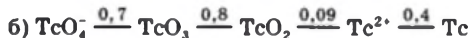
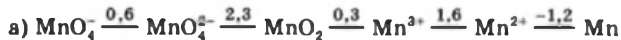
Как они должны соотноситься между собой, чтобы диспропорционирование вещества В: а) было возможно; б) было бы невозможно.

19-17. Стандартные потенциалы в кислом растворе даны в виде ряда:



Представьте эти данные в виде системы полуреакции восстановления, расположив их так, чтобы верхняя полуреакция имела наименьший, а нижняя – наибольший потенциал. Напишите процессы диспропорционирования и конпропорционирования, которые возможны в этой системе.

19-18. Какие из приведенных состояний окисления элементов обладают склонностью к диспропорционированию:



19.2. КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Обратимая химическая реакция
2. Равновесные условия
3. Химическое равновесие
4. Константа равновесия
5. Выражение константы равновесия
6. Равновесная концентрация вещества

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Равновесия в растворах окислительно-восстановительных систем принципиально ничем не отличаются от любых других равновесий, с той лишь разницей, что обычно в них участвует большое число веществ, включая и растворитель (воду). Кроме того, во многих случаях стехиометрические коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях достаточно велики, и поэтому равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции могут сильно различаться, даже если значения констант близки к единице.

Для расчетов значений констант равновесий удобно использовать табличные значения восстановительных потенциалов, поскольку ΔG° и ΔE° однозначно связаны друг с другом: $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$. Отсюда $nF\Delta E^\circ = RT \ln K$ и при стандартной температуре $n\Delta E^\circ = 0,059 \lg K$. Равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции оказываются сопоставимы, если ΔE° по абсолютной величине меньше, чем 0,5 В, в противном случае реакция идет практически до конца.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Необходимые для решения задач восстановительные потенциалы можно взять из Приложения 9 или из справочников. В условиях задач подразумевается, что значения констант вычисляются при стандартной температуре.

Пример 4. Хлорид железа(III) окисляет в растворе ионы Cr^{2+} . Исходные концентрации ионов – стандартные. Найдите равновесные концентрации ионов.

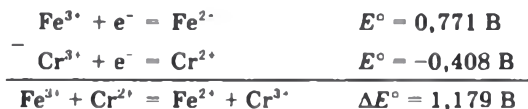
Решение. Очевидно, что в растворе в качестве окислителя будет выступать ион Fe^{3+} :



Полуреакция для хрома:



Составляем уравнение реакции и находим разность потенциалов:



Значение ΔE° много больше, чем 0,5 В и реакция идет практически до конца. Тем не менее найдем значение K :

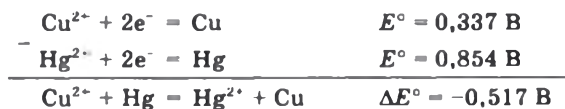
$$\lg K = n \Delta E^\circ / 0,059 = 1,179 / 0,059 = 20$$

Отсюда $K = [\text{Fe}^{2+}][\text{Cr}^{3+}] / [\text{Fe}^{3+}][\text{Cr}^{2+}] = 10^{20}$. При таком значении константы можно считать, что исходные вещества практически полностью превратились в продукты реакции, концентрации которых практически стали равны стандартным. Поскольку концентрации исходных ионов одинаковы, то и их равновесные концентрации равны между собой. Примем их за x . Тогда $1/x^2 = 10^{20}$ и $x = 10^{-10}$ моль \cdot л $^{-1}$.

Ответ. Равновесные концентрации ионов Fe^{3+} и Cr^{2+} равны 10^{-10} моль \cdot л $^{-1}$.

Пример 5. Найдите равновесную концентрацию ионов ртути(II) в растворе, полученном после добавления избытка металлической ртути к 0,01 М раствору сульфата меди.

Решение. В таблице берем потенциалы соответствующих полуреакций, составляем уравнение и находим разность потенциалов:



Значение ΔE° свидетельствует о том, что равновесие сильно смещено влево – ртуть не вытесняет медь из ее солей. Находим константу этого равновесия:

$$\lg K = n\Delta E^\circ / 0,059 = 2(-0,517) / 0,059 = -17,4$$

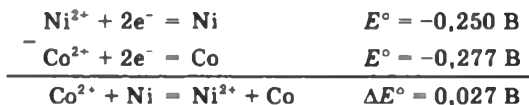
Отсюда $K = [\text{Hg}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}] \approx 10^{-17}$. При таком значении константы можно считать, что концентрация ионов меди в растворе не изменилась. Тогда концентрация ионов ртути $[\text{Hg}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^{-17} = 10^{-2} \cdot 10^{-17} = 10^{-19}$ моль \cdot л $^{-1}$.

О т в е т . 10^{-19} моль \cdot л $^{-1}$.

Пример 6. К раствору сульфата кобальта(II) с концентрацией 0,40 М добавили избыток порошка никеля. Найдите концентрации катионов в равновесной системе.

Р е ш е н и е . Очевидно, что единственно возможной реакцией с участием катионов является восстановление иона Co^{2+} металлическим никелем.

В таблице берем потенциалы соответствующих полуреакций, составляем уравнение и находим разность потенциалов.



Находим константу этого равновесия:

$$\lg K = n\Delta E^\circ / 0,059 = 2(0,027) / 0,059 = 0,92$$

Отсюда $K = [\text{Ni}^{2+}] / [\text{Co}^{2+}] \approx 8,3$. Примем равновесную концентрацию ионов никеля за x . Образование одного моля ионов Ni^{2+} сопровождается исчезновением из раствора одного моля ионов Co^{2+} . Следовательно концентрация оставшихся в растворе ионов Co^{2+} равна $0,40 - x$. Получаем уравнение $x / (0,40 - x) = 8,3$. Откуда $x = [\text{Ni}^{2+}] \approx 0,36$ моль \cdot л $^{-1}$ и $[\text{Co}^{2+}] \approx 0,04$ моль \cdot л $^{-1}$.

О т в е т . $[\text{Ni}^{2+}] = 0,36$ моль \cdot л $^{-1}$, $[\text{Co}^{2+}] = 0,04$ моль \cdot л $^{-1}$.

РЕЗЮМЕ

Предлагаемые Вам задачи достаточно просты, и их цель в том, чтобы Вы прочувствовали, что даже при небольшой разности потенциалов окислительно-восстановительные реакции идут практически до конца. Кроме того, Вы еще раз потренируетесь в расчетах с использованием констант равновесия.

ВОПРОСЫ

- Если константа равновесия равна единице, то в ее выражении числитель равен знаменателю. Объясните, почему даже в этом случае рав-

новесные концентрации исходных веществ и продуктов окислительно-восстановительной реакции, как правило, не равны между собой.

4. Объясните, почему, обсуждая возможность протекания окислительно-восстановительной реакции, можно пользоваться непосредственно значением ΔE° , а при вычислении константы равновесия необходимо использовать произведение $p\Delta E^\circ$.

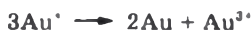
ЗАДАЧИ

19-19. При производстве печатных плат в радиотехнике для удаления лишней меди используют реакцию



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

19-20. Вычислите константы равновесия диспропорционирования ионов и определите, в какой системе равновесие сдвинуто вправо в большей мере:



19-21. Вычислите константу равновесия



и найдите равновесную концентрацию ионов Cd^{2+} в системе, в которой при наличии обеих твердых фаз концентрация ионов цинка задана равной $1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

19-22. Вычислите константу равновесия



и найдите равновесную концентрацию ионов Ag^+ в системе, в которой избыток тонко измельченного металлического серебра добавлен к 0,05 М раствору нитрата железа(III).

19-23. Найдите равновесную концентрацию ионов Sn^{2+} в растворе, образовавшемся после добавления избытка металлического олова к 0,1 М раствору ацетата свинца.

19-24. Определите направление смещения равновесия



в растворе, в котором концентрации реагирующих веществ составляют: $\text{Br}^- = 0,100 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $\text{IO}_3^- = 0,001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $\text{I}^- = 0,100 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. $\text{pH} = 1,00$.

19-25. Система, содержащая в водном растворе VO^{2+} , Br^- , а также $\text{V}_2\text{O}_5(\text{кр})$ и $\text{Br}_2(\text{ж})$, пришла в равновесие из стандартного состояния, причем концентрация ионов брома все время поддерживалась равной $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а $\text{pH} = 0$. Рассчитайте в этих условиях концентрацию ионов VO^{2+} .

19-26. Вычислите константу равновесия диспропорционирования твердой серы на ионы S^{2-} и SO_3^{2-} в стандартном щелочном растворе. Полагая концентрации этих ионов стандартными, определите направление смещения равновесия при $\text{pH} = 14$, $\text{pH} = 7$ и $\text{pH} = 0$.

Глава 20. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дайте определения следующих понятий:

1. Стандартная кислая среда, стандартная щелочная среда
2. Стандартный восстановительный потенциал
3. Окислительно-восстановительная реакция в стандартных условиях

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Вода, подобно любому бинарному соединению, может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. В качестве элемента-окислителя в воде выступает водород, находящийся в степени окисления +1, способный восстанавливаться до свободного водорода H_2 . В качестве элемента-восстановителя в воде выступает кислород, находящийся в степени окисления -2 и способный окисляться до свободного кислорода O_2 . Помимо молекул воды в широком интервале значений pH в качестве окислителей и восстановителей могут выступать ионы H^+ (при $pH < 7$) и OH^- (при $pH > 7$). Следует подчеркнуть, что молекулы воды кинетически достаточно инертны, тогда как ионы более реакционноспособны. В результате в водных растворах могут быть реализованы следующие восстановительные полуреакции:

Вода как окислитель – восстановление водорода (+1)



Вода как восстановитель – окисление кислорода (-2)



Как следует из значений потенциалов, те восстановители, которые участвуют в полуреакциях, имеющих в кислой среде $E^\circ < 0$,

должны (при отсутствии кинетических ограничений) окисляться ионами H^+ с выделением водорода:



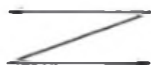
К числу таких восстановителей относятся многие металлы, некоторые катионы (Cr^{2+} , V^{2+} , U^{3+} и др.) и более сложные вещества (H_2Se , PH_3 , H_3PO_3 и др.).

Те окислители, которые участвуют в полуреакциях, имеющих в кислой среде $E^\circ > 1,229 \text{ В}$, должны окислять воду с выделением кислорода:



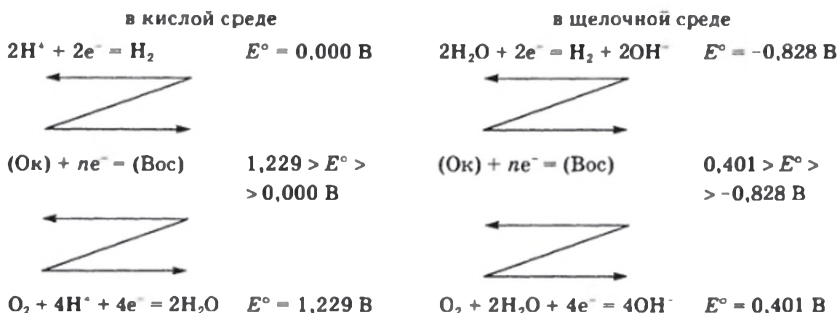
Так должны вести себя многие сильные ионы-окислители – анионы кислородсодержащих кислот брома и хлора, перманганат-ион, а также NO , N_2O , NO_2 и др. Все эти вещества неустойчивы по отношению к воде и существуют в водных растворах только благодаря кинетической инертности.

Совершенно аналогичная картина наблюдается и в щелочной среде:

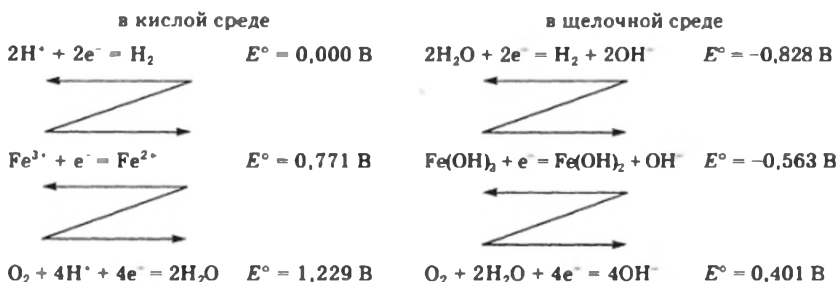


В соответствии с зависимостью E° от рН в стандартном щелочном растворе вода становится более сильным восстановителем, но более слабым окислителем.

Иначе обстоит дело, если восстановительный потенциал некоторой системы находится в промежутке между 0,00 и 1,229 В (в щелочной среде между -0,828 и 0,401 В).



Восстановленные формы таких систем не могут окисляться водой или ионом H^+ , а окисленные – не могут восстанавливаться водой или ионом OH^- . Но, конечно, (Ок)-формы должны восстанавливаться газообразным водородом, а (Вос)-формы – окисляться газообразным кислородом. Прекрасным примером такого поведения являются переходы в системе железо(III) – железо(II):



Из приведенной схемы потенциалов хорошо видно, что в кислой среде ион Fe^{3+} не может окислять воду, а в щелочной – $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не может окислять ион OH^- . Точно так же ион Fe^{2+} в кислой среде не может восстанавливать ион H^+ , а в щелочной – $\text{Fe}(\text{OH})_2$ восстанавливать воду. При этом, конечно, в соответствии с "правилом Z" железо(III) должно восстанавливаться свободным водородом, а железо(II) должно окисляться свободным кислородом, причем оба процесса разрешены как в кислой, так и в щелочной среде.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Необходимые для решения задач восстановительные потенциалы можно взять из Приложений 7, 8, 9 или из справочников.

Пример 1. Можно ли считать феррат-ион FeO_4^{2-} термодинамически устойчивым в водных растворах в широком интервале значений pH?

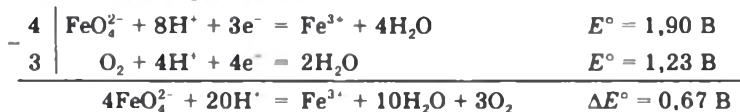
Решение. Термодинамическая устойчивость предполагает 1) невозможность диспропорционирования иона и 2) невозможность его окислительно-восстановительных реакций с водой или ее ионами. В феррат-ионе FeO_4^{2-} железо находится в высшей реально существующей степени окисления, равной +6, и поэтому его диспропорционирование невозможно. Находим в таблице значения восстановительных потенциалов феррат-иона:



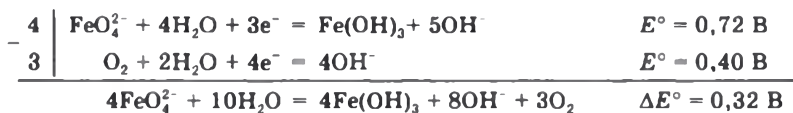
Сравниваем найденные значения с потенциалами окисления воды:



Из сравнения потенциалов полуреакций видно, что в кислой среде должна идти реакция



В щелочной:



Обе реакции разрешены, и феррат-ион термодинамически неустойчив и должен восстанавливаться водой как в кислой, так и в щелочной среде.

Обратите внимание: итоговое уравнение реакции в щелочной среде таково, что вода в явной форме выступает в роли восстановителя, тогда как в уравнении реакции в кислой среде вода в явной форме не участвует как восстановитель. Формально процесс можно рассматривать как внутримолекулярное окисление кислорода -2 железом +6 в феррат-ионе.

О т в е т. Феррат-ион в растворах термодинамически неустойчив, так как должен окислять воду как в кислой, так и в щелочной среде.

РЕЗЮМЕ

Как Вы видите, вода может участвовать в окислительно-восстановительных полуреакциях не только как среда, из которой черпаются недостающие или в которую уходят избыточные атомы водорода и кислорода, но и как «полноправный» окислитель или восстановитель. Анализ значений ΔE° показывает, что

примерно две трети приводимых в таблицах полуреакций имеют такие значения потенциалов, в соответствии с которыми участвующие в этих полуреакциях вещества должны восстанавливать или окислять воду. Если бы не кинетическая инертность, эти вещества не могли бы существовать в водных растворах.

ВОПРОСЫ

1. Значения восстановительных потенциалов с участием металлического алюминия таковы, что металл должен реагировать с водой независимо от pH среды. Тем не менее мы готовим еду в алюминиевых кастрюлях и едим ее алюминиевыми ложками. Объясните, почему это возможно.
2. Укажите основную причину, по которой утверждение «Если восстановительный потенциал окислителя больше, чем 1,23 В, то такой окислитель не может существовать в водном растворе» оказывается неверным. Какое слово в этом утверждении надо заменить, чтобы оно стало безусловно верным?

ЗАДАЧИ

При составлении уравнений реакций в молекулярной форме следует считать, что, если это необходимо, кислая среда создается добавлением серной кислоты.

20-1. Пользуясь таблицей потенциалов, докажите, что ион MnO_4^{2-} неустойчив в кислом водном растворе, и составьте уравнения реакций его превращений.

20-2. Составьте уравнения реакций, которые должны проходить при длительном хранении кислых (pH = 0) растворов следующих веществ: KMnO_4 , CrCl_2 , HClO , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, VSO_4 , NaCl ?

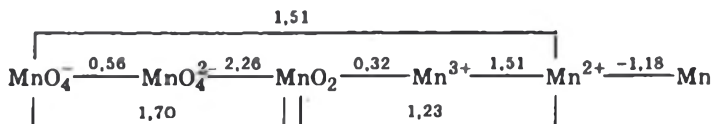
20-3. Пользуясь таблицей потенциалов, подберите несколько веществ, которые должны разлагать воду с выделением кислорода, и составьте в молекулярной форме уравнения соответствующих реакций: а) для случая стандартного кислого раствора; б) для случая стандартного щелочного раствора.

20-4. Пользуясь таблицей потенциалов, подберите несколько сложных веществ, которые должны выделять водород из стандартного кислого раствора. Составьте уравнения соответствующих реакций.

20-5. Пользуясь таблицей потенциалов, определите, какие из перечисленных катионов устойчивы в стандартном серноокислом растворе: Mg^{2+} , Sn^{2+} , Eu^{2+} , Mn^{2+} , Ti^{2+} , Ag^{2+} . Для неустойчивых ионов составьте уравнения реакций их превращений.

20-6. Пользуясь таблицей потенциалов, определите, какие из перечисленных анионов неустойчивы в стандартном щелочном растворе: BrO_3^- , SiO_3^{2-} , SO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , ClO_4^- . Составьте уравнения реакций их превращений.

20-7. Ниже приведена схема наиболее важных переходов между соединениями марганца в стандартной кислой среде (В):



Используя эти данные, составьте уравнения всех термодинамически разрешенных окислительно-восстановительных реакций соединений марганца с водой и H^+ ионом.

20-8. Можно ли считать в растворе термодинамически устойчивыми по отношению к воде и ее ионам ионы Sn^{2+} и Sn^{4+} ; Pb^{2+} и Pb^{4+} ; Mn^{2+} и Mn^{4+} ? Возможно ли окисление перечисленных ионов E^{2+} кислородом воздуха?

20-9. Какие две пары полуреакций Вы используете для количественного сравнения окислительной способности ионов MnO_4^- и ReO_4^- ? Как будут вести себя эти ионы в стандартном кислом растворе?

20-10. Используя таблицу потенциалов, определите, какие из анионов EO_4^- термодинамически устойчивы по отношению к воде и ее ионам. Для неустойчивых ионов составьте уравнения реакций их взаимодействия с водой.

Глава 21. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

21.1. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Периодический закон и периодическая система лежат в основе систематизации химических элементов.

Химические свойства конкретного элемента (группы элементов) удобно обсуждать по единому плану. Например:

- Положение в периодической системе, распространенность и формы нахождения в природе.
- Электронная оболочка атома, занятые и вакантные АО валентной оболочки, потенциалы ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, характерные степени окисления.
- Простые вещества: формы существования, характер и энергия связи, фазовые превращения, реакционная способность.
- Взаимодействие с элементами, рассмотренными ранее: условия протекания реакций, получаемые продукты, энтальпийные и энтропийные характеристики реакций, их механизмы, константы равновесий. Электронное строение и пространственная структура наиболее характерных соединений, их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства, реакционная способность.
- Взаимодействие рассматриваемых веществ с водой и их состояние в водных растворах, характерные кислотно-основные и окислительно-восстановительные превращения.
- Комплексные соединения.
- Специфические свойства элемента и его соединений.

Опираясь на периодический закон и периодическую систему, можно охарактеризовать свойства элемента, свойства группы элементов и проследить изменение свойств при переходе от одного элемента к другому. Чаще всего такие переходы рассматривают в пределах группы или периода и обозначают как «движение по группе» или «движение по периоду».

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Какое свойство атома определяет положение элемента в периодической системе?

2. Чем определяется число валентных электронов атома элемента: номером периода, в котором расположен элемент, или номером группы?

3. Что выделяет в пределах периода ряд переходных металлов? Между чем они переходные? Почему их называют "переходные"?

4. Что общего и в чем различие электронного строения атомов элементов главной и дополнительной подгрупп?

5. Что выделяет атом элемента № 6 среди атомов остальных элементов второго периода?

6. Объясните, почему при движении по второму периоду возможные состояния окисления элементов меняются иначе, чем во всех последующих периодах?

7. Первые потенциалы ионизации трех элементов третьего периода, расположенных рядом, имеют значения 5,139; 7,645; 5,986 эВ. На основании этих данных определите элементы.

8. Основываясь на положении в периодической системе, расположите в ряд по возрастанию электроотрицательности следующие элементы: As, Ba, Cl, Cs, In, Se.

9. Даны три последовательности элементов: а) В, С, N, O, F; б) F, S, As, Sn, Tl; в) Tl, Pb, Bi, Po, At. В какой из них изменение сродства к электрону наибольшее, а в какой – наименьшее?

10. Основываясь на положении в периодической системе, сравните свойства элементов: а) серы и хрома; б) рубидия и серебра; в) брома и молибдена.

21.2. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ VII ГРУППЫ

*При решении задач, отмеченных *, пользуйтесь таблицами Приложений.*

11. Напишите электронные конфигурации атомов галогенов, указав не только занятые, но и вакантные атомные орбитали валентной оболочки. Покажите, чем отличается конфигурация атома фтора от атомов остальных элементов группы. Какие степени окисления проявляет каждый из этих элементов?

12.* В чем различие в характере изменения значений: а) энергии ионизации I и б) энергии сродства к электрону A в ряду атомов галогенов? Чем можно объяснить это различие?

13. Постройте схемы МО для молекул F_2 и Cl_2 . Определите порядок связи в этих молекулах.

14.* Как меняется величина энергии диссоциации молекул X_2 в ряду F – I? Энергия диссоциации какой из молекул: F_2 или Cl_2 – нарушает монотонную последовательность в изменении энергии диссоциации? Объясните почему.

15. Чем объясняется повышение температуры плавления и температуры кипения в ряду свободных галогенов?

16. Каковы способы получения свободных галогенов? Что общего и в чем различие в получении иода и фтора?

17.* Как меняется ΔH_f° галогеноводородов в ряду HF – HI?

18. Каковы кислотно-основные свойства галогеноводородов и как они изменяются в ряду HF – HI?

19.* Каковы окислительно-восстановительные свойства галогеноводородов? Могут ли молекулы газообразных галогеноводородов выступать в роли окислителей? Как меняются восстановительные свойства ионов X^- в ряду галогенов?

20. Каковы лабораторные и промышленные способы получения галогеноводородов?

21. В чем причина аномально высокой температуры кипения фтороводорода?

22. Растворимость бромоводорода в воде при нормальных условиях равна 221, а при стандартных – 193 г/100г H_2O . Вычислите, какой объем газообразного HBr выделится из раствора, насыщенного при нормальных условиях, после приведения его к стандартным условиям. Объем газообразного HBr должен быть измерен, разумеется, при стандартных условиях.

23. Почему следующие реакции протекают различным образом?



Что получится в каждом случае?

24. Объясните, почему фтороводород, являясь одноосновной кислотой, образует кислые соли, например KHF_2 ? Почему HBr не может давать таких солей?

25. В четырех стаканах находятся 1 М растворы четырех солей: хлорида натрия, иодида калия, фторида рубидия и бромида цезия. По какому признаку, используя только лакмусовую бумажку, можно сразу определить раствор RbF?

26. Как различаются pH растворов фторида калия и бромида аммония?

27. Какие формы оксокислот образуют галогены? Расположите в ряд по убывающей степени окисления галогена кислоты: бромистая, хлорноватистая, хлорная, иодноватая.

28. Объясните, почему и как меняется сила кислот: а) в ряду $HOBr$, $HClO_2$, HIO_3 , $HClO_4$; б) в ряду $HOCl$, $HOBr$, HOI ?

29. Какие из оксокислот галогенов могут быть получены в виде индивидуальных веществ?

30.* Восстановление оксокислот галогенов происходит, как правило, до свободного галогена. Покажите, какая из кислот HXO_3 является самым сильным окислителем.

31. Как изменяются термическая устойчивость, кислотные и окислительные свойства в ряду оксокислот хлора?

32. Как свободные галогены (от фтора до иода) взаимодействуют с водой, кислотами и щелочами?

33.* Как зависят величины восстановительных потенциалов систем Cl_2/Cl^- и $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2$ от pH среды? При каком значении pH потенциалы этих систем равны?

34.* Покажите, ниже какого значения pH каждый из галогенов устойчив по отношению к диспропорционированию на X^- и HOX .

35. Какие электроны атомов галогенов принимают участие в образовании химической связи в следующих соединениях: F_2 , Cl_2 , BrCl , KCl , NaClO_4 , K_2BeF_4 , KI_3 , IClO_4 , HClO_4 , IF_3 , IF_7 , Cl_2O ? Какие типы гибридизации орбиталей здесь имеют место? Каковы геометрические формы молекул и многоатомных ионов этих соединений?

36. Используя метод ОЭПВО, определите пространственное строение молекул ICl_3 и IF_6 . Покажите, что ионы HO_3^- не могут быть плоскими.

37. Почему растворы I_2 в CCl_4 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ имеют различную окраску?

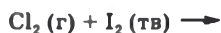
38.* Сравните стандартные энтальпии реакций горения одного моля фосфора до высших производных в кислороде, фторе, хлоре, парах брома. Изменится ли последовательность этих величин при замене фосфора на алюминий?

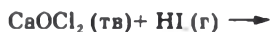
39. Напишите и обоснуйте схемы синтеза следующих веществ: а) свободного брома; б) KClO_3 из KCl ; в) ClO_2 ; г) HIO_3 из I_2 ; д) HBr из KBr . Покажите, как Вы будете выделять синтезируемое вещество в чистом виде.

40. Рассмотрите возможность взаимодействия иодида калия с хлором в различных средах и при различных условиях (при комнатной и повышенной температуре, в отсутствие растворителя и в растворах с различным pH, в условиях строгой стехиометрии и при большом избытке одного из реагентов и т. д.). Представьте себе, как Вы проведете опыт в каждом случае, оцените продукты взаимодействия и напишите уравнения реакций.

41. Аналогично рассмотрите возможность взаимодействия хлора с водой.

42. Закончите уравнения реакций:





21.3. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ VI ГРУППЫ

43. Напишите электронные конфигурации атомов халькогенов, указав не только занятые, но и вакантные атомные орбитали валентной оболочки. Покажите, чем отличается конфигурация атома кислорода от атомов остальных элементов группы. Какие степени окисления проявляет каждый из этих элементов?

44.* В чем различие в характере изменения значений: а) энергии ионизации I и б) энергии сродства к электрону A в ряду атомов халькогенов? Чем можно объяснить это различие?

45. Постройте схемы МО для молекул O_2 и S_2 . Определите порядок связи в этих молекулах. Объясните, почему они парамагнитны. Почему молекула S_2 неустойчива при стандартных условиях?

46. Объясните устойчивость молекулы S_8 при стандартных условиях.

47. Чем можно объяснить склонность кислорода образовывать кратные связи?

48. Какое явление называется аллотропией? В чем различие аллотропных видоизменений серы и кислорода? Как и почему меняется вязкость жидкой серы при повышении температуры?

49. Каков молекулярный состав паров серы? Как он меняется с изменением температуры?

50. Напишите уравнения реакций, определяющих появление озонового слоя в атмосфере Земли.

51. Через озонатор пропустили 5 л чистого кислорода и получили 4,5 л газа. Определите объемную долю озона в полученном газе.

52. Укажите примеры реакций, в которых свободная сера проявляет: а) окислительные; б) восстановительные свойства.

53. Приведите пример реакции, в которой свободный кислород O_2 выступает в роли восстановителя.

54. Сероводород может быть получен тремя принципиально различными путями: 1) прямым синтезом, 2) действием кислот на сульфиды, 3) гидролизом сульфидов. Составьте уравнения соответствующих реакций.

55. Невнимательный студент, получая сероводород, перепутал банки с кислотами и вместо соляной кислоты прилил к суль-

фиду железа концентрированную азотную кислоту. Он с удивлением наблюдал выделение бурого газа, а Вы напишите уравнение происшедшей реакции.

56. Дайте характеристику сероводородной кислоты. Какие молекулы и ионы находятся в равновесии в водном растворе сероводорода?

57. Как и почему меняется сила кислот в ряду H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te ?

58.* Оцените pH и концентрацию ионов S^{2-} в 0,1 М сероводородной кислоте, полагая, что концентрации ионов H^+ и HS^- определяются только первой стадией диссоциации ($K_a^I \approx 10^{-7}$, $K_a^{II} \approx 10^{-14}$). Во сколько раз изменится концентрация S^{2-} -ионов при изменении pH этого раствора на единицу?

59.* Рассчитайте степень гидролиза сульфида калия в 0,2 н. растворе и найдите pH раствора.

60. Водный раствор сероводорода, находящийся в контакте с воздухом, постепенно мутнеет. Объясните причину и напишите уравнение реакции.

61. Какое свойство проявляет сероводород при взаимодействии с галогенами? Напишите уравнения реакций, протекающих в растворе и в газовой фазе.

62.* К 50 мл подкисленного раствора иода в KI прилили несколько капель раствора, содержащего сульфид, селенид и теллурид натрия. Какой из халькогенов выпадет в осадок в этих условиях?

63.* Температура пламени горящей серы около 1500 К. Найдите значение константы равновесия $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{SO}_3$ при этой температуре, и, полагая, что парциальное давление кислорода внутри пламени составляет 0,01 атм, оцените отношение парциальных давлений SO_3 и SO_2 .

64. Оксид серы(IV) при стандартных условиях – газ, а оксид теллура(IV) – твердое неплавкое вещество. Какой вывод о характере связи в этих оксидах можно сделать на основании указанных фактов?

65. Используя модель ОЭПВО покажите, что молекулы HO_2 не могут быть линейными, а молекулы HO_3 – пирамидальными.

66.* Запишите всю цепочку равновесий, которые устанавливаются при растворении сернистого газа в воде. Запишите выражения всех констант равновесий.

67. Что общего между реакциями сернистой кислоты с сероводородом и серы со щелочью?

68. Запишите всю последовательность химических процессов получения серной кислоты из пирита.

69. Что называется олеумом? Каков состав пиросерной кислоты?

70. Как ведут себя при нагревании серная кислота, гидросульфат натрия, сульфаты калия, меди(II), железа(III)?

71.* Какая кислота – селеновая или селенистая – должна получиться при реакции селена с азотной кислотой?

72.* Какая из кислот H_2XO_4 является самым сильным окислителем?

73. Почему серная кислота является более сильной и более устойчивой кислотой, чем сернистая?

74. Напишите формулу тиосерной кислоты. Какова формальная степень окисления серы в тиосульфатном анионе? Почему сере можно приписать разные степени окисления?

75. Как получить тиосульфат натрия? Почему взаимодействие раствора тиосульфата с хлором и иодом дает различные продукты? Что происходит при нагревании тиосульфата натрия?

76. Невнимательная студентка, желая провести реакцию окисления тиосульфата, перепутала банки и вместо хлорной воды прилила к раствору тиосульфата соляной кислоты. Она с удивлением наблюдала образование осадка, а Вы напишите уравнение произошедшей реакции.

77. Каждый из халькогенов (кроме, естественно, кислорода) образует единственный гексагалогенид. Как можно объяснить отсутствие других гексагалогенидов?

78. Используя модель ОЭПВО, определите геометрическое строение молекулы SF_4 . Покажите, что молекулы XO_2F_2 не могут быть плоскими.

79.* Рассчитайте изменение энергии Гиббса ΔG_{298}° в реакции SF_6 с водяным паром. Как можно объяснить тот факт, что реально эта реакция не идет даже при $400^\circ C$?

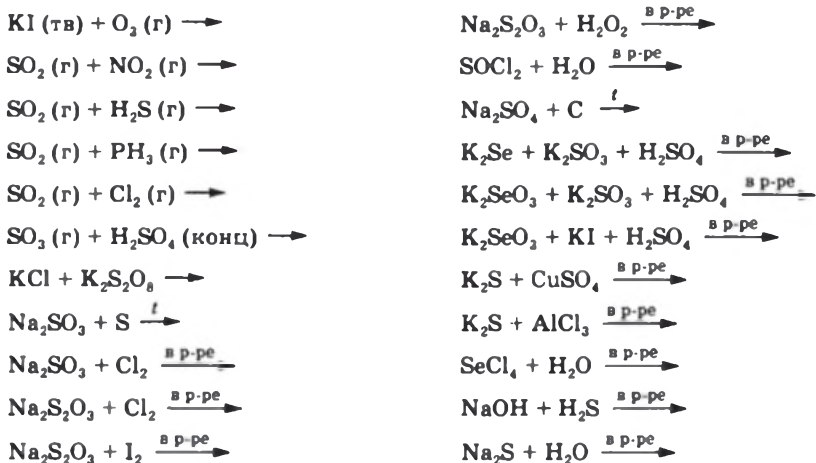
80. Напишите и обоснуйте схемы синтеза следующих веществ: а) Na_2S из свободной серы; б) $Na_2S_2O_3$; в) K_2SeO_4 из свободного селена; г) Al_2S_3 .

81. Напишите уравнение реакции получения SO_2 путем восстановления серной кислоты медью. Найдите, насколько больше будет объем SO_2 , полученный с тем же количеством серной кислоты, если в качестве восстановителя использовать серу.

82. Рассмотрите возможность взаимодействия дисульфида натрия с селенатом натрия в различных средах и при различных условиях (при комнатной и повышенной температурах, в отсутствие восстановителя и в растворах с различным значением pH, в условиях строгой стехиометрии, при большом избытке одного из реагентов и т. п.). Представьте себе, как провести опыт в каждом случае, оцените продукты взаимодействия и напишите уравнения соответствующих реакций.

83. Аналогично рассмотрите возможность взаимодействия серы и хлората калия.

84. Закончите уравнения реакций:



21.4. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ

85. Напишите электронные конфигурации атомов элементов V группы, указав не только занятые, но и вакантные атомные орбитали валентной оболочки. Покажите, чем отличается конфигурация атома азота от атомов остальных элементов группы. Какие степени окисления проявляет каждый из этих элементов?

86.* В чем различие в характере изменения значений: а) энергии ионизации I и б) энергии сродства к электрону A в ряду атомов элементов V группы? Чем можно объяснить это различие? Объясните причину отличия сродства к электрону атома азота от атомов соседних элементов?

87. Постройте схемы МО для молекул N_2 и P_2 . Определите порядок связи в этих молекулах. Объясните, почему они диамагнитны. Почему молекула P_2 неустойчива при стандартных условиях?

88. Чем можно объяснить склонность азота к образованию кратных связей?

89. Чем можно объяснить отсутствие у азота аллотропных модификаций?

90. В чем существенное различие в электронном строении молекул P_2 и P_4 ?

91. Какова пространственная структура красного фосфора?

92. Чем можно объяснить уменьшение устойчивости молекул X_4 в ряду $P - Bi$?

93. Какие изменения природы связи в простых веществах приводят к переходу от газа азота к металлу висмуту?

94. Объясните, почему азот, имея пять валентных электронов, может образовать только четыре ковалентные связи.

95. Перечислите соединения, которые образует азот с водородом.

96. Опишите электронное строение молекулы аммиака, используя метод ВС. Объясните, почему валентный угол в аммиаке (108°) не равен 90° ?

97. Дайте характеристику физических свойств аммиака. Объясните, почему температура кипения аммиака (-33°C) значительно выше, чем фосфина (-87°C), но много ниже, чем воды.

98.* Найдите уравнение температурной зависимости энергии Гиббса ΔG° для реакции синтеза аммиака. Определите температуру, при которой константа равновесия (K_p) равна 1. Выше или ниже этой температуры следует вести синтез аммиака? Покажите, что именно независимость K_p от давления приводит к увеличению выхода аммиака с увеличением давления.

99. Чем можно объяснить очень большую растворимость аммиака в воде? Какие молекулы и ионы существуют в водном растворе аммиака? Какой это электролит: сильный или слабый?

100. На основании теории Бренстеда – Лоури опишите кислотно-основное равновесие в водном растворе аммиака.

101. Каково строение иона аммония? Объясните, почему взаимодействие молекул аммиака и воды следует рассматривать как образование гидрата $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а не молекулы гидроксида аммония NH_4OH . Покажите, что молекула гидроксида аммония NH_4OH действительно не может существовать.

102.* Оцените температуру, при которой давление диссоциации хлорида аммония достигает атмосферного. Больше или меньше термическая устойчивость карбоната аммония?

103. В отличие от хлорида аммония, который разлагается при нагревании обратимо, хлорат аммония при нагревании разлагается со взрывом. Оцените наиболее вероятные продукты взрыва и напишите уравнения реакций.

104. Составьте уравнения реакций, которые могут протекать при взаимодействии аммиака а) с избытком газов: хлора, хлороводорода, кислорода, азота; б) с растворами: серной кислоты, едкого натра, сульфата меди(II), хлорида железа(III); в) с твердыми веществами: оксидом железа(II), хлоридом никеля(II), оксидом хрома(VI), оксидом магния. Укажите тип реакции.

105. Напишите формулы всех оксидов азота. Рассмотрите электронное строение молекул оксидов в методе ВС. Какие из оксидов должны димеризоваться?

106. * Почему при взаимодействии простых веществ образуется только оксид азота(II)? Найдите температуру, при которой константа равновесия синтеза NO равна 1. В какую сторону смещается это равновесие при понижении температуры?

107. Рассмотрите электронное строение молекулы NO, используя метод МО. Определите порядок связи. Как будет меняться энергия связи при переходе от NO к NO⁺ и NO⁻? Объясните, почему энергия связи в частице NO⁻ (1047 кДж · моль⁻¹) больше, чем в изoeлектронной ей молекуле N₂ (942 кДж · моль⁻¹).

108. Рассмотрите электронное строение молекул NO, N₂ и O₂, используя метод МО. Определите порядок связи в каждой молекуле. Покажите, что $\Delta H_f^\circ \text{NO}$ должна быть небольшой величиной.

109.* Докажите, что возможность каталитического окисления аммиака до NO, а не до N₂ определяется кинетическими, а не термодинамическими причинами.

110. Приведите уравнения реакций получения оксидов азота. Какие из них являются кислотными? Почему NO₂ называют смешанным ангидридом?

111. Напишите формулу закиси азота. Какова формальная степень окисления азота в этом оксиде? Почему азоту в нем можно приписать разные степени окисления?

112. Запишите последовательность реакций получения азотной кислоты из воздуха: а) через прямой синтез NO, б) через синтез аммиака.

113. Чем можно объяснить, что азотная кислота более сильная и термически более устойчивая, чем азотистая кислота?

114. Используя метод ОЭПВО, определите пространственное строение иона NO₃⁻. В чем отличие строения иона NO₃⁻ от ионов ClO₃⁻ и SO₃²⁻? Объясните, почему кинетическая активность азотной кислоты много больше, чем серной, и почему при взаимодействии азотной кислоты с металлами водород присутствует в газообразных продуктах реакций только как примесь.

115. Составьте уравнения реакций концентрированной азотной кислоты с иодом, серой, селеном, медью, цинком, магнием. В каких случаях и как будут меняться продукты восстановления азотной кислоты при уменьшении ее концентрации?

116. Сравните термическую устойчивость следующих соединений: HNO₂, HNO₃, KNO₃, Pb(NO₃)₂, AgNO₃. Почему кислоты и их соли тяжелых металлов менее устойчивы, чем соли щелочных металлов?

117. Какие орбитали атома фосфора принимают участие в образовании химических связей с другими элементами в таких молекулах и ионах, как PH₃, PH₄⁺, P₄, PCl₃, PF₆⁻, PCl₅, PO₄³⁻, HPO₃²⁻?

118. Какой фосфор (красный, белый, черный) получают в свободном состоянии непосредственно из природных соедине-

ний? Напишите уравнение реакции и укажите условия ее проведения.

119. Какие соединения образует фосфор с водородом? Как построены фосфористые водороды? Чем можно объяснить особую растворимость в воде фосфина по сравнению с более сложными соединениями?

120. Какое строение имеет ион фосфония? Объясните, почему из сравнения валентных углов в молекулах аммиака (108°) и фосфина (92°) можно сделать вывод о меньшей устойчивости иона фосфония по сравнению с ионом аммония.

121. Каковы условия получения солей фосфония? Как они взаимодействуют с водой?

122. Каков состав и каковы структуры фосфористого и фосфорного ангидридов? Объясните, почему молекулы P_4O_6 и P_4O_{10} нельзя рассматривать как димеры молекул P_2O_3 и P_2O_5 , а следует считать простейшими молекулами этих ангидридов. Почему все-таки при написании реакций с их участием часто пользуются формулами P_2O_3 и P_2O_5 ?

123. Существует ли разница в продуктах взаимодействия фосфористого ангидрида с холодной и горячей водой?

124. Каковы состав и основность фосфорноватистой и фосфористой кислот?

125. Какие процессы происходят при гидратации фосфорного ангидрида? В чем разница между гидратацией его холодной и горячей водой?

126.* Объясните различие в значениях pH растворов одно-, двух- и трехзамещенных фосфатов натрия.

127. Существуют все четыре тригалогенида фосфора, но только три пентагалогенида. Какой пентагалогенид не существует и почему?

128. Пентагалогениды фосфора получают прямым синтезом из элементов, а тригалогениды – косвенным путем. Объясните, почему чистый трихлорид фосфора проще получить из PCl_3 , чем прямым синтезом. Чем следует восстанавливать PCl_5 ?

129. Объясните, почему экспериментатор, проводящий гидролиз любого тригалогенида фосфора, всегда ощущает неприятный запах фосфористых водородов. Напишите уравнения реакций, приводящих к появлению PH_3 при гидролизе PCl_3 .

130. Какие вещества получаются при взаимодействии пентагалогенидов фосфора с небольшим количеством воды? К какому классу соединений относятся получающиеся соединения фосфора?

131. Дайте общую характеристику элементов подгруппы мышьяка.

132. Валентные углы в молекулах гидридов PH_3 , AsH_3 , SbH_3 близки к 90° . Что можно сказать на основании этого факта о склонности молекул гидридов к образованию донорно-акцепторных связей?

133. Чем можно объяснить тот факт, что растворимость PH_3 , AsH_3 , SbH_3 в воде много меньше, чем аммиака?

134. При добавлении даже очень небольших количеств As_2O_3 (или любых других соединений мышьяка) в реагирующую систему $\text{Zn} + \text{HCl}$, вместе с водородом начинает выделяться арсин (реакция Марша). Составьте уравнение этой реакции.

135. Проследите, как меняется соотношение устойчивости форм Э(III) и Э(V) в ряду $\text{N} - \text{Bi}$. Как можно получить соединения мышьяка, сурьмы и висмута в высших степенях окисления этих элементов?

136. Составьте уравнения реакций окисления фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута азотной кислотой. Как можно объяснить различие продуктов окисления?

137. Как получают и какими свойствами обладают гидроксиды сурьмы и висмута?

138.* Как получают висмутат натрия? Напишите уравнение реакции. Почему реакцию окисления висмута(III) следует вести в щелочной среде?

139. Хлориды элементов подгруппы мышьяка сильно гидролизуются в растворе. Составьте уравнения реакций и сравните продукты гидролиза пентахлоридов фосфора и сурьмы.

140. Каковы значения pH растворов хлорида и нитрата висмута? Что будет происходить, если изменять pH в ту или другую сторону?

141. При добавлении небольшого количества раствора сульфида аммония к раствору хлорида мышьяка или сурьмы выпадают осадки соответствующих сульфидов. Если же сливать растворы в обратной последовательности – к избытку раствора сульфида аммония добавлять небольшое количество раствора хлорида (AsCl_3 или SbCl_3), то осадки не выпадают. Объясните наблюдаемые явления и напишите уравнения соответствующих реакций.

142. Проследите изменение характера связи в трихлоридах от NCl_3 до BiCl_3 . Объясните, почему при гидролизе трихлорида азота не образуется HCl ; почему при гидролизе трихлорида фосфора всегда появляется фосфин; почему при разбавлении раствора SbCl_3 выпадает осадок, а при разбавлении раствора AsCl_3 – нет; почему осадок, выпадающий при гидролизе SbCl_3 , следует рассматривать как оксохлорид сурьмы, а осадок, выпадающий при гидролизе трихлорида висмута, – как хлорид висмута.

143. Рассчитайте значения восстановительного потенциала системы $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$ (г), для которой $E^\circ = 0,77 \text{ В}$:

а) при $\text{pH} = 1; 3; 7$, если $[\text{NO}_3^-] = 1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $P(\text{NO}_2) = 1 \text{ атм}$;

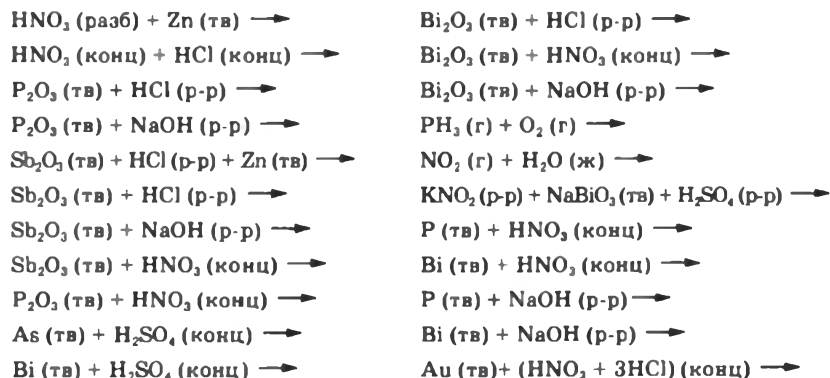
б) при $[\text{NO}_3^-] = 0,01; 0,1; 1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, если $\text{pH} = 0$ и $P(\text{NO}_2) = 1 \text{ атм}$. Постройте график зависимости $E(\text{NO}_3/\text{NO}_2(\text{г}))$ от $\lg [\text{NO}_3^-]$.

144. Напишите и обоснуйте схемы синтеза следующих веществ: а) HNO_3 из N_2 ; б) H_3PO_3 из $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; в) Sb_2O_3 из SbCl_3 ; г) BiCl_3 из $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$; д) AsH_3 из As .

145. Рассмотрите возможность взаимодействия фосфора с хлором в различных средах и при различных условиях (при комнатной и повышенной температурах, в отсутствие растворителя и в растворах с различным значением pH , в условиях строгой стехиометрии, при большом избытке одного из реагентов и т. п.). Представьте себе, как провести опыт в каждом случае, оцените продукты взаимодействия и напишите уравнения соответствующих реакций.

146. Аналогично рассмотрите возможность взаимодействия мышьяка с иодом.

147. Закончите уравнения реакций:



21.5. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

148. Напишите электронные конфигурации атомов элементов IV группы, указав не только занятые, но и вакантные атомные орбитали валентной оболочки. Покажите, чем отличается конфигурация атома углерода от атомов остальных элементов группы. Какие степени окисления проявляет каждый из этих элементов?

149.* В чем различие в характере изменения значений: а) энергии ионизации I и б) энергии сродства к электрону A в ряду атомов элементов IV группы? Чем можно объяснить это различие?

150. Постройте схемы МО для молекул C_2 и Si_2 . Определите порядок связи в этих молекулах. Объясните, почему они диамагнитны. Почему все молекулы X_2 элементов IV группы неустойчивы при стандартных условиях?

151. Какое положение занимают химические элементы IV группы в периодической системе? Что отличает IV группу периодической системы от других групп? В чем главная особенность химического элемента № 6?

152. Какую кристаллическую решетку образуют атомы углерода в алмазе и графите? Каковы структуры карбинов и фуллеренов?

153. Какие орбитали атомов углерода принимают участие в образовании связей в соединениях CH_4 , C_2H_4 , CCl_4 , CO , CO_2 , CO_3^{2-} ? Какой тип связей (σ , π) реализуется в них? Какова пространственная конфигурация этих молекул?

154. Если взять элементы, окружающие углерод, – бор, алюминий, кремний, фосфор, азот, – то все они образуют гидриды, так или иначе взаимодействующие с водой. Однако, метан – бо́лотно́й газ – с водой не реагирует. Почему?

155. Объясните, почему, когда говорят о теплоте *сгорания* метана, приводят значение $-890 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а когда говорят о теплоте *горения* метана утверждают, что она равна $-802 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

156. Какие соединения называются карбидами металлов? Почему соединение кальция с углеродом называется ацетиленидом кальция? Какова разница в структуре карбидов кальция и алюминия? Как они реагируют с водой?

157. Постройте схему МО для молекулы CO . Определите порядок связи в ней. Покажите, что энергия связи в молекуле CO должна быть больше, чем в молекуле N_2 .

158.* Подобно сере, углерод образует два устойчивых оксида. Температура горящего углерода того же порядка, что и серы – около 1500 К. Проанализируйте, почему при горении серы образуется низший оксид (SO_2), а при горении углерода – высший.

159.* Какое равновесие устанавливается при нагревании углерода в атмосфере CO_2 ? Найдите, при какой температуре константа этого равновесия равна 1. Покажите, что именно это равновесие является причиной накопления сажи в дымоходах печей и причиной термодинамической неустойчивости оксида углерода(II) при стандартных условиях.

160.* Найдите ΔG° реакции диспропорционирования оксида углерода(II) при стандартных условиях. Объясните, почему CO существует при комнатной температуре.

161. Оксид углерода(II) считается безразличным оксидом, однако его реакция со щелочью позволяет рассматривать CO как

ангидрид кислоты. Напишите уравнение этой реакции и объясните, почему ее проводят при нагревании и под давлением.

162. Как получают оксид углерода(II) в лабораторных условиях?

163. Какое свойство СО позволяет использовать его в металлургии при получении металлов?

164.* Покажите, что источник генераторного газа может работать непрерывно, а источник водяного газа – только периодически.

165. Как получают оксид углерода(IV) в лабораторных условиях?

166. Опишите электронное строение молекулы CO_2 в методе ВС. Используя метод ОЭПВО, покажите, что она имеет линейную конфигурацию.

167. Запишите всю цепочку равновесий, устанавливающихся при растворении углекислого газа в воде. Напишите выражения констант всех равновесий. Как влияет добавление кислот или щелочей на совокупность равновесий?

168. Оцените значения pH: а) 0,1 М раствора карбоната натрия и б) 0,1 М раствора гидрокарбоната натрия.

169.* Предскажите, как должны меняться температуры разложения карбонатов в ряду $\text{MgCO}_3 - \text{BaCO}_3$? Рассчитайте температуры, при которых давления диссоциации MgCO_3 и BaCO_3 равны 101 кПа, и сравните с Вашим предсказанием.

170.* Рассчитайте тепловой эффект реакции горения жидкого CCl_4 и объясните, почему тетрахлорид углерода используется в огнетушителях.

171. Опишите электронное строение молекулы CN, используя метод ВС. Постройте для нее схему МО. Покажите, что по многим свойствам молекула CN должна быть похожа на атом галогена: легко образовывать молекулу $(\text{CN})_2$; реагировать с водородом; иметь большое сродство к электрону.

172. Опишите электронное строение молекулы сероуглерода, используя метод ВС. Используя метод ОЭПВО, покажите, что она имеет линейную конфигурацию. Напишите уравнения реакций: горения CS_2 , его гидролиза, взаимодействия с сероводородом.

173. Кремний в простом веществе имеет кристаллическую решетку алмаза, но в отличие от него кремний не прозрачен, имеет существенно меньшую твердость (7 вместо 10) и плавится при гораздо более низкой температуре (1417 °С вместо 4000 °С). Чем можно объяснить такие изменения свойств соединений, имеющих одинаковый тип кристаллических решеток?

174. Сравните физико-химические свойства (строение, устойчивость, отношение к воде) простейших гидридов углерода и кремния и обсудите причины их различия. Объясните, почему кремний не образует столь многочисленных гидридов, как углерод.

175. В чем основная причина столь большой разницы в физических свойствах высших оксидов углерода и кремния?

176. Как из SiO_2 получить какое-нибудь растворимое соединение кремния?

177. В чем сходство и почему столь различны внешние проявления реакций с соляной кислотой растворимых силикатов и карбонатов?

178.* Найдите ΔG° реакции диспропорционирования оксида кремния(II) при стандартных условиях. Объясните, почему SiO , в отличие от CO , не существует при комнатной температуре.

179. Растворы силиката и карбоната калия, оба 0,01 М, нагрели до кипения и остудили. Одинаковы или нет значения pH полученных растворов? Объясните почему.

180. Сравните физико-химические свойства (строение, устойчивость, отношение к воде) и обсудите причины их различия для аналогичных по составу соединений углерода и кремния: CO_2 – SiO_2 , CH_4 – SiH_4 , CCl_4 – SiCl_4 , CF_4 – SiF_4 .

181. Приведите примеры соединений, в которых кремний имеет координационное число больше, чем 4. Какие орбитали атома кремния участвуют в их образовании?

182. Дайте общую характеристику элементов подгруппы германия.

183. Каково положение олова и свинца в ряду напряжений? Как они реагируют с кислотами и щелочами?

184.* Найдите ΔG° реакций диспропорционирования оксидов SnO и PbO при стандартных условиях. Какой вывод об относительной восстановительной способности оксидов олова и свинца можно сделать по этим данным?

185. Какими реакциями можно перевести олово в α - и β -оловяные кислоты, из них в станнит натрия, из него в оксид олова(IV)?

186. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства гидроксидов Sn(II) и Pb(II) . В чем их различие?

187. Раствор какой из солей: $\text{Pb(NO}_3)_2$ или $\text{Sn(NO}_3)_2$ – при равных концентрациях имеет большее значение pH?

188. Какое соединение: SnCl_2 или SnCl_4 , – гидролизруется сильнее? Какой из гидроксидов: Sn(II) или Sn(IV) – обладает более сильными основными свойствами?

189. Как можно получить из свинца его оксид и диоксид, и из диоксида – оксид?

190.* Рассчитайте стандартные значения изменений энергии Гиббса в реакциях гидролиза жидких CCl_4 и SiCl_4 до оксидов. Объясните, почему SiCl_4 дымит на влажном воздухе, а CCl_4 может использоваться для экстракции галогенов из водных растворов. К какому из хлоридов ближе по свойствам SnCl_4 ?

191. Тетрафторид кремния легко и полностью реагирует с HF, а CF₄ не может вступать в такую реакцию. Напишите уравнение этой реакции и объясните различие в поведении тетрафторидов. Как будут вести себя в отношении HF остальные тетрафториды четвертой группы?

192. Составьте уравнения реакций с азотной кислотой всех элементов от углерода до свинца. Объясните различие в продуктах реакций.

193. Какой элемент окисляется в реакции: а) SiH₄ + Cl₂ (избыток); б) CS₂ + O₂ (избыток)?

194. Как будут протекать реакции: а) при добавлении нескольких капель разбавленной серной кислоты в стакан с концентрированным раствором Na₂CO₃; б) при добавлении нескольких капель того же раствора соды в стакан с разбавленной серной кислотой?

195. Напишите и обоснуйте схемы синтеза следующих веществ: а) CO; б) SiCl₄ из SiO₂; в) SnSO₄; г) PbO₂; д) K₂SnCl₆.

196. Рассмотрите возможность взаимодействия кремния с хлороводородом в различных средах и при различных условиях (при комнатной и повышенной температурах, в отсутствие растворителя и в растворах с различным значением pH, в условиях строгой стехиометрии, при большом избытке одного из реагентов и т. п.). Представьте себе, как Вы проведете опыт в каждом случае, оцените продукты взаимодействия и напишите уравнения соответствующих реакций.

197. Аналогично рассмотрите возможность взаимодействия оксида олова (II) с дисульфидом натрия.

198. Закончите уравнения реакций:



21.6. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ

199. Напишите электронные конфигурации атомов элементов III группы, указав не только занятые, но и вакантные атомные орбитали валентной оболочки. Покажите, чем отличается конфигурация атома бора от атомов остальных элементов группы. Какие степени окисления проявляет каждый из элементов?

200.* В чем различие в характере изменения значений: а) энергии ионизации I и б) энергии сродства к электрону A в ряду атомов элементов III группы? Чем отличаются последовательности значений I и A от аналогичных характеристик элементов IV–VII групп? Проследите, как на этих характеристиках проявляется вторичная периодичность.

201. Постройте схемы МО для молекул B_2 и Al_2 . Определите порядок связи в этих молекулах. Объясните, почему они парамагнитны. Почему все молекулы X_2 элементов III группы неустойчивы при стандартных условиях?

202. Какое положение занимают химические элементы III группы в периодической системе? Что отличает эту группу периодической системы от других групп?

203. Какую кристаллическую решетку образуют атомы бора в простом веществе и в чем его отличие от простых веществ остальных элементов группы?

204. Как получают бор в свободном состоянии?

205. Как взаимодействует бор с металлами? Напишите уравнение реакции бора с магнием. Что будет получаться при действии на полученный продукт: а) соляной кислотой; б) азотной кислотой?

206. Рассмотрите, используя метод ВС электронное строение молекул всех гидридов p -элементов второго периода. В чем отличие молекулы BH_3 от остальных молекул? К чему оно приводит?

207. Используя схему МО для трехцентровых связей, покажите, чем связь $B-H-B$ в диборане отличается от водородной связи в ионе $(F-H-F)^-$.

208. Напишите уравнение реакции диборана с гидридом лития.

209. Боргидрид лития используют в полевых условиях для получения водорода. Напишите уравнение его реакции с водой и покажите, что она дает максимально возможный объем водорода на единицу массы из всех реагирующих с водой веществ.

210. Боргидриды проявляют сильные восстановительные свойства. Напишите уравнения реакций боргидрида натрия с водой, раствором щелочи, соляной и азотной кислотами.

211. Как получить борный ангидрид? Как объяснить тот факт, что при подкислении раствора буры осаждается борная кислота?

212. Объясните, что происходит при нейтрализации борной кислоты избытком щелочи.

213. Изобразите графическую формулу сложного эфира, образующегося при взаимодействии борной кислоты с метиловым спиртом.

214. Напишите уравнение гидролиза тетрабората натрия (две стадии).

215. Какой состав имеет “ювелирная бура” и что такое “перл буры”?

216. Рассмотрите в методе ВС электронное строение молекулы BF_3 и обсудите возможность существования аниона BF_4^- . Сильная или слабая кислота соответствует этому аниону? Почему в водных растворах не существует ион BCl_4^- ?

217. Какое положение занимает алюминий в ряду напряжений металлов? Как он относится к кислороду воздуха, воде, кислотам и щелочам? Почему алюминий не реагирует с холодной азотной кислотой?

218. Гидрид алюминия существует только в твердом состоянии и легко разлагается при нагревании. Координационное число алюминия в твердом гидриде равно 6. Покажите, что в этом соединении все атомы водорода участвуют в трехцентровых связях.

219. Объясните, какие свойства защитной пленки оксида алюминия позволяют ей так надежно защищать металл от взаимодействия с кислородом и водой.

220.* Объясните, почему в реакциях металлотермии чаще всего используется алюминий. Рассчитайте тепловые эффекты реакций алюминия с CuO , SnO , SiO_2 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 .

221. Какими свойствами обладает гидроксид алюминия? Будет ли он реагировать с избытком каждого из растворов: серной кислоты, гидроксида натрия, перманганата калия, иодида натрия? Напишите уравнения возможных реакций.

222. Какое из соединений сильнее всего гидролизруется, переходя в раствор: сульфат, сульфид или ацетат алюминия?

223. Можно ли выделить из водного раствора сульфид и карбонат алюминия?

224. Рассмотрите в методе ВС электронное строение молекулы Al_2Cl_6 .

225. В какой форме – мономера или димера – существует в парообразном состоянии хлорид алюминия? Как смещается равновесие $2\text{AlCl}_3(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{г})$ при изменении температуры?

226. Дайте характеристику элементов подгруппы галлия.

227. Какие особенности электронного строения атома таллия определяют возможность устойчивого существования иона Tl^+ ?

228. Объясните строение вполне устойчивого диамагнитного соединения с простейшей формулой $TlCl_2$.

229. Напишите уравнения реакций гидролиза следующих солей и укажите реакцию раствора: $Al(NO_3)_3$, $GaCl_3$, Tl_2CO_3 , Na_3BO_3 .

230. Вычислите степень гидролиза по первой ступени в 0,05 М растворах сульфатов алюминия, галлия, индия (K^{III} для $M(OH)_3$ равны $1 \cdot 10^{-9}$, $1 \cdot 10^{-11}$, $1 \cdot 10^{-10}$ соответственно для гидроксидов алюминия, галлия, индия).

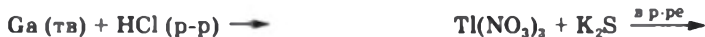
231. Напишите и обоснуйте схемы синтеза следующих веществ:

а) В из $Na_2B_4O_7$; б) $AlCl_3$ (безводн) из Al; в) Al_2S_3 ; г) $Tl_2(SO_4)_3$ из Tl.

232. Рассмотрите возможность взаимодействия нитрата алюминия и сульфида натрия в различных средах и при различных условиях (при комнатной и повышенной температурах, в отсутствие растворителя и в растворах с различным значением pH, в условиях строгой стехиометрии, при большом избытке одного из реагентов и т. п.). Представьте себе, как Вы проведете опыт в каждом случае, оцените продукты взаимодействия и напишите уравнения соответствующих реакций.

233. Аналогично рассмотрите возможность взаимодействия трихлорида алюминия с аммиаком.

234. Закончите уравнения реакций:



21.7. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ I И II ГРУПП

235. Напишите электронные конфигурации атомов s-элементов I и II групп и покажите, чем они отличаются от конфигураций атомов p-элементов?

236.* В чем отличие энергий сродства к электрону A атомов элементов II группы от этой характеристики атомов элементов I и III групп? Чем объясняется это отличие?

237. Постройте схемы МО для молекул Li_2 и Be_2 . Определите порядок связи в этих молекулах. Объясните, почему они неустойчивы при стандартных условиях?

238. Исходя из представлений зонной теории, объясните, почему простые вещества элементов II группы являются металлами, а не одноатомными газами.

239. В чем причина сходства многих химических свойств бериллия и алюминия?

240. Почему, в соответствии с современной номенклатурой химических соединений, следует изображать формулы гидридов щелочных металлов как LiH , а не HLi ?

241. Каков характер гибридизации АО бериллия в линейной молекуле BeH_2 ?

242.* Чем обусловлено различие в характере изменения энthalпий образования гидридов щелочных и щелочноземельных металлов в рядах $\text{Li} - \text{Cs}$ и $\text{Be} - \text{Ba}$ по сравнению с изменением этой характеристики гидридов в рядах $\text{F} - \text{I}$ и $\text{O} - \text{Te}$?

243. Напишите уравнения реакций гидридов натрия и кальция с водой, с соляной кислотой, с раствором гидроксида калия.

244. Существуют ли условия, в которых гидриды щелочных металлов могут вступать в обменные реакции такие как, например, $2\text{NaH} + \text{CaCl}_2 = \text{CaH}_2 + 2\text{NaCl}$?

245. Образование пероксидов, супероксидов, озонидов есть условно свойство кислорода. Объясните, почему среди бинарных неорганических соединений это свойство кислорода в полной мере проявляется только в соединениях с элементами первой группы.

246. Напишите уравнения реакций горения в кислороде металлов от Li до Cs .

246. Напишите уравнения реакций пероксида натрия с водой, иодоводородной кислотой, сернистой кислотой, углекислым газом.

247. Напишите уравнения реакций супероксида калия с оксидами: азота(IV), серы(IV), углерода(IV), хлора(IV), кремния(IV).

248. Как можно получить нормальный оксид калия?

249. Гидроксид бериллия, подобно гидроксиду алюминия, амфотерен. Напишите уравнения реакций этих гидроксидов со щелочью и объясните, почему с формальных позиций, при одинаковых условиях и при отсутствии избытка щелочи электропроводимость одного раствора должна быть в полтора раза больше, чем другого.

250. Кусочки четырех металлов: лития, калия, магния и бария – сожгли на воздухе. Продукты каждой реакции растворили в соляной кислоте, причем в одном случае растворение сопровождалось выделением газа. К полученным растворам добавили избыток раствора щелочи и теперь в двух случаях наблюдалось выделение газа. Напишите уравнения всех упомянутых реакций и укажите, из какого раствора и при какой реакции выпал осадок.

251. Напишите уравнения реакций процесса получения соды по методу Сольве. Объясните, почему таким путем получают только карбонат натрия, но не калия.

252. Вычислите, какой объем CO_2 при стандартных условиях нужно пропустить в 450 г 15 %-го раствора карбоната натрия для перевода его в гидрокарбонат. Найдите массу выпавшего в осадок гидрокарбоната натрия, растворимость которого при этих условиях составляет 10,0 г/100 г H_2O .

253. Существует ли такая средняя соль калия, при гидролизе которой получается отчетливо кислый раствор?

254.* В изолированной системе повели реакцию 1,0 моль оксида кальция с 1,0 моль жидкой воды. Найдите тепловой эффект реакции и рассчитайте, на сколько градусов должна повыситься температура в системе. Теплоемкость полученного продукта $C_p = 87 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

255. Присутствие каких солей в растворе определяет временную и постоянную жесткость воды?

256. Масса осадка, выпавшего после кипячения 345 мл воды, содержащей гидрокарбонат кальция, равна 3,2 мг. Найдите временную жесткость воды.

257. Найдите объем 0,10 н. раствора NaOH , который необходимо добавить для умягчения к 1,30 л воды, имеющей временную жесткость $2,30 \text{ мэкв} \cdot \text{л}^{-1}$.

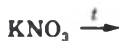
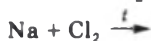
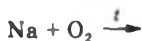
258. Завод потребляет в сутки 300 т воды с жесткостью $0,01 \text{ мэкв} \cdot \text{л}^{-1}$. Найдите массу суточного расхода катионообменной смолы, имеющей емкость $5 \text{ мэкв} \cdot \text{г}^{-1}$, необходимую для обеспечения завода водой, имеющей исходную жесткость $0,12 \text{ мэкв} \cdot \text{л}^{-1}$.

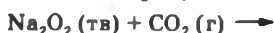
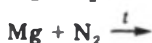
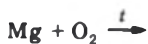
259. На поверхности расплавленного нитрата калия сера горит ослепительно белым пламенем. Как Вы считаете, какой оксид серы при этом образуется?

260. После прогрева до 500°C хлорид кальция широко используется для осушения газов. На каком свойстве соли основано такое ее использование? Можно ли заменить хлорид кальция его фторидом, сульфатом, нитратом, фосфатом или карбонатом?

261. Выстрел из охотничьего ружья патроном, снаряженным черным порохом, сопровождается белым дымом и отчетливым запахом сероводорода. Напишите уравнение реакции горения черного пороха и объясните, почему дым белый и откуда берется сероводород.

262. Закончите уравнения реакций:





21.8. ВВЕДЕНИЕ В КООРДИНАЦИОННУЮ ХИМИЮ

263. Сформулируйте как можно более кратко основные положения методов описания электронного строения комплексных соединений: метода валентных связей, теории кристаллического поля, теории поля лигандов, метода молекулярных орбиталей.

264. Как связаны магнитные свойства частицы с ее электронным строением?

265. Может ли быть отдельный атом или ион диамагнитным, ферромагнитным, парамагнитным?

266. Какие 3d-элементы и в каких степенях окисления могут образовывать ионы с конфигурацией: а) d^3 , б) d^5 , в) d^8 ?

267. Определите значения координационных чисел центральных атомов в комплексных частицах с монодентатными лигандами: CoCl_4^- , Ni(CO)_4 , Fe(CN)_6^{3-} , VCl_3 , FeO_4^{2-} , HMn(CO)_5 , $\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4$, FeNO(CN)_5^{2-} , $\text{CrBr}_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, CuCl_2 .

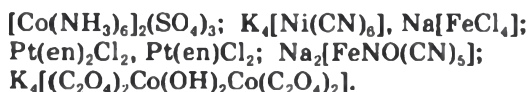
268. Может ли комплексное соединение не иметь в своем составе: а) внешней координационной сферы, б) внутренней координационной сферы?

269. Объясните, почему представления об изомерии в неорганической химии связаны в основном с комплексными соединениями.

270. Комплексные соединения железа с координационным числом 4 обычно тетраэдрические, а аналогичные соединения платины – плоскочватратные. Укажите число геометрических изомеров соединений: KFeF_4 , K_2FeCl_4 , $\text{FeCl}_2(\text{OH})_2$, K_2PtCl_4 , $\text{Pt(NH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{KPt(NH}_3)_3\text{Cl}_3$, $\text{Pt(NH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Pt(NH}_3)_4\text{Cl}_2$.

271. Сколько различных изомеров можно ожидать для соединений $\text{MA}_4(\text{BB})$ и $\text{MA}_2(\text{BB})_2$, если А — монодентатный лиганд, а ВВ — бидентатный?

272. Назовите каждое из следующих соединений (en – этилендиамин):



273. Напишите формулы для каждого из следующих соединений: тетраамминдихлорпалладий(II) сульфат, аквахлоро-бис-(этилендиамин)родий(III) хлорид, калия гексахлороплатинат(IV), кальция диамминдиоксалатокобальтат(III), *транс*-дихлородиамминопалладий(II), октааммин-μ-амидо-μ-гидроксидикобальт(III) сульфат.

274. Изобразите с позиции ТКП характер расщепления *d*-орбиталей центрального иона в полях, образующихся вокруг него при октаэдрическом, тетраэдрическом и квадратном расположении лигандов.

275. При каких конфигурациях d^n центрального иона, находящегося в октаэдрическом поле лигандов, могут, а при каких не могут реализоваться и высоко- и низкоспиновые состояния комплексов?

276. Дайте определение энергии экстрасtabilизации полем лигандов (ЭСПЛ).

277. Изобразите с позиции ТКП характер расщепления *d*-орбиталей центрального иона в октаэдрическом поле. Найдите значения ЭСПЛ в единицах $\Delta_{\text{окт}}$ для высокоспиновых частиц с электронной конфигурацией центрального иона d^3, d^5, d^7, d^9 и для низкоспиновых частиц с конфигурацией d^2, d^4, d^6, d^8 . Запишите электронное строение всех упомянутых частиц в терминах t_{2g} - и e_g -орбиталей.

278. Изобразите с учетом ЭСПЛ энтальпийную диаграмму образования комплексного иона CrCl_6^{3-} по реакции $\text{Cr}(\text{кр}) + 3\text{Cl}_2(\text{г}) + 3\text{e}^- = \text{CrCl}_6^{3-}$.

279. Определите значения ЭСПЛ в единицах $\Delta_{\text{окт}}$ для высокоспиновых комплексов ионов $\text{Co}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ в октаэдрическом и тетраэдрическом окружениях, считая $\Delta_{\text{тетр}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{окт}}$. Для какого окружения и для какого иона величина ЭСПЛ максимальна, а в каком случае минимальна?

280. Считая, что $\Delta_{\text{тетр}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{окт}}$, определите для какой конфигурации d^n и каких состояний комплексов (высоко- и низкоспиновых) ЭСПЛ в тетраэдрическом поле будет больше, чем в октаэдрическом.

281. Какова энергия стабилизации полем лигандов (в единицах $\Delta_{\text{окт}}$) комплексов со следующими электронными конфигурациями центральных ионов: d^5 – низкоспиновый октаэдрический, d^8 – высокоспиновый октаэдрический, d^7 – тетраэдрический, d^5 – высокоспиновый октаэдрический, d^4 – тетраэдрический.

282. Как природа связи сказывается на положении лигандов в спектрохимическом ряду? Какие свойства π -связи лиганда (π -донорные и π -акцепторные) приводят к увеличению, а какие к уменьшению величины $\Delta_{\text{окт}}$ по сравнению с σ -донорными лигандами?

283. Чем в общем случае определяется инертность и лабильность комплексной частицы?

284. В чем различие механизмов обмена лигандов S_{N1} и S_{N2} ?

285. В чем заключается эффект *транс*-влияния?

286. Будет ли скорость обмена $ML_3X + X = ML_2X_2 + L$ зависеть от положения лиганда X в ряду *транс*-влияния?

287. Что такое “хелатный эффект”?

288. Напишите все последовательные (K) и общие (β) константы устойчивости следующих комплексов: $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$, $[Cr(en)_3]^{3+}$, $[FeCl_4]^-$. Предскажите, какая из последовательных констант будет самой большой, а какая самой маленькой.

289. Предскажите возможность искажения правильной геометрии следующих ионов: $[Co(CN)_6]^{3-}$ – диамагнитный, $[NiF_6]^{4-}$ – два неспаренных электрона, $[CrF_6]^{4-}$ – четыре неспаренных электрона, $[AuCl_4]^-$ – диамагнитный, $[FeCl_4]^-$ – пять неспаренных электронов.

21.9. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРВОГО ПЕРЕХОДНОГО РЯДА

290. Напишите электронные конфигурации атомов элементов первого переходного ряда и покажите, чем отличаются конфигурации атомов хрома и меди от остальных элементов ряда. Какие степени окисления проявляет каждый из 3d-элементов?

291. Как меняется ЭСПЛ ионов $[M(H_2O)_6]^{2+}$ в ряду Sc – Zn?

292. Проанализируйте сходство и различие в свойствах (кислотно-основных, окислительно-восстановительных, устойчивости, инертности) монооксидов MO элементов первого переходного ряда.

293. Точно так же проанализируйте сходство и различие в свойствах диоксидов MO_2 элементов первого переходного ряда.

294. Среди каких оксидов: MO или MO_2 – больше соединений переменного состава? Как это можно объяснить?

295. Есть ли различие в понятиях “фаза переменного состава” и “соединение переменного состава”?

296. Почему соединения переменного состава не встречаются среди высших оксидов, таких как M_2O_3 , MO_3 или M_2O_7 ?

297.* Оцените температуры, при которых константы равновесий восстановления водородом монооксидов Ti, V, Mn, Fe, Co,

Ni, Cu, Zn до металлов равны 1. Определите, какие металлы могут, а какие не могут быть получены таким путем в реальных условиях (при $T < 1500 \text{ K}$).

298. Запишите ряд высших хлоридов 3d-элементов и проанализируйте изменение свойств (см. задачу 292) соединений в этом ряду.

299. Какие свойства тетрахлорида титана делают его пригодным для создания дымовых завес?

300.* Парообразный тетрахлорид титана легко восстанавливается водородом до твердого трихлорида. Оцените температуру, при которой константа этого равновесия равна 1.

301. При нагревании до 500°C твердый TiCl_3 диспропорционирует на ди- и тетрахлорид. Напишите уравнение реакции, укажите фазовый состав ее участников и объясните, почему реакции такого типа являются наилучшим способом получения низших галогенидов многих переходных металлов.

302. В водном растворе трихлорид титана уже при обычных условиях легко окисляется кислородом воздуха. Составьте уравнения реакций его окисления в сильно кислом и в нейтральном растворах.

303. После полного испарения $0,4725 \text{ г}$ хлорида железа(III) при температуре 278°C в ампуле объемом $75,0 \text{ мл}$ установилось давление $87,69 \text{ кПа}$. Определите истинную формулу хлорида железа(III) в газовой фазе.

304.* Для перехода $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$ восстановительный потенциал $E^\circ = -0,036 \text{ В}$ отрицателен. Почему же при взаимодействии металла с соляной кислотой и другими неокисляющими кислотами всегда получается только Fe^{2+} ?

305. Слиты $0,1 \text{ М}$ прозрачные подкисленные растворы хлорида железа(III) – желто-бурый и хлорида титана(III) – фиолетовый. Полученный раствор практически бесцветный, но мутный. Напишите уравнение реакции.

306. Приготовлен раствор, содержащий $0,10 \text{ М}$ хлорида железа(III) – желто-бурый и $0,10 \text{ М}$ хлорида никеля(II) – зеленый. К раствору добавлен избыток раствора аммиака. Напишите уравнения реакций, в результате которых раствор стал ярко-синим и мутным. Объясните, каким будет цвет выпавшего осадка.

307. Предложите простейший способ, позволяющий различить внешне одинаковые растворы сульфата меди и сульфата ванадила.

308. Если раствором едкого натра подействовать на горячий и на холодный растворы сульфата меди, выпадают осадки разных цветов. В каком случае выпадает черный осадок? Объясните почему.

309. Невнимательный студент, получая бром, хотел провести реакцию окисления бромида калия дихроматом калия в присутствии концентрированной серной кислоты, но перепутал банки и вместо KBr ввел в реакцию KCl . Отогнав из реакционной смеси "бром", студент пошел показывать его преподавателю, а Вы напишите правильное уравнение происшедшей реакции.

310.* Висмутат натрия при небольшом нагревании легко окисляет в кислой среде Mn^{2+} до MnO_4^- . Составьте уравнение этой реакции в ионной и молекулярной формах.

311. Приведите примеры соединений каждого из элементов: а) ванадия, б) хрома, в) марганца, отвечающие всем возможным степеням его окисления. Составьте уравнения реакций, характеризующих кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства выбранных Вами соединений.

312.* Для всех элементов первого переходного ряда (кроме цинка) известны соединения, образованные ионами M^{3+} . Проанализируйте сходство и различие свойств таких соединений: их отношение к воде, кислотам, щелочам, окислителям, восстановителям. Приведите примеры соответствующих реакций и составьте их уравнения.

313. Опишите процессы и напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить из Cr_2O_3 следующие продукты: а) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; б) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$; в) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; г) K_2CrO_4 ; д) CrO_3 ?

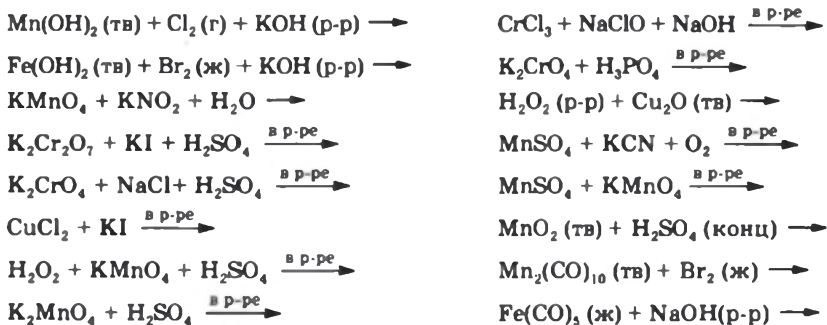
314.* Рассмотрите взаимодействие растворов:

- а) хлорида железа(III) и аммиака;
- б) перманганата калия и сульфида калия;
- в) сульфата меди и аммиака;
- г) ванадата аммония и сульфата железа(II);
- д) хлорида никеля и цианида калия;
- е) гексааквахром(II) иодида и пероксида водорода

в различных средах и при различных условиях (при комнатной и повышенной температурах, в растворах с различным значением pH, в условиях строгой стехиометрии, при большом избытке одного из реагентов и т. п.). Представьте себе, как Вы проведете опыт в каждом случае, оцените продукты взаимодействия и напишите уравнения соответствующих реакций.

315.* На столе стоят три стакана: 1) с водой, 2) с 5 М раствором щелочи и 3) с 5 М раствором соляной кислоты. В каждый стакан всыпали небольшое количество безводного трихлорида железа и тщательно перемешали. Опишите процессы, происходящие при этом, оцените возможность растворения хлорида и форму существования железа в растворе. Решите задачу, заменив FeCl_3 на CrCl_3 , VOCl_3 , FeCl_2 , CrO_3 , CuCl_2 , ZnCl_2 , MnO_2 .

316. * Закончите уравнения реакций:



21.10. ХИМИЯ ТЯЖЕЛЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

317. Укажите главные различия между элементами I переходного ряда, с одной стороны, и II и III – с другой, в отношении:

- атомных и ионных радиусов,
- степеней окисления,
- образования связей металл – металл,
- стереохимии.

318. Почему химические и физические свойства соединений циркония и гафния столь близки, а серебра и золота заметно различны?

319. Приведите примеры преимущественно ионных и преимущественно ковалентных соединений $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -элементов.

320. При действии концентрированной серной кислоты на соли высших кислородсодержащих кислот d -элементов во многих случаях происходит разложение образующихся кислот. Приведите примеры таких реакций и объясните, почему самой опасной из всех возможных является реакция H_2SO_4 с KMnO_4 .

321. Сопоставьте термическую устойчивость высших оксидов хрома, молибдена и вольфрама.

322. В чем различие реакций термического разложения дихромата и дивольфрамата аммония? Напишите уравнения этих реакций.

323. Сопоставьте формы и свойства (кислотно-основные, окислительно-восстановительные, устойчивость и т. п.) высших хлоридов $4d$ - и $5d$ -элементов.

324. Объясните, какие причины приводят к тому, что существуют как устойчивые вещества три гексагалогенида вольфрама, один гексагалогенид молибдена и не существует ни одного гексагалогенида хрома.

325. Реакции диспропорционирования тетрахлоридов молибдена и вольфрама при нагревании полностью аналогичны и приводят к образованию дигалогенидов. Напишите уравнения этих реакций.

326. Какова истинная природа так называемых "дигалогенидов" молибдена и вольфрама?

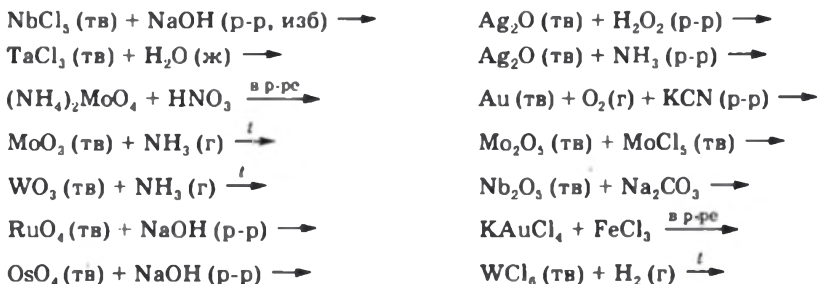
327. Что такое металлокластерные структуры? Объясните: а) почему из всех элементов такие структуры чаще всего образуют 4d- и 5d-элементы; б) почему многие из них содержат в своем составе группировки M_6 .

328. Растворение благородных металлов в царской водке обусловлено не только ее сильными окислительными свойствами, но и способностью металлов образовывать хлорокомплексы, устойчивые в водных растворах. Составьте уравнения реакций растворения в царской водке золота и платины.

329. Напишите уравнения реакций, которые надо провести, чтобы получить *цис*- и *транс*-изомеры дихлородиамминоплатины(II), исходя из K_2PtCl_4 .

330. На столе стоят три стакана: 1) с водой, 2) с 5 М раствором щелочи и 3) с 5 М раствором соляной кислоты. В каждый стакан всыпали небольшое количество безводного тетрахлорида циркония и тщательно перемешали. Опишите процессы, происходящие при этом, оцените возможность растворения тетрахлорида и форму существования циркония в растворе. Решите задачу, заменив $ZrCl_4$ на WCl_6 , Nb_2O_5 , MoO_2Cl_2 , OsO_4 .

331. Закончите уравнения реакций:



21.11. ХИМИЯ ЛАНТАНОИДОВ И АКТИНОИДОВ

332. Почему в периодической системе лантаноиды и актиноиды выносятся из общей последовательности элементов в виде отдельных рядов?

333. Исходя из особенностей электронного строения атомов лантаноидов и актиноидов, объясните, почему уран долгое время

рассматривали как аналог Cr, Mo и W, тогда как электронный аналог урана в ряду лантаноидов – Nd, совершенно не похож на эти элементы.

334. Исходя из особенностей электронного строения атомов лантаноидов, объясните: а) почему наиболее характерной степенью окисления этих элементов является M(III); б) почему существуют достаточно устойчивые соединения Ce(IV) и Eu(II); в) какие элементы второй половины ряда способны проявлять степени окисления M(IV) и M(II).

335. Какие координационные числа характерны для лантаноидов?

336. Как меняются основные свойства высших оксидов в ряду La – Lu?

337. Исходя из особенностей электронного строения атомов, объясните, почему в ряду лантаноидов свойства всех элементов, кроме церия и европия очень похожи, а в ряду актиноидов сходство элементов друг с другом (и с лантаноидами) прослеживается только во второй половине ряда.

338. В чем различие химического поведения лантаноидов и актиноидов?

339. Сравните реакции термического разложения дихромата, дивольфрамата и диураната аммония. Как Вы считаете, диплутонат аммония по свойствам должен быть ближе к дихромату или к диуранату?

340. Сопоставьте формы и свойства высших хлоридов в рядах La – Gd и Ac – Cm.

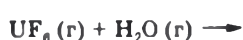
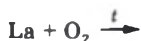
341. Сравните отношение к воде гексафторидов урана и серы. Объясните, в чем причина различия реакционной способности этих соединений.

342. Стандартный потенциал восстановления Ce(IV) до Ce(III) составляет:

а) 1,28 В в HCl (2 моль/л); б) 1,44В в H₂SO₄ (1 моль/л); в) 1,61 В в HNO₃ (1 моль/л); г) 1,70 В в HClO₄ (1 моль/л).

Объясните зависимость потенциала от природы анионов.

343. Закончите уравнения реакций:



Электроотрицательности элементов в шкале Олреда – Рохова

[illegible]

Энтальпии образования и абсолютные энтропии
некоторых веществ

Вещество	Состояние	$-\Delta H_f^{\circ}, 298, \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$	$S_{298}^{\circ}, \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$	Вещество	Состояние	$-\Delta H_f^{\circ}, 298, \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$	$S_{298}^{\circ}, \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$
Al	кр	0	28,3	Ba	кр	0	62,5
Al ₂ O ₃	кр	1676	50,9	BaO	кр	548	72,0
Al(OH) ₃	кр	1294	70,1	BaO ₂	кр	623	77,0
AlH ₃	кр	11,4	30,0	Ba(OH) ₂	кр	941	109
AlF ₃	кр	1510	66,5	BaH ₂	кр	190,1	63
AlCl ₃	кр	704,2	109,3	BaF ₂	кр	1187	96,4
	г	585	314	BaCl ₂	кр	844	123,7
AlBr ₃	кр	513,4	180,2	BaBr ₂	кр	757	151
	г	410	349	BaI ₂	кр	604	165,2
AlI ₃	кр	308	189,5	BaS	кр	456	78,4
	г	203,8	376	Ba(NO ₃) ₂	кр	979	213,8
Al ₂ S ₃	кр	724	—	BaSO ₄	кр	1459	132,2
Al ₂ (SO ₄) ₃	кр	3442	239	BaCO ₃	кр	1211	112
As	кр	0	35,6	Be	кр	0	9,5
As ₄ O ₆	кр	1335	233	BeO	кр	609	13,8
AsH ₃	г	-66,4	223,0	Be(OH) ₂	кр	906	45,6
AsF ₃	ж	957	181,2	BeH ₂	кр	19	24,5
	г	921	288,9	BeF ₂	кр	1027	53,3
AsF ₅	г	1236,7	—	BeCl ₂	кр	496	75,8
AsCl ₃	ж	315,5	212,5	BeBr ₂	кр	355	108
	г	271,1	326,2	BeI ₂	кр	185	121
AsBr ₃	кр	199,0	—	BeS	кр	235	34
	г	132	363,8	Be(NO ₃) ₂	кр	700	—
AsI ₃	кр	64,8	213,0	BeSO ₄	кр	1201,2	77,9
	г	-30,1	388,2	BeCO ₃	кр	1046	52
As ₂ S ₃	кр	159,0	164				
B	кр	0	5,86	Bi	кр	0	56,9
B ₂ O ₃	кр	1273	54,0	Bi ₂ O ₃	кр	578	151
H ₃ BO ₃	кр	1094	88,7	BiF ₃	кр	904	—
B ₂ H ₆	г	-38	231,8	BiCl ₃	кр	378,6	172
BF ₃	г	1137	254,3	BiBr ₃	кр	259	—
BCl ₃	ж	427,1	206,3	Bi ₂ S ₃	кр	155,6	200
	г	403,8	289,5	Bi ₂ (SO ₄) ₃	кр	2552	—
BBr ₃	ж	240	228				
	г	205	325	Br ₂	ж	0	152,2
BI ₃	кр	37,2	200		г	-30,9	245,4
	г	-26,8	350	HBr	г	36,3	198,6
B ₂ S ₂	кр	252	—	С графит	кр	0	5,74

Продолжение

Вещество	Состояние	$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж \times \times моль $^{-1}$	S_{298}° , Дж \times \times моль $^{-1}$ \times \times К $^{-1}$	Вещество	Состояние	$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж \times \times моль $^{-1}$	S_{298}° , Дж \times \times моль $^{-1}$ \times \times К $^{-1}$
С алмаз	кр	-1,83	2,36	Cr ₂ O ₃	кр	1141	81
CO	г	110,5	197,5	CrO ₃	кр	590	73,2
CO ₂	г	393,5	213,7	CrF ₃	кр	1159	94,1
CH ₄	г	74,9	186,3	CrCl ₃	кр	570	124,7
CF ₄	г	933	261,4	CrCl ₂	кр	395	115,6
CCl ₄	ж	135,4	214,4	CrBr ₂	кр	400	159,7
	г	102,9	309,9	CrI ₃	кр	157	-
COCl ₂	г	220	283,7	Cr ₂ (SO ₄) ₃	кр	3308	288
CS ₂	ж	-88,7	151,0				
				Cu	кр	0	33,2
Ca	кр	0	41,6	Cu ₂ O	кр	173	92,9
CaO	кр	635,1	38,1	CuO	кр	162	42,6
CaO ₂	кр	662	-	Cu(OH) ₂	кр	444,3	84
Ca(OH) ₂	кр	985	83,4	CuF ₂	кр	537,6	69
CaH ₂	кр	177	41	CuCl	кр	137,3	87
CaF ₂	кр	1221	68,5	CuCl ₂	кр	215,6	108,1
CaCl ₂	кр	795,9	108	CuBr ₂	кр	142,7	146
CaBr ₂	кр	686	130	CuI	кр	68	97
CaI ₂	кр	537	145,3	Cu ₂ S	кр	79	121
CaS	кр	477	57	CuS	кр	53,1	66
Ca(NO ₃) ₂	кр	939	193	CuSO ₄	кр	771	109,2
CaSO ₄	кр	1436,3	107	(CuOH) ₂ CO ₃	кр	1051	211,6
CaCO ₃	кр	1206,8	91,7				
Ca ₃ (PO ₄) ₂	кр	4116,6	241,0	F ₂	г	0	202,7
				HF	г	271	173,7
Cl ₂	г	0	223	Fe	кр	0	27,2
ClO ₂	г	-105	257	FeO	кр	265	60,8
Cl ₂ O ₇	ж	-321	-	Fe ₂ O ₄	кр	1117	146,2
HClO ₄	ж	34,9	188,3	Fe ₂ O ₃	кр	822	87
HCl	г	92,2	186,8	Fe(OH) ₂	кр	562	88
				Fe(OH) ₃	кр	827	105
Co	кр	0	30,0	FeF ₂	кр	661	87
CoO	кр	239	52,7	FeF ₃	кр	1000	117
Co(OH) ₂	кр	540	84	FeCl ₂	кр	341,7	118
CoF ₂	кр	665,7	82,0	FeCl ₃	кр	399,4	134
CoCl ₂	кр	310	109,7	FeBr ₂	кр	251,4	140
CoBr ₂	кр	216	135,6	FeBr ₃	кр	269	184
CoI ₂	кр	85,8	-	FeI ₂	кр	116	170
CoS	кр	85	-	FeS	кр	100	60,3
CoSO ₄	кр	889	117	FeS ₂	кр	163	52,9
CoCO ₃	кр	730,5	87,9	Fe ₂ (SO ₄) ₃	кр	2584	283
Cr	кр	0	23,6	H ₂	г	0	130,5

Продолжение

Вещество	Состояние	$-\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж \times \times моль $^{-1}$	S_{298}° , Дж \times \times моль $^{-1}$ \times \times К $^{-1}$	Вещество	Состояние	$-\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж \times \times моль $^{-1}$	S_{298}° , Дж \times \times моль $^{-1}$ \times \times К $^{-1}$
H ₂ O	ж	285,8	70,1	Mg	кр	0	32,7
	г	241,8	188,7	MgO	кр	601,5	27,1
H ₂ O ₂	ж	187,8	109,5	Mg(OH) ₂	кр	924,7	63,2
	г	136,1	232,6	MgH ₂	кр	74,5	33
I ₂	кр	0	116,1	MgF ₂	кр	1124	57,2
	г	-62,4	260,6	MgCl ₂	кр	644,8	89,6
I ₂ O ₅	кр	183,3	—	MgBr ₂	кр	525	117
HIO ₃	кр	243,1	—	MgI ₂	кр	364	134
H ₅ IO ₆	кр	761,5	—	MgS	кр	347	50,3
IF ₅	ж	876	—	MgSO ₄	кр	1287,4	91,5
ICl ₃	кр	88	—	MgCO ₃	кр	1096	65,1
IBr	кр	10,3	—				
HI	г	-26,6	206,5	Mn	кр	0	32,0
K	кр	0	64,7	MnO	кр	385,1	61,5
K ₂ O	кр	362	96	MnO ₂	кр	521,5	53,1
KO ₂	кр	283	117	Mn ₂ O ₇	кр	726	—
KOH	кр	424,7	78,9	Mn(OH) ₂	кр	700	95
KH	кр	57,8	50	MnF ₂	кр	846,7	93,3
KF	кр	566	66,5	MnCl ₂	кр	481,2	118,2
KCl	кр	436,6	82,6	MnBr ₂	кр	386	143
KBr	кр	393,5	95,9	MnI ₂	кр	266,1	172
KI	кр	327,7	106,1	MnS	кр	207	100
K ₂ S	кр	387	113	MnSO ₄	кр	1066,7	112
KNO ₃	кр	494,5	132,9	MnCO ₃	кр	881,7	109,5
K ₂ SO ₄	кр	1439,3	175,6	N ₂	г	0	191,5
K ₂ S ₂ O ₈	кр	1918	278,7	N ₂ O	г	-82,0	219,9
K ₂ CO ₃	кр	1153	155,5	NO	г	-90,25	210,6
KClO ₃	кр	389	143,0	N ₂ O ₃	ж	-49,4	—
KMnO ₄	кр	834	171,7	NO ₂	г	-33,5	240,2
				N ₂ O ₅	кр	43	178,2
Li	кр	0	29,1	HNO ₃	ж	174,1	155,6
Li ₂ O	кр	597,9	37,6		г	135,0	266,9
LiOH	кр	484,9	42,8	NH ₃	г	46,2	192,6
LiH	кр	90,7	20,6	N ₂ H ₄	ж	-50,5	121,3
LiF	кр	614,7	35,7		г	-95,3	238,5
LiCl	кр	408,4	59,3	HN ₃	ж	-264,0	140,6
LiBr	кр	351,0	74,0		г	-294,1	238,8
LiI	кр	270,4	86,7	NF ₃	г	131	260,6
Li ₂ S	кр	447	63	NCl ₃	ж	-228,9	—
LiNO ₃	кр	483,2	88	NOCl	г	-52,5	261,6
Li ₂ SO ₄	кр	1437,2	114	NH ₄ F	кр	464	72,0
Li ₂ CO ₃	кр	1215	90,2	NH ₄ Cl	кр	314,2	96

Продолжение

Вещество	Состояние	$-\Delta H_{f,298}^\circ$ кДж \times \times моль $^{-1}$	S_{298}° Дж \times \times моль $^{-1}$ \times \times К $^{-1}$	Вещество	Состояние	$-\Delta H_{f,298}^\circ$ кДж \times \times моль $^{-1}$	S_{298}° Дж \times \times моль $^{-1}$ \times \times К $^{-1}$
NH ₄ Br	кр	270,1	112,8	PH ₃	г	-5	210,2
NH ₄ I	кр	201,0	117	PF ₃	г	957	272,6
NH ₄ NO ₃	кр	365,4	151,0	PF ₅	г	1593	293
(NH ₄) ₂ SO ₄	кр	1180,3	220	PCl ₃	ж	311,7	-
					г	280	311,6
Na	кр	0	51,3	PCl ₅	кр	435,6	-
Na ₂ O	кр	414,8	75,3		г	366,9	364
Na ₂ O ₂	кр	513	95	POCl ₃	ж	597	222,5
NaOH	кр	425,9	64,4		г	559	284,9
NaH	кр	56,4	40,0	PBr ₃	ж	177,4	-
NaF	кр	573	51,2		г	132,2	348,1
NaCl	кр	411,4	72,1	PBr ₅	кр	229	-
NaBr	кр	361,2	86,9	PI ₃	кр	45,6	-
NaI	кр	288,1	98,6	P ₄ S ₁₀	кр	364	381,7
Na ₂ S	кр	359	98				
NaNO ₃	кр	359,0	121	Pb	кр	0	64,8
Na ₂ SO ₄	кр	1389,5	149,6	PbO	кр	217,6	68,7
Na ₂ CO ₃	кр	1129,4	135,0	Pb ₃ O ₄	кр	723	211
				PbO ₂	кр	277	74,9
Ni	кр	0	29,9	Pb(OH) ₂	кр	512	-
NiO	кр	239,7	38,0	PbF ₂	кр	677	113
Ni(OH) ₂	кр	543	79,9	PbCl ₂	кр	359,8	134
NiF ₂	кр	658	73,6	PbCl ₄	ж	329	-
NiCl ₂	кр	304	98,1	PbBr ₂	кр	282,4	162
NiBr ₂	кр	214	129	PbI ₂	кр	175,2	175,3
NiI ₂	кр	82,4	-	PbS	кр	100	91
NiS	кр	79	53,0	Pb(NO ₃) ₂	кр	452	218
NiSO ₄	кр	873,5	104	PbSO ₄	кр	921	148,6
NiCO ₃	кр	694	86,2	PbCO ₃	кр	699,6	131
Ni(CO) ₄	ж	630	313,4	Pb(CH ₃ COO) ₂	кр	960,9	-
O ₂	г	0	205,0				
O ₃	г	-142	238,8	S	кр	0	31,9
OF ₂	г	-25	247,0		г	-272,9	167,7
				SO ₂	г	296,9	167,7
P ₄ (белый)	кр	0	41,1	SO ₃	г	395,8	256,7
P ₄ (красный)	кр	17,4	22,8	H ₂ SO ₄	ж	814,2	156,9
P ₄ O ₆	г	-316,3	163,2	H ₂ S	г	20,4	205,7
P ₄ O ₆	кр	1640	-	SF ₄	г	770	289,8
	г	1593,7	346,9	SF ₆	г	1221	292
P ₄ O ₁₀	кр	2984	228,9	SCl ₄	ж	56,1	-
	г	2894	395	S ₂ Br ₂	ж	15,1	-
H ₃ PO ₃	кр	952,3	-	SOCl ₂	ж	247	278,6
H ₃ PO ₄	кр	1279	110,5	SO ₂ Cl ₂	ж	394	216,3

Продолжение

Вещество	Состояние	$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$ кДж \times \times моль $^{-1}$	S_{298}° Дж \times \times моль $^{-1}$ \times \times К $^{-1}$	Вещество	Состояние	$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$ кДж \times \times моль $^{-1}$	S_{298}° Дж \times \times моль $^{-1}$ \times \times К $^{-1}$
Sb	кр	0	45,7	SnS ₂	кр	82,4	87,4
Sb ₂ O ₃	кр	1417	282	SnSO ₄	кр	887	—
Sb ₂ O ₃	кр	1007,5	125	Ti	кр	0	30,6
SbH ₃	г	-145,1	233,0	TiO	кр	526	34,8
SbF ₃	кр	923,4	105,4	Ti ₂ O ₃	кр	1518,0	77,3
SbF ₃	г	—	353	TiO ₂ Рутил	кр	944	50,3
SbCl ₃	кр	381,2	183	TiH ₂	кр	127,6	29,7
SbCl ₃	ж	437,2	295	TiF ₄	кр	1650	134,0
	г	388,8	402	TiCl ₂	кр	516	87
SbBr ₃	кр	259	210		г	238	278
SbI ₃	кр	100	—	TiCl ₃	кр	720	140
Sb ₂ S ₃	кр	157,7	182		г	541	317
Se	кр	0	42,1	TiCl ₄	ж	804	252,4
	г	-223,4	176,6		г	763	353
SeO ₂	кр	225	56,9	TiBr ₄	кр	619,2	243
SeO ₃	кр	173	84,1	TiI ₄	кр	386,6	246
H ₂ SeO ₃	кр	525	—	TiS ₂	кр	425,1	78,4
H ₂ SeO ₄	кр	532,6	—	V	кр	0	28,9
H ₂ Se	г	-29,7	218,8	VO	кр	432	33,6
SeF ₆	г	1029	314	V ₂ O ₃	кр	1219	98
SeCl ₄	кр	189,5	—	VO ₂	кр	713	48
Si	кр	0	18,8	V ₂ O ₃	кр	1552	131
SiO	г	103	211,5	VF ₃	ж	1481	192
SiO ₂ (α-кварц)	кр	911	41,8	VCl ₂	кр	461	97
SiH ₄	г	-35	204,6		г	216	284
SiF ₄	г	1614,9	282,0	VCl ₃	кр	581	131
SiCl ₄	ж	688	239,7		г	369	333
	г	658	331	VCl ₄	ж	570	259
SiBr ₄	ж	461	—		г	526	368
SiC	кр	66	16,6	VBr ₃	кр	446,0	142
Sn	кр	0	51,5	VOCl ₃	ж	736	242
SnO	кр	286,0	56	Zn	кр	0	41,6
SnO ₂	кр	581	52	ZnO	кр	350,6	43,6
SnF ₂	кр	649	—	Zn(OH) ₂	кр	645,4	77,0
SnCl ₂	кр	331,0	—	ZnF ₂	кр	764	73,7
SnCl ₄	ж	528,9	300	ZnCl ₂	кр	415,1	111,5
	г	489,1	365	ZnBr ₂	кр	329,7	136
SnBr ₂	кр	260,0	146,0	ZnI ₂	кр	208,2	161
SnBr ₄	кр	405,8	—	ZnS	кр	205	57,7
SnI ₂	кр	145,2	168,6	Zn(NO ₃) ₂	кр	484	—
SnI ₄	кр	199,2	—	ZnSO ₄	кр	981	110,5
SnS	кр	110	77,0	ZnCO ₃	кр	818	82,4

Энтальпии и энтропии одноатомных газов

Атом	ΔH_{298}° кДж · моль ⁻¹	S_{298}° Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	Атом	ΔH_{298}° кДж · моль ⁻¹	S_{298}° Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹
Ag	284,9	172,9	K	88,9	160,2
Al	329,3	164,4	Li	159,3	138,7
As	301,8	174,1	Mg	147,1	148,5
B	561	153,3	Mn	284,5	173,6
Ba	179,1	170,1	N	472,7	153,2
Be	324	136,2	Na	107,5	153,6
Bi	209,2	186,9	Ni	429,3	182,1
Br	111,8	174,9	O	249,2	161,0
C	716,7	158,0	P	316,3	163,1
Ca	177,8	154,8	Pb	195,1	175,3
Cd	111,8	167,6	Rb	80,9	170,0
Cl	121,3	165,1	S	277,0	167,7
Co	428,4	179,4	Sb	268,2	180,2
Cr	397,5	174,2	Sc	379,1	174,7
Cs	77	175,5	Se	223,4	176,6
Cu	337,6	166,3	Si	452	167,9
F	79,5	158,6	Sn	302,1	168,4
Fe	417,1	180,4	Sr	160,7	164,5
Ga	273,0	168,9	Te	215,6	182,6
Ge	376,6	167,8	Ti	468,6	180,2
H	218,0	114,6	Tl	181,0	180,9
I	106,8	180,7	V	514,6	182,2
In	238,1	173,7	Zn	130,5	160,9

Энергии ионизации и сродство к электрону атомов и ионов

Энергия отрыва от атомов первого, второго, третьего и т. д. электронов (соответственно I_1 , I_2 , I_3 и т. д.) выражена в электронвольтах.

1 эВ = $1660219 \cdot 10^{-19}$ Дж; в расчете на 1 моль это соответствует энергии $96486,2 \pm 8,7$ Дж · моль⁻¹ или округленно $96,5$ кДж · моль⁻¹.

Энергия ионизации атомов (ионов) в электронвольтах численно равна потенциалу ионизации атомов (ионов) в вольтах.

Z	Элемент	Энергии ионизации, эВ			Сродство к электрону A, эВ
		I_1	I_2	I_3	
1	H	13,598	—	—	0,7542
2	He	24,587	54,416	—	(-0,22)
3	Li	5,392	75,641	122,42	0,59
4	Be	9,323	18,211	153,896	—
5	B	8,298	25,155	37,930	0,30
6	C	11,260	24,382	47,883	1,27
7	N	14,533	29,601	47,454	(-0,21)
8	O	13,618	35,117	54,90	1,467
9	F	17,422	34,987	62,661	3,448
10	Ne	21,564	41,08	63	—
11	Na	5,139	47,304	71,65	≈ 0,3
12	Mg	7,645	15,035	80,144	(-0,22)
13	Al	5,986	18,828	28,447	(0,2)
14	Si	8,151	16,342	33,530	1,8
15	P	10,486	19,76	30,163	0,8
16	S	10,360	23,35	34,8	2,077
17	Cl	13,0	23,80	39,91	3,614
18	Ar	15,759	27,63	40,91	(-0,37)
19	K	4,341	31,820	46	≈ 0,5
20	Ca	6,133	11,872	50,914	(-1,93)
21	Sc	6,562	12,80	24,757	(-0,73)
22	Ti	6,820	13,58	27,48	≈ 0,4
23	V	6,740	14,66	29,32	(0,64)
24	Cr	6,766	16,5	30,96	≈ 1
25	Mn	7,435	15,640	33,70	(-0,97)
26	Fe	7,893	16,18	30,65	≈ 0,6
27	Co	7,865	17,06	33,50	≈ 0,9
28	Ni	7,635	18,15	35,17	—
29	Cu	7,726	20,291	36,83	1,23
30	Zn	9,394	17,964	39,722	(0,09)
31	Ga	5,998	20,514	30,71	(0,39)
32	Ge	7,899	15,934	34,2	1,7
33	As	9,82	18,62	28,35	—
34	Se	9,752	21,2	32,0	2,020

Продолжение

Z	Элемент	Энергии ионизации, эВ			Сродство к электрону A, эВ
		I_1	I_2	I_3	
35	Br	11,84	21,80	35,90	3,37
36	Kr	13,999	24,4	36,4	(-0,42)
37	Rb	4,177	27,5	40	-
38	Sr	5,695	11,030	42,884	-
39	Y	6,217	12,24	20,52	-
47	Ag	7,576	21,487	34,83	1,30
48	Cd	8,994	16,908	37,48	(-0,27)
49	In	5,786	18,869	28,03	-
50	Sn	7,344	14,632	30,502	-
51	Sb	8,64	16,5	25,3	(0,94)
52	Te	9,009	18,6	28,0	≈ 2
53	I	10,45	19,10	33	3,0
54	Xe	12,130	21,25	32,1	-
55	Cs	3,894	25,1	34,6	-
56	Ba	5,212	10,004	35,844	-
57	La	5,577	11,06	19,176	-
78	Pt	9,0	18,563	-	2,13
79	Au	9,226	20,5	30,5	2,31
80	Hg	10,438	18,756	-	(-0,19)
81	Tl	6,108	20,428	29,83	-
82	Pb	7,417	15,032	31,981	-
83	Bi	7,289	16,74	25,57	-
90	Th	7,5	11,5	20,0	-
92	U	6,19	11,6	19,8	-

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов
в водных растворах при 25 °С

Электролит	K	Электролит	K
Кислоты		$H_2C_2O_4$	K_a^I $5,4 \cdot 10^{-2}$
			K_a^{II} $5,4 \cdot 10^{-5}$
HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	H_3BO_3	K_a^I $5,8 \cdot 10^{-10}$
HN_3	$2,0 \cdot 10^{-5}$		K_a^{II} $1,8 \cdot 10^{-13}$
HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$		K_a^{III} $1,6 \cdot 10^{-14}$
$HBrO$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	H_3PO_4	K_a^I $7,5 \cdot 10^{-3}$
$HBrO_3$	$2,0 \cdot 10^{-1}$		K_a^{II} $6,3 \cdot 10^{-8}$
$HClO$	$5,0 \cdot 10^{-8}$		K_a^{III} $1,3 \cdot 10^{-12}$
$HClO_2$	$1 \cdot 10^{-2}$	Основания	
HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$Al(OH)_3$	K_b^{III} $1,38 \cdot 10^{-9}$
CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$Cr(OH)_3$	K_b^{II} $7,9 \cdot 10^{-6}$
H_2S K_a^I	$6 \cdot 10^{-8}$		K_b^{III} $1,5 \cdot 10^{-10}$
	K_a^{II} $1 \cdot 10^{-14}$	$Cu(OH)_2$	K_b^{II} $3,4 \cdot 10^{-7}$
H_2Se K_a^I	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$Fe(OH)_2$	K_b^{II} $1,3 \cdot 10^{-4}$
	K_a^{II} $1 \cdot 10^{-11}$	$Fe(OH)_3$	K_b^{III} $1,3 \cdot 10^{-12}$
H_2SO_3 K_a^I	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$Mn(OH)_2$	K_b^{II} $5,0 \cdot 10^{-4}$
	K_a^{II} $6,3 \cdot 10^{-8}$	$Pb(OH)_2$	K_b^I $9,6 \cdot 10^{-4}$
H_2SeO_3 K_a^I	$3,5 \cdot 10^{-3}$		K_b^{II} $3,0 \cdot 10^{-8}$
	K_a^{II} $5 \cdot 10^{-8}$	$Zn(OH)_2$	K_b^I $4,4 \cdot 10^{-5}$
H_2SiO_3 K_a^I	$2,2 \cdot 10^{-10}$		K_b^{II} $1,5 \cdot 10^{-9}$
	K_a^{II} $1,6 \cdot 10^{-12}$		
H_2CO_3 K_a^I	$4,5 \cdot 10^{-7}$		
	K_a^{II} $4,7 \cdot 10^{-11}$		

Произведения растворимости
некоторых малорастворимых электролитов при 25 °С

Электролит	ПР	Электролит	ПР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Fe(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) ₃	$4 \cdot 10^{-38}$
AgI	$1 \cdot 10^{-16}$	FeCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-11}$
Ag ₂ CO ₃	$8,2 \cdot 10^{-12}$	FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$
Ag ₂ CrO ₄	$4 \cdot 10^{-12}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
Ag ₂ S	$6 \cdot 10^{-50}$	Hg ₂ I ₂	$4,5 \cdot 10^{-29}$
Ag ₂ SO ₄	$2 \cdot 10^{-5}$	Hg ₂ S	$1 \cdot 10^{-47}$
Al(OH) ₃	$1 \cdot 10^{-32}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-32}$
AuBr	$5 \cdot 10^{-17}$	La ₂ (CO ₃) ₃	$4 \cdot 10^{-34}$
AuBr ₃	$4 \cdot 10^{-36}$	La ₂ (C ₂ O ₄) ₃	$1 \cdot 10^{-25}$
AuCl	$2 \cdot 10^{-13}$	La ₂ S ₃	$2,0 \cdot 10^{-13}$
AuCl ₃	$3,2 \cdot 10^{-23}$	Li ₂ CO ₃	$4 \cdot 10^{-3}$
AuI	$1,6 \cdot 10^{-23}$	LiF	$1,7 \cdot 10^{-3}$
AuI ₃	$1 \cdot 10^{-46}$	LiOH	$4 \cdot 10^{-2}$
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	Li ₃ PO ₄	$3,2 \cdot 10^{-9}$
BaCrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	MgF ₂	$6,5 \cdot 10^{-9}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6 \cdot 10^{-39}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-13}$
BiI ₃	$8,1 \cdot 10^{-19}$	MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$
Bi ₂ S ₃	$1 \cdot 10^{-97}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
BiPO ₄	$1,3 \cdot 10^{-23}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
CaC ₂ O ₄	$2 \cdot 10^{-9}$	PbF ₂	$2,7 \cdot 10^{-8}$
CaF ₂	$4 \cdot 10^{-11}$	PbI ₂	$8 \cdot 10^{-9}$
CaSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-4}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-29}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Cd(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-14}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	PbS	$1 \cdot 10^{-27}$
CoCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CoS	$2,0 \cdot 10^{-25}$	PtCl ₄	$8,0 \cdot 10^{-29}$
CuBr	$5,3 \cdot 10^{-9}$	PtS	$8 \cdot 10^{-73}$
CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-7}$
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$	TlBr	$3,9 \cdot 10^{-6}$
CuCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-10}$	TlCl	$1,7 \cdot 10^{-4}$
CuBr ₃	$4 \cdot 10^{-36}$	TlI	$5,8 \cdot 10^{-8}$
CuCrO ₄	$3 \cdot 10^{-8}$	Tl ₂ CO ₃	$4 \cdot 10^{-3}$
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	ZnCO ₃	$1,5 \cdot 10^{-11}$
Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Стандартные восстановительные потенциалы в кислой среде (pH = 0)

Окисленная форма	Восстановленная форма	E°, В
$K^+ + e^- = K$		-2,93
$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$		-2,89
$Na^+ + e^- = Na$		-2,71
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$		-2,37
$H_2 + 2e^- = 2H^-$		-2,05
$Al^{3+} + 3e^- = Al$		-1,66
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$		-0,81
$Cr^{2+} + 2e^- = Cr$		-0,74
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$		-0,44
$Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$		-0,41
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- = H_3PO_3 + H_2O$		-0,28
$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$		-0,14
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$		-0,13
$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$		-0,04
$2H^+ + 2e^- = H_2$		0
$S + 2H^+ + 2e^- = H_2S$		0,01
$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$		0,15
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SO_3 + H_2O$		0,17
$H_2SO_3 + 6H^+ + 6e^- = H_2S + 3H_2O$		0,23
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$		0,34
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- = S + 3H_2O$		0,45
$Cu^+ + e^- = Cu$		0,52
$I_2 + 2e^- = 2I^-$		0,54
$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$		0,68
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$		0,77
$Ag^+ + e^- = Ag$		0,80
$NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2 + H_2O$		0,80
$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$		0,85
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$		0,94
$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$		1,07
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- = ClO_3^- + H_2O$		1,19
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- = I_2 + 6H_2O$		1,20
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$		1,23
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$		1,33
$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$		1,36
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$		1,46
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$		1,51
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- = Br_2 + 6H_2O$		1,52
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$		1,70
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$		1,77
$Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$		1,82
$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- = Fe^{3+} + 4H_2O$		1,90
$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$		2,01
$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$		2,07
$F_2 + 2e^- = 2F^-$		2,65

Стандартные восстановительные потенциалы
в щелочной среде (pH = 14)

Окисленная форма	Восстановленная форма	E°, В
$\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{e}^- = \text{Ca} + 2\text{OH}^-$		-3,03
$\text{Ba(OH)}_2 + 2\text{e}^- = \text{Ba} + 2\text{OH}^-$		-2,97
$\text{Mg(OH)}_2 + 2\text{e}^- = \text{Mg} + 2\text{OH}^-$		-2,69
$\text{Al(OH)}_3 + 3\text{e}^- = \text{Al} + 4\text{OH}^-$		-2,35
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{e}^- = \text{P} + 2\text{OH}^-$		-2,05
$\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{Si} + 6\text{OH}^-$		-1,70
$\text{Zn(OH)}_2 + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$		-1,22
$\text{Cr(OH)}_3 + 3\text{e}^- = \text{Cr} + 6\text{OH}^-$		-1,21
$\text{Te} + 2\text{e}^- = \text{Te}^{2-}$		-1,14
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$		-0,93
$\text{Sn(OH)}_4 + 2\text{e}^- = \text{Sn} + 6\text{OH}^-$		-0,91
$\text{Sn(OH)}_6^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Sn(OH)}_6^{4-}$		-0,90
$\text{Fe(OH)}_2 + 2\text{e}^- = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$		-0,88
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$		-0,83
$\text{Fe(OH)}_3 + \text{e}^- = \text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^-$		-0,56
$\text{S} + 2\text{e}^- = \text{S}^{2-}$		-0,48
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr(OH)}_3 + 5\text{OH}^-$		-0,13
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Mn(OH)}_2 + 2\text{OH}^-$		-0,05
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$		0,01
$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$		0,05
$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$		0,21
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$		0,40
$2\text{ClO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 12\text{OH}^-$		0,47
$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$		0,50
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$		0,54
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$		0,60
$\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$		0,66
$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + 2\text{e}^- = \text{IO}_3^- + 3\text{OH}^-$		0,70
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$		0,76
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$		0,89
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$		1,07
$\text{ClO}_2 + \text{e}^- = \text{ClO}_2^-$		1,16
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$		1,36
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$		2,65

Восстановительные потенциалы в водных растворах при 25 °С

Электродный процесс	E° , В	Электродный процесс	E° , В
Ag $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$ $\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$ $\text{AgCN} + e^- = \text{Ag} + \text{CN}^-$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- = \text{Ag} + 2\text{NH}_3$ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	0,799 0,222 0,017 0,373 -0,31	Ba $\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$ $\text{BaO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ba}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ Be $\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$ Bi $\text{Bi}^{3+} + 3e^- = \text{Bi}$ $\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ Br $\text{Br}_2(\text{ж}) + 2e^- = 2\text{Br}^-$ $\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$ $2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Br}_2(\text{ж}) + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Br}_2(\text{ж}) + 4\text{OH}^-$ $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$ $2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{Br}_2(\text{ж}) + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^- = \text{Br}_2(\text{ж}) + 12\text{OH}^-$ $\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e^- = \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	-2,906 2,365 -1,847 0,2 0,32 1,8 1,065 1,33 0,761 1,595 0,45 1,44 0,61 1,52 0,50 1,45 0,54 1,763
Al $\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$ $\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Al} + 4\text{OH}^-$ $[\text{AlF}_6]^{3-} + 3e^- = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-1,622 -2,33 -2,069	C $\text{C} + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{CH}_4$	0,13
As $\text{As} + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{AsH}_3$ $\text{As}^{3+} + 3e^- = \text{As}$ $\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{As} + 4\text{OH}^-$ $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,60 0,3 0,25 -0,68 0,56 -0,71	Au $\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$ $\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$ $\text{Au}^{3+} + 2e^- = \text{Au}^+$ $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	1,69 1,50 1,41 -0,61
B $\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,870		

Электродный процесс	$E^\circ, \text{В}$	Электродный процесс	$E^\circ, \text{В}$
$\text{CO} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,497	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{e}^- = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{NH}_3$	-0,01
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,12	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + \text{e}^- = [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	1,12
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HCOOH}$	-0,20	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- = \text{CuI}$	0,86
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49	F	
Ca		$\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$	2,65
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	-2,87	Fe	
Cd		$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,440
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	-0,40	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,036
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,61	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1,03	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
Ce		$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,356
$\text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Ce}$	-2,48	$[\text{FeF}_6]^{3-} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 6\text{F}^-$	0,4
$\text{Ce}^{4+} + 4\text{e}^- = \text{Ce}$	1,68	$\text{FeO}_2^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,9
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ce}^{3+}$	1,74	$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	0,72
Cl		H	
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	1,358	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0,00
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,494	$\text{H}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{H}^-$	-2,25
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,89	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,63	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	0,49	Hg	
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,56	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$	0,79
$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,63	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$	0,85
$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	1,645	$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}_2^{2+}$	0,91
$\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	0,66	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,098
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,37
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,63	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = \text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,268

$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,47	I	$\text{I}_2(\text{kp}) + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	0,536
$\text{ClO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{HClO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,41		$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,99
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,21		$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	0,485
$\text{ClO}_3^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,38		$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{I}_2(\text{kp}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	0,56		$2\text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{I}_2(\text{kp}) + 4\text{OH}^-$	0,45
$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	1,34		$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,085
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,19		$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,26
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0,36		$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{I}_2(\text{kp}) + 6\text{H}_2\text{O}$	1,195
Co				
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0,28		$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- = \text{I}_2(\text{kp}) + 12\text{OH}^-$	0,21
$\text{Co}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Co}$	0,46		$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,14
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$	1,82		$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{IO}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,56
$\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{e}^- = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,17		$\text{IO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,653
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{e}^- = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	0,11	K	$\text{IO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{I}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,4
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- = [\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	-0,83			
Cr				
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cr}$	-0,91		$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2,93
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	-0,74	La		
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,41		$\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{La}$	-2,52
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- = [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$	-1,28	Li		
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33		$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3,04
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$	-0,13	Mg		
Cs				
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- = \text{Cs}$	-2,92		$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2,37
Cu				
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	0,521	Mn		
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0,337		$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$	-1,18
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	0,153		$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- = \text{Mn}^{2+}$	1,51
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,08		$\text{Mn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+}$	1,84
			$\text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,15
			$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23

Продолжение

Электродный процесс	$E^\circ, \text{В}$	Электродный процесс	$E^\circ, \text{В}$
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Mn(OH)}_2 + 4\text{OH}^-$	-0,05	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5e^- = \text{P} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,38
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,26	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,39
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1,12
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 5e^- = \text{Mn(OH)}_2 + 6\text{OH}^-$	0,34	Pb	
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,69	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60	$\text{Pb}^{4+} + 4e^- = \text{Pb}$	0,84
$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,56	$\text{Pb}^{4+} + 2e^- = \text{Pb}^{2+}$	1,80
N		$\text{PbO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$	0,25
$\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{NH}_3$	0,26	$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	-0,58
$\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 6e^- = 2\text{NH}_3 + 6\text{OH}^-$	-0,74	$\text{Pb}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 3\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$	0,97
$3\text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{HN}_3$	-3,09	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,67
$3\text{N}_2 + 2e^- = 2\text{N}_3^-$	-3,4	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455
$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,77	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	0,25
$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{N}_2 + 2\text{OH}^-$	0,94	$\text{PbSO}_4 + 2e^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,36
$2\text{NO} + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68
$2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{N}_2 + 4\text{OH}^-$	0,85	Pt	
$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1,59	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	1,2
$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6e^- = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	0,86	$\text{Pt(OH)}_2 + 2e^- = \text{Pt} + 2\text{OH}^-$	0,15
$\text{NO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{NH}_3 + 7\text{OH}^-$	-0,15	$\text{PtO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pt(OH)}_2$	1,1
$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,44	$[\text{PtCl}_4]^{2-} + 2e^- = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0,73
$2\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{N}_2 + 8\text{OH}^-$	0,41	$[\text{PtCl}_6]^{2-} + 2e^- = [\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0,70
$\text{HNO}_3 + \text{H}^+ + e^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0,99	Re	
$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + e^- = \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0,46	$\text{Re}^{3+} + 3e^- = \text{Re}$	0,30
$2\text{NO}_2 + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,35	$\text{ReO}_2 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Re}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,16
$\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,03	$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 4e^- = \text{Re}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,42
$\text{NO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{HNO}_2$	1,07	$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,51

$\text{NO}_2 + \text{e}^- = \text{NO}_2^-$	0.88	$\text{ReO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{ReO}_2 + 4\text{OH}^-$	-0.60
$\text{NO}_2 + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0.87	$\text{ReO}_4^- + \text{e}^- = \text{ReO}_4^{2-}$	-0.70
$\text{NO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- = \text{NH}_3 + 9\text{OH}^-$	-0.12		
$2\text{NO}_2 + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.24	S	
$\text{NO}_2 + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.96	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}$	0.14
$\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0.14	$\text{S} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HS}^-$	-0.07
$\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.80	$\text{S} + 2\text{e}^- = \text{S}^{2-}$	-0.48
$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.86	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.47
$\text{NO}_2 + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.94	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.45
$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.01	$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{S} + 6\text{OH}^-$	-0.66
Na		$\text{SO}_3^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.31
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2.71	$\text{SO}_3^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- = \text{S}^{2-} + 8\text{OH}^-$	-0.68
Ni		$\text{SO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.36
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0.23	$\text{SO}_3^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{S} + 8\text{OH}^-$	-0.75
$\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.68	$\text{SO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.17
$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	0.49	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0.93
O		$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{SO}_3^{2-}$	2.0
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0.68	Sb	
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1.77	$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{SbH}_3$	-0.51
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1.229	$\text{Sb}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Sb}$	0.24
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$	0.411	$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	0.21
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07	$\text{SbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0.68
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1.24	$\text{SbO}_3 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{SbO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	0.72
P		$\text{SbO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SbO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.43
$\text{P} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{PH}_3$	-0.11	$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0.58
$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0.89	Se	
$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.37	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{Se}$	-0.40
$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{e}^- = \text{P} + 2\text{OH}^-$	-0.25	$\text{Se} + 2\text{e}^- = \text{Se}^{2-}$	-0.92
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0.50	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.74
$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1.57	$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0.37
		$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.15

Электродный процесс	$E^\circ, \text{В}$	Электродный процесс	$E^\circ, \text{В}$
$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,05	$\text{Ti}^{3+} + 3e^- = \text{Ti}$	-1,21
Si		$\text{Ti}^{3+} + e^- = \text{Ti}^{2+}$	-0,37
$\text{Si} + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{SiH}_4$	0,10	$\text{Ti}^{4+} + e^- = \text{Ti}^{3+}$	0,10
$\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{SiH}_4 + 4\text{OH}^-$	-0,73	$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Ti}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,67
$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,86	Tl	
$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Si} + 6\text{OH}^-$	-1,70	$\text{Tl}^+ + e^- = \text{Tl}$	-0,34
$[\text{SiF}_6]^{2-} + 4e^- = \text{Si} + 6\text{F}^-$	-1,20	$\text{Tl}^{3+} + 3e^- = \text{Tl}$	0,71
Sn		$\text{Tl}^{3+} + 2e^- = \text{Tl}^+$	1,25
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,14	$\text{Tl}(\text{OH})_3 + 2e^- = \text{TlOH} + 2\text{OH}^-$	0,05
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}$	0,01	U	
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	0,15	$\text{U}^{3+} + 3e^- = \text{U}$	-1,78
$\text{SnO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Sn} + \text{H}_2\text{O}$	-0,10	$\text{U}^{4+} + 4e^- = \text{U}$	-1,50
$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0,91	$\text{U}^{5+} + e^- = \text{U}^{4+}$	-0,61
$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,77	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,33
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + 2e^- = [\text{Sn}(\text{OH})_4]^{4-}$	-0,93	V	
Sr		$\text{V}^{2+} + 2e^- = \text{V}$	-1,19
$\text{Sr}^{2+} + 2e^- = \text{Sr}$	-2,89	$\text{V}^{3+} + 3e^- = \text{V}$	-0,84
Te		$\text{V}^{3+} + e^- = \text{V}^{2+}$	-0,26
$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Te}$	-0,74	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- = \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,36
$\text{Te} + 2e^- = \text{Te}^{2-}$	-1,14	$\text{V}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{H}_2\text{TeO}_3 + 4e^- = \text{Te} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,59	Zn	
$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0,57	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,76
$\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{TeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,85	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22
$\text{TeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{TeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,89	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,04
Tl		$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,26
$\text{Tl}^{2+} + 2e^- = \text{Tl}$	-1,63		

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ

Глава 1

- 1-1. 10^3 см или 1 км.
 1-2. ≈ 500 м.
 1-3. $= 1,7 \cdot 10^{26}$ кг.
 1-4. 56.
 1-5. p – 24; n – 26, 28, 29, 30.
 1-6. p – 19; n – 21; e – 19.
 1-7. б) и в); Mg; а) и б).
 1-8. ${}^6\text{Li}$ – 5,9 %; ${}^7\text{Li}$ – 94,1 %.
 1-9. ${}^{10}\text{B}$ – 18,9 %; ${}^{11}\text{B}$ – 81,1 %.
 1-10. 28,07.
 1-11. 4.
 1-12. 4.
 1-13. 1,0043.
 1-14. ${}^{234}_{90}\text{Th} \rightarrow {}^{230}_{88}\text{Ra} + {}^4_2\text{He}$.
 1-15. ${}^{40}_{18}\text{Ar}$.
 1-16. $\alpha \rightarrow {}^{217}_{84}\text{Po}$; $\beta \rightarrow {}^{221}_{86}\text{Fr}$.
 1-17. ${}^{203}_{83}\text{Bi}$.
 1-18. ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^{14}_7\text{N} \rightarrow {}^{248}_{99}\text{Es} + {}^1_0\text{n}$.
 1-19. Нельзя, так как для получения нужного по заряду ядра ${}^{197}_{79}\text{Au}$ надо атомы олова ${}^{200}_{80}\text{Sn}$ бомбардировать атомами меди ${}^{29}_{29}\text{Cu}$, но при этом существенно не хватает нейтронов.
 1-20. ${}^{197}_{80}\text{Hg} \rightarrow \beta^- + {}^{197}_{79}\text{Au}$.
 1-21. ${}^{28}_{14}\text{Si}$; β^- ; β^- ; ${}^{41}_{21}\text{Sc}$; β^- ; ${}^{22}_{10}\text{Ne}$.
 1-22. Через день 0,918, через неделю 0,547, через месяц 0,0754.
 1-23. 0,0000 г, образец исчез!
 1-24. ${}^{90}_{38}\text{Sr} \rightarrow \beta^- + {}^{90}_{39}\text{Y}$.
 1-25. 177 лет.
 1-26. 10 дней.
 1-27. ${}^{214}_{82}\text{Po}$.
 1-28. 4.
 1-29. а) $32800 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
 б) $64290 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
 в) $106700 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
 г) $158800 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
 1-30. $2p^7$ и $5d^{12}$ – слишком много электронов на подуровнях;
 $2d^3$ – слишком малое значение n .
 1-31. np^4 – один, $n \geq 2$; nd^2 , nd^8 – два, $n \geq 3$; nf^2 , nf^{12} – два, $n \geq 4$.
 1-32. $s^{-1/2}$; $p^{-3/2}$; $d^{-5/2}$.
 1-33. Например, Be: $1s^2 2s^2$;
 N: $1s^2 2s^2 2p^3$; Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$.
 1-34. Sc: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$.
 1-35. Z = 5, B: $1s^2 2s^2 2p^1$; Z = 10, Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$; Z = 25, Mn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$; Z = 50, Sn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$.
 1-36. Z = 17, Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$;
 Z = 25, Mn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$.
 Сходство: у них по 7 валентных электронов, в том числе по 2 s-электрона; различия: у валентных s-электронов разные главные квантовые числа, а у остальных пяти – разные орбитальные квантовые числа.
 1-37. Главным квантовым числом.
 1-38. Заполняется 3s-подуровень: Na: $3s^1$, Mg: $3s^2$; заполняется 3p-подуровень: Al: $3s^2 3p^1$, Si: $3s^2 3p^2$ ($S = 1$); P: $3s^2 3p^3$ ($S = 3/2$, это максимальный спин); S: $3s^2 3p^4$ ($S = 1$), Cl: $3s^2 3p^5$; Ar: $3s^2 3p^6$.
 1-39. Никель (Z = 28).
 1-40. Титан (Z = 22) в возбужденном состоянии.
 1-41. 1: $1s$ – H, He; 2: $2s$ – от Li до Ne; 3: $3s$ – от Na до Ar, $2p$ – от B до Ne; 5: $5s$ – от Rb до Xe, $4p$ – от Ga до Kr, $3d$ – от Sc до Zn.
 1-42. (As) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$.
 1-43. $4d^5 5s^2$ – Nb и $5s^2 5p^3$ – Sb.
 1-44. Любые конфигурации, отличающиеся от основных либо меньшим числом неспаренных электронов, либо промотированием электронов с низших по энергии АО на более высокие. Например, N: $2s^1 2p^4$; $2s^0 2p^5$; $2s^2 2p^2 3s^1$; V: $3d^4 4s^1$; $3d^3 4s^2$; $3d^4 4s^1 4p^1$.

Глава 2

- 2-1. а – уменьшается; б, в – растет.
 2-2. 0,8; 0,4; -0,1 – уменьшается.
 2-3. Полярность связи растет.
 2-4. S_2 – ковалентная неполярная;
 H_2S – ковалентная полярная,
 от H к S ; NaI – ковалентная
 полярная, от Na к I .
 2-5. K_2O , HF , KF , KCl , CaF_2 .
 2-6. а) NaF , $NaCl$, $NaBr$, NaI ; б)
 KF , K_2O , KCl , K_2S .
 2-7. $H-O$, $O-Cl$, $S-Cl$, $K-O$, $Na-S$.
 2-8. Во втором – ионный.
 2-9. Неполярная связь: X_2 , Y_2 , Z_2 ;
 малополярная связь: ZY , YX ;
 сильнополярная связь: ZX .
 2-10. d- и f-элементы.

Глава 3

- 3-1. $4 \cdot 10^{-2} \%$; $2 \cdot 10^{18}$ атомов.
 3-2. $3 \cdot 10^{17}$ атомов.
 3-3. 0,0421 моль.
 3-4. 0,4931 моль.
 3-5. 943 мл.
 3-6. 27,6 л.
 3-7. 1,29 г.
 3-8. 0,0080 г. Кислорода.
 3-9. 0,53 г; 0,34 мл.
 3-10. 0,30 г.
 3-11. $Al - 75,0 \%$; $C - 25,0 \%$.
 3-12. $B - 85,71 \%$; $H - 14,29 \%$.
 3-13. $Bi - 0,7282$; $O - 0,2230$; $N -$
 $0,0488$.
 3-14. 20,17 %.
 3-15. В $HCl - 2,74 \%$; в $H_2SO_4 -$
 $2,04 \%$. Из HCl в 1,3 раза
 больше.
 3-16. В $H_2S - 5,88 \%$.
 3-17. В $KClO_4 - 46,18 \%$ кислорода;
 в $NaClO_3 - 45,07 \%$.
 3-18. $Ca(NO_3)_2 - 17,06 \%$.
 3-19. P_2O_5 .
 3-20. SO .
 3-21. B_4C .
 3-22. I_2O_5 .
 3-23. H_2SO_4 .
 3-24. Na_2CO_3 .
 3-25. $Na_2C_2O_4$.
 3-26. 1 – $K_2S_2O_8$; 2 – K_2SO_4 ; 3 –
 $K_2S_2O_7$; 4 – $K_2S_2O_8$; 5 – K_2SO_3 .
 3-27. NH_4NO_3 .
 3-28. $CaCO_3$.
 3-29. 0,3626.
 3-30. 62,94 %.
 3-31. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.
 3-32. $MnSO_4 \cdot 5H_2O$.
 3-33. $NiSO_4 \cdot 7H_2O$.

Глава 4

- 4-1. Одна.
 4-2. Две. Твердая и газ.
 4-3. Две. Твердая и газ.
 4-4. Три. Две жидких и
 газ. Жидкая ртуть.
 4-5. Гомогенные системы: 1, 2, 3, 9.
 4-6. Могут быть гомогенными сис-
 тем: 3, 4, 7, 8.

Глава 5

- 5-1. 0,05 моль.
 5-2. 13,5 мл.
 5-3. 224 °C.
 5-4. 6,73 л.
 5-5. 3,42 кПа.
 5-6. 0,10 г.
 5-7. 10,0 г.
 5-8. Нет.
 5-9. В горячей в 1,87 раза больше.
 5-10. $P(a)/P(b) = (T_1)^2/(T_2)^2$.
 5-11. Второй.
 5-12. $\omega(CO) = 0,005$; $\omega(CO_2) =$
 $0,974$.
 5-13. $P(CO) = 0,8$ кПа; $P(CO_2) =$
 $= 149,0$ кПа; $P(O_2) = 3,2$ кПа.
 5-14. $P(CO) = 52$ кПа.
 5-15. $P(O_2) = 14,7$ кПа; $P(He) =$
 $= 45,3$ кПа; $P(H_2S) = 20,5$ кПа;
 $P(CN_2) = 20,6$ кПа.
 5-16. 10,0 г.
 5-17. $P(SO_2) = 75,0$ кПа; $P(O_2) =$
 $= 50,0$ кПа.
 5-18. $P(CN_2) = P(O_2) = 2,22$ атм.
 5-19. 106 л.
 5-20. $P(CN_2) = 54,4$ кПа; $P(O_2) =$
 $= 68,8$ кПа; $P(N_2) = 9,6$ кПа.

- 5-21. $P(\text{H}_2\text{O}) = 1162 \text{ кПа}$; $P(\text{O}_2) = 581 \text{ кПа}$.
 5-22. $D_{\text{H}_2}(\text{NH}_3) = 8,50$; $D_{\text{O}_2}(\text{H}_2\text{S}) = 1,07$; $D_{\text{H}_2}(\text{HCl}) = 1,30$.
 5-23. $D = 1,24$. H_2Se .
 5-25. Одноатомный гелий.

- 5-26. Из четырех.
 5-27. N_2H_4 – гидразин.
 5-28. B_3H_9 .
 5-29. Fe_2Cl_4 .
 5-30. Re_3Br_9 .
 5-31. 73 руб.

Глава 6

- 6-1. 143,0 г.
 6-2. 80,0 г / 100 г воды.
 6-3. 54,6 г / 100 г воды.
 6-4. 10 г.
 6-5. 9,0 г.
 6-6. 37,7 г.
 6-7. 18,5 г.
 6-8. 12,0 г.
 6-9. Нет. При 20 °C в 1,0 кг раствора может находиться 263,6 г KCl.
 6-10. 65 и 0 °C.
 6-11. 3,36 г.
 6-12. 118 г.
 6-13. 35 % O_2 ; 65 % N_2 .
 6-14. 32,6 % O_2 ; 67,4 % N_2 .
 6-15. 1,54 атм.
 6-16. 0,035 или 3,5 %.
 6-17. 0,7 кг сахара и 0,3 кг воды.
 6-18. 0,167 или 16,7 %.
 6-19. 848 г соли и 9,75 л воды.
 6-20. 190 г.
 6-21. 0,0123.
 6-22. 25 %.
 6-23. 1,8 г соли и 58,2 г воды.
 6-24. 2,28 л.
 6-25. 52,4 %.
 6-26. 60 г / 100 г воды.
 6-27. 14,9 г / 100 г воды.
 6-28. 1,46 г.
 6-29. 2,757 г.
 6-30. 0,5 г.

- 6-31. 1,11 г.
 6-32. 2,43 %.
 6-33. 1,68 %.
 6-34. В чистой кислоте 18 моль · л⁻¹.
 6-35. 0,7 М; 2,1 н.
 6-36. а) 2,27 М; 6,81 н.; 2,55 т; $X = 0,04$.
 6-37. 0,192 н.
 6-38. Кислота H_3PO_3 – двухосновная.
 6-39. NaOH.
 6-40. 0,05 М.
 6-41. 0,0025 М.
 6-42. В растворе NH_3 .
 6-43. = 3 %; = 0,8 М.
 6-44. 10,8 М; 257,2 л.
 6-45. 1/22,4 = 0,0446 М.
 6-46. 789 мл.
 6-47. 0,017.
 6-48. Сахар 24 %, кислота 1,3 %.
 6-49. 1 часть пергидроля на 9 частей воды.
 6-50. 390 мл.
 6-51. 0,36.
 6-52. 30 г 5 %-го и 70 г 15 %-го раствора.
 6-53. 5,31 М; 10,62 н.
 6-54. 27,57 %.
 6-55. 4440 г.
 6-56. 22 г соли и 378 г воды.
 6-57. 72,8 г.
 6-58. 17,17 г.
 6-59. 62,5 мл.
 6-60. 1,0 л.

Глава 7

- 7-1. 123,7 кПа.
 7-2. 3 атм.
 7-3. $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.
 7-4. 0,57 %.
 7-5. $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}_3$.
 7-6. 1,24 кПа.
 7-7. 77,7 мм рт.ст.
 7-8. 183 000.
 7-9. 10^{18} молекул.
 7-10. 1,2 %.
 7-11. На 4,4 мм рт.ст.

- 7-12. $m_1/m_2 = 5,0$.
 7-13. 0,2.
 7-14. 735 мм рт.ст.
 7-15. 624 кПа.
 7-16. 106,2 °C.
 7-17. До -18 °C.
 7-18. До -29 °C.
 7-19. 0,8.
 7-20. -26,7 °C.
 7-21. 60 г · моль⁻¹; A = $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.
 7-22. 145 а.е.м.

7-23. S_8 .

7-24. 633 кПа ($T = 272,5 \text{ K}$; $\rho = 1$).

7-25. $C_6H_8O_4$.

Глава 8

- 8-1: а) $-433,4 \text{ кДж}$; б) $-132,6 \text{ кДж}$;
в) -296 кДж ; г) -882 кДж .
8-2: а) $-132,8 \text{ кДж}$; б) $+338,4 \text{ кДж}$;
в) -2733 кДж ; г) $+388,6 \text{ кДж}$;
д) -1190 кДж .
8-3: а) $-1033,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
б) $769,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
в) $-623 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
г) $655 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
8-4. $\Delta H^\circ = -135 \text{ кДж}$.
8-5. $\Delta H^\circ = -170,3 \text{ кДж}$.
8-6. $\Delta H^\circ = -56,2 \text{ кДж}$.
8-7. $\Delta H_f^\circ = -973,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
8-8. $\Delta H^\circ = -78,1 \text{ кДж}$
($-122,1 \text{ кДж}$).
8-9. $\Delta H_f^\circ(C_6H_6(\text{ж})) =$
 $= 49,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
8-10. $\Delta H_f^\circ = -330,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
8-11. $\Delta H_f^\circ = -704,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
8-12. 35800 кДж и 91200 кДж.
8-13. 13,2 кДж.
8-14. 4000 К.
8-15. $1,8 \cdot 10^4 \text{ т}$.

- 8-16. 741,5; 1072,3;
2384,9 кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$.
8-17. 1216,3; 760,0;
2077,8 кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$.
8-18: а) 366,7; 322,3;
257,9 кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$; б) 391,0;
326,2; 191,6 кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$;
в) 468,8; 320,1;
473,5 кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$.
8-19. (См. Приложение 2).
8-20. $\Delta H_{\text{соед}}^\circ(\text{COCl}_2) = 1428,5$
и 1456,7 кДж.
8-21. $E(P=O) = 593 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
8-22. $\Delta E = 92,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
8-23. $\Delta E = \Delta H_f^\circ(\text{SiC}) =$
 $= 66 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
8-24. $-748 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
8-25. -762 и $-2257 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
8-26. -3659 и $-1910 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
8-27. -6220 и $-15301 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
8-28. -2435 и $-2706 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
8-29. Для фторидов: 3961, 4183,
4364 кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$.

Глава 9

- 9-1: а) 11,6; $-82,7$; 3,0;
 $-47,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
б) 193,2; $-90,7$;
 $-98,2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
9-2. $-172,6$; $-48,2$;
 $-37,2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
9-3. 75,6; $-160,4$;
 $48,8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
9-4. 126,2; 129,8;
 $-208,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
9-5. 4; 213; $-114 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

- 9-6. 135 Дж $\cdot \text{K}^{-1}$
9-7. $+31,7 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}$
9-8. $+46,5 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}$
9-9. $\Delta S_1^\circ < 0$, $\Delta S_2^\circ > 0$, $\Delta S_3^\circ < 0$.
9-10. $\Delta S_1^\circ < 0$, $\Delta S_2^\circ > 0$, $\Delta S_3^\circ = 0$.
9-11. $\Delta S_1^\circ > 0$, $\Delta S_2^\circ > 0$, $\Delta S_3^\circ > 0$.
9-12. ΔS_2° .
9-13. ΔS_2° .
9-14. ΔS_1° .
9-15. $\Delta S_2^\circ = 0$, ΔS_1° , ΔS_3° , $\Delta S_4^\circ < 0$, ΔS_5°
 $= \Delta S_4^\circ > \Delta S_3^\circ$.

Глава 10

- 10-1: а) $\Delta G_{298}^\circ = -351,2 \text{ кДж}$;
 $\Delta G_{1000}^\circ = -209,4 \text{ кДж}$; $T = 2037 \text{ K}$;
б) $\Delta G_{298}^\circ = -188,1 \text{ кДж}$;
 $\Delta G_{1000}^\circ = -149,7 \text{ кДж}$; T – нет.
10-2: а) $\Delta G_{298}^\circ = -70,2 \text{ кДж}$;
 $\Delta G_{1000}^\circ = +32,2 \text{ кДж}$; $T = 779 \text{ K}$;
б) $\Delta G_{298}^\circ = -856,4 \text{ кДж}$;
 $\Delta G_{1000}^\circ = -862,2 \text{ кДж}$; T – нет;
в) $\Delta G_{298}^\circ = +76,4 \text{ кДж}$;
 $\Delta G_{1000}^\circ = -14,0 \text{ кДж}$; $T = 891 \text{ K}$.

- 10-3. ΔG° реакций одинаковы при
397 К. Ниже – MnO , выше –
металл.
10-4. ΔG° реакций одинаковы при
657 К. Ниже – Fe_2O_3 , выше –
 FeO .
10-5. Первый.
10-6. Для FeCl_2 , $T(\Delta G^\circ = 0) = 476 \text{ K}$,
для FeF_3 , $T(\Delta G^\circ = 0) = 794 \text{ K}$.
10-7. $\Delta G^\circ = -25200 - 167,7 T$.

- 10-8. $\Delta G^\circ = +142000 + 137,4 T$.
 10-9. Температуры пересечения
 прямых: $T_{1-2} = 671 \text{ K}$;

$$T_{2-3} = 1153 \text{ K}.$$

- 10-10. Знак ΔS° надо определять по
 знаку Δv .

Глава 11

- 11-1. Уменьшится в 9 раз.
 11-2. Увеличится в 16 раз.
 11-3. а, б - увеличится в 8 раз,
 в - уменьшится в 8 раз.
 11-4. Увеличится в 243 раза.
 11-5. $\gamma = 2$.
 11-6. $\gamma = 4$.
 11-7. $\gamma = 2$.
 11-8. $T = 70^\circ \text{C}$.
 11-9. $\Delta C = k \Delta t$.
 11-10. $v = k[A][B]^2$.
 11-11. $\tau = 714 \text{ с}$.
 11-12. 7,5 мин и 3,8 мин.
 11-13. 213 с.
 11-14. $k = 1 \cdot 10^{-2}$.
 11-15. $E_a = 52,4 \text{ кДж}$.

- 11-16. $E_{a(1)} - E_{a(2)} = 5,6 \text{ кДж}$.
 11-17. 20 минут.
 11-18. г) при увеличении $[\text{NO}]$
 $v = 4v_0$; при увеличении $[\text{O}_2]$
 $v = 2v_0$; при увеличении $P_{\text{общ}}$
 $v = 8v_0$.
 11-19. Первая.
 11-20. $v = k[A]^2[B]$.
 11-22. $k_2 = 3,3k_1$.
 11-23. Измельчить кусок.
 11-24. Нет. $k_N/k_I \approx 10^{-23}$.
 11-25. $k_{\text{Cl}}/k_I = 10^{-5}$. При одинаковых
 механизмах реакция водоро-
 да с иодом должна идти го-
 раздо быстрее.

Глава 12

- 12-1. Уменьшится на 40 %.
 12-2. $[\text{Cl}_2] = 0,011$; $[\text{COCl}_2] =$
 $= 0,009 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.
 12-3. $K_p = K_x = 57,1$.
 12-4. $V(\text{CO}_2) : V(\text{H}_2) = 8,1 : 1$.
 12-5. $P_{\text{сст}} = 267,5 \text{ кПа}$;
 $P = 227,9 \text{ кПа}$.
 12-6. $[\text{A}] = 0,003 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.
 12-7. $[\text{CO}] = 0,018 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$;
 $[\text{CO}_2] = 0,014 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.
 12-8. $K = \sqrt{K_1 K_2}$.
 12-9. 1053 К.
 12-10. $\Delta G^\circ = 5,56 \text{ кДж}$.
 12-11. 1113 К.
 12-12. Нет. $\lg P_{\text{O}_2} = -33$.

- 12-13. $\Delta G_{1000}^\circ = 341,1 \text{ кДж}$.
 12-14. $K_p = 2,57 \cdot 10^{-8}$.
 12-15. $K_p = (P/2)^2$; $T = 591 \text{ K}$.
 12-16. $K_p = 4,8 \cdot 10^{-6}$.
 12-17. $\Delta H^\circ = 9,2 \text{ кДж}$; $\Delta S^\circ =$
 $= -21,9 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}$.
 12-18. Вправо, влево, вправо.
 12-19. Вправо, вправо, влево.
 12-20. $[\text{COCl}_2]$ увеличится;
 $[\text{Cl}_2]$ уменьшится.
 12-21. $P = 1 \text{ атм}$. Увеличить T .
 12-22. Влево.
 12-23. Влево.
 12-24. $\Delta H = 0$.
 12-25. $T_{\text{обр}}$ ниже 725 К;
 $T_{\text{разл}}$ выше 774 К.

Глава 13

- 13-1. По 100 штук каждого иона.
 13-2. 0,1 М каждого иона.
 13-3. 0,1 моль.
 13-4. 0,1 М.
 13-5. 0,3 М.
 13-6. 0,2 н.
 13-10. 0,12 моль.
 13-11. $\alpha = 10\%$.
 13-12. 0,07 % и 0,7 %.
 13-13. $5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$.

- 13-14. 4,7 % и 24,5 %.
 13-15. 0,0068 М.
 13-16. $C(\text{H}^+) = 1,3 \cdot 10^{-3}$.
 13-17. 1200 мл.
 13-18. $C = 2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.
 13-19. $C(\text{A}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $C(\text{HA}) =$
 $= 0,1 \text{ М}$.
 13-20. $C(\text{H}^+) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $C(\text{HA}) =$
 $= 0,1 \text{ М}$.
 13-21. Раствор HNO_3 .

Глава 14

- 14-1. $1 \cdot 10^{-10}$.
 14-2. $PP = 4 \cdot 10^{-9}$.
 14-3. $PP = 8 \cdot 10^{-8}$.
 14-4. $PP = 8 \cdot 10^{-9}$.
 14-5. $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}; 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ н.}$
 14-6. $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}; 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M};$
 $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$
 14-7. $C(\text{Ag}^+)/C(\text{Ba}^{2+}) = 30$.
 14-8. $1 \cdot 10^{-5} \text{ г.}$
 14-9. $5,85 \text{ г} + 0,0585 \text{ г} = 5,91 \text{ г.}$
 14-10. $1 \cdot 10^{-6} \text{ г.}$
 14-11. BaSO_4 .
 14-12. Ba^{2+} .
 14-13. $1,3 \text{ M}; 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ M};$
 $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$
 14-14. $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Ba}^{2+}] = 10^6$. С избытком
 CaCl_2 смесь сосуществует, с
 избытком BaCl_2 – нет.
 14-15. $1,85 \text{ г.}$
 14-16. $0,44 \text{ и } 1,39 \text{ г.}$
 14-17. $9,3 \text{ г.}$
 14-18. $\approx 1 \text{ м}^3 \text{ и } \approx 10^8 \text{ м}^3$.
 14-19. $0,001 \text{ мл}; 170 \text{ л}, 2 \text{ км}^3$.

Глава 15

- 15-1. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{PbSO}_4 +$
 $+ 2\text{NaNO}_3$;
 $\text{SO}_4^{2-} + \text{Pb}^{2+} = \text{PbSO}_4 \downarrow$;
 $\text{BaS} + \text{FeSO}_4 = \text{FeS} + \text{BaSO}_4$;
 $\text{Ba}^{2+} + \text{S}^{2-} + \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} =$
 $= \text{FeS} \downarrow + \text{BaSO}_4 \downarrow$;
 $\text{CuSO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaSO}_4 +$
 $+ \text{Cu}(\text{OH})_2$;
 $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- =$
 $= \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$;
 $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2 = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{KCl}$;
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+} = \text{CaCO}_3 \downarrow$;
 $2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{HNO}_3$;
 $2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} = \text{Ag}_2\text{S} \downarrow$;
 $2\text{BiCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl}$;
 $2\text{Bi}^{3+} + 3\text{S}^{2-} = \text{Bi}_2\text{S}_3 \downarrow$;
 15-2. $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH}$;
 $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{ClO}^- + \text{H}^+ = \text{HClO}$;
 $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} + \text{OH}^- =$
 $= \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$.
 15-6. $\text{PO}_4^{3-} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$;
 $\text{PO}_4^{3-} + \text{Zn}^{2+} = \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$;
 $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CuS} \downarrow$;
 $\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{ZnS} \downarrow$.
 15-10. $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$;
 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$;
 $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$.

Глава 16

- 16-1. $6 \cdot 10^{18}; 6 \cdot 10^{13}; 6 \cdot 10^6$ штук.
 16-2. 2; 4; 3.
 16-3. 10; 12; 13.
 16-4. 0,001 M.
 16-5. 0,0001 M; 0,0002 н.
 16-6. Около 0,1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$.
 16-7. 8,5.
 16-8. 0,005 M, 0,01 н.
 16-9. 10,5.
 16-10. 4,7.
 16-11. 3; 5; =7.
 16-12. $K_1^0 = 5 \cdot 10^{-10}$.
 16-13. $C(\text{A}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M};$
 $C(\text{HA}) = 0,1 \text{ M.}$
 16-14. $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$
 16-15. 0,02 н.
 16-16. 4,7.
 16-17. От 3,3 до 5,7.
 16-18. 11,8.
 16-19. 2,8.
 16-20. 2,68.

Глава 17

- 17-1. $\text{NaOH} + \text{HNO}_3 = \text{NaNO}_3 +$
 $+ \text{H}_2\text{O}$; $2\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 =$
 $= \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.
 17-2: а) Нейтральная: KBr ;
 кислая: $\text{HCl}, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{NO}_3$;
 щелочная: $\text{K}_2\text{O}, \text{KCN}, \text{NH}_3$,
 $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$.
 17-3: а) Гидролизуются: $\text{K}_2\text{S},$
 $\text{NaCN}, \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.
 17-5: а) $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$;
 $\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{AgOH} + \text{H}^+$;
 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$;
 $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$;
 $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$.

- 17-8: а) $K_A = [\text{HNO}_2][\text{OH}^-]/[\text{NO}_2^-]$;
 $K_A = [\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]/[\text{HCO}_3^-]$;
 $K_A = [\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]/[\text{NH}_4^+]$;
 $K_A = [\text{AlOH}^{2+}][\text{H}^+]/[\text{Al}^{3+}]$;
 $K_A = [\text{NH}_4\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}]/$
 $[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]$.
- 17-10: а) $2 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-6}$; $7,7 \cdot 10^{-3}$,
 $1,6 \cdot 10^{-7}$ и $1,3 \cdot 10^{-12}$; $5,6 \cdot 10^{-10}$;
 б) $1,6 \cdot 10^{-7}$ и $6,3 \cdot 10^{-13}$; $1,0$ и
 $1,7 \cdot 10^{-7}$; $7,7 \cdot 10^{-3}$, $1,6 \cdot 10^{-7}$
 и $1,3 \cdot 10^{-12}$.
- 17-11: а) $3,6 \cdot 10^{-2}$ и $11,6$; $0,28$
 и $12,4$; $1,7 \cdot 10^{-3}$ и $4,5$;
- б) $2,4 \cdot 10^{-6}$ и $4,6$; $2,8 \cdot 10^{-4}$ и
 $9,7$; $4,5 \cdot 10^{-2}$ и $11,6$.
- 17-12. NaHS.
 17-18. 10^{-4} моль.
 17-19. $0,1$ моль.
 17-20. 10^{-4} ; $5 \cdot 10^{-4}$; 10^{-3} ; 10^{-4} .
 17-21. $1,67$ г.
 17-22. $0,60$ г.
 17-23. $3,1$.
 17-24: а) $4,4$; $6,6$.
 17-25: а) pH уменьшается на $0,002$;
 б) pH увеличивается на $0,002$.
 17-26. В 6 раз.

Глава 18

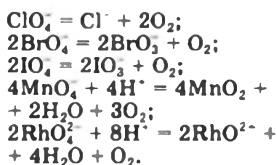
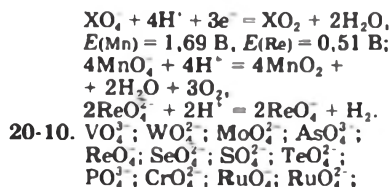
- 18-1: г) $\overset{+2}{\text{Zn}}\overset{+4}{\text{Si}}\overset{-2}{\text{O}_3}$; $\overset{+1}{\text{Ag}}\overset{+4}{\text{C}}\overset{-2}{\text{O}_3}$; $\overset{+2}{\text{Sr}}\overset{+6}{\text{Cr}}\overset{-2}{\text{O}_4}$;
 $\overset{+2}{\text{Cu}}\overset{+5}{\text{As}}\overset{-2}{\text{O}_4}_2$; $\overset{-3}{\text{N}}\overset{+1}{\text{H}}\overset{-1}{\text{Cl}}$.
- 18-2. HBrO₃, HBrO, HBrO₄, HBrO₂.
- 18-5. Окисление: $1, 4, 5, 7, 11$.
 18-6. Окисление: $4, 5, 7, 9$; восстановление: $2, 3, 6, 8, 11$.
 18-8. Кислород.

Глава 19

- 19-1. Восстановители: HI; FeCl₂;
 H_2SO_3 ; H_2SO_2 ; HI.
- 19-2. Окислители: NaNO₃; KBrO₃;
 KMnO_4 ; Cl₂; Na₂TeO₄.
- 19-3. Запрещено водой и ртутью.
- 19-4. Окислитель – H₂SeO₃.
- 19-5. Нет.
- 19-6. Да.
- 19-7. HClO.
- 19-8. Да: Fe³⁺, Mn³⁺, Sb³⁺, Au³⁺.
- 19-13. Нет.
- 19-14. В растворе Cr³⁺ и Fe³⁺.
- 19-16. Возможно, если $E_1^\circ < E_2^\circ$.
- 19-18: а) MnO₄²⁻ и Mn³⁺; б) TeO₃ и
 Te³⁺; в) Re³⁺.
- 19-19. $\lg K = 14,7$; [Fe³⁺] = $4 \cdot 10^{-6}$ М.
- 19-20. $\lg K = -41$; $+6,2$; $+9,5$.
- 19-21. $\lg K = 6,1$; [Cd²⁺] = 10^{-6} М.
- 19-22. $\lg K = -0,47$; [Ag⁺] = $0,045$ М.
- 19-23. $\lg K = 0,81$; [Sn²⁺] = $0,087$ М.
- 19-24. $\lg K = 2$; смещение влево.
- 19-25. $\lg K = 3,6$; [VO²⁺] = $0,016$ М.
- 19-26. При pH = 14 $\lg K = 12,2$; в других случаях – смещение влево.

Глава 20

- 20-1: а) $3\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = 2\text{MnO}_4^- +$
 $+\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
 б) $2\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = 2\text{MnO}_2 +$
 $+2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.
- 20-2: а) $4\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ = 4\text{MnO}_2 +$
 $+2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$;
 б) $2\text{Cr}^{2+} + 2\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2$
 $(6\text{CrCl}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{CrCl}_2 +$
 $+ \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2)$;
 в) $2\text{HClO} = 2\text{HCl} + \text{O}_2$;
 г) $4\text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Mn}^{2+} +$
 $+4\text{H}^+ + \text{O}_2$;
 д) $2\text{V}^{2+} + 2\text{H}^+ = 2\text{V}^{3+} + \text{H}_2$.
- 20-5. $2\text{Eu}^{2+} + 2\text{H}^+ = 2\text{Eu}^{3+} + \text{H}_2$;
 $2\text{Ti}^{2+} + 2\text{H}^+ = 2\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2$;
 $4\text{Ag}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ag}^+ + 4\text{H}^+ + \text{O}_2$;
- 20-6. $2\text{BrO}_3^- = 2\text{Br}^- + 3\text{O}_2$;
 $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2$;
 $\text{ClO}_4^- = \text{Cl}^- + 2\text{O}_2$.
- 20-7. $4\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ = 4\text{MnO}_2 +$
 $+2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$;
 $4\text{MnO}_4^- + 12\text{H}^+ = 4\text{Mn}^{2+} +$
 $+6\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$;
 $2\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = 2\text{MnO}_2 +$
 $+2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$;
 $4\text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2$;
 $\text{Mn} + 2\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2$;
- 20-8. $2\text{Sn}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+$;
 $2\text{Pb}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Pb}^{2+} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2$;
 $2\text{Mn}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2$;
- 20-9. $\text{XO}_4^- + \text{e}^- = \text{XO}_4^{2-}$;
 $E(\text{Mn}) = 0,56$ В, $E(\text{Re}) = -0,70$ В;



Г л а в а 21

- 21-22. 2,7 л из 100 г исходного раствора.
 21-51. 30 %.
 21-30. HBrO_3 .
 21-33. $\text{pH} = 1,6$.
 21-38. Нет.
 21-58. В 100 раз.
 21-59. $h = 32 \%$; $\text{pH} = 12,5$.
 21-62. Теллур.
 21-63. $4 \cdot 10^{-4}$.
 21-71. H_2SeO_3 .
 21-72. H_2SeO_4 .
 21-79. -207 кДж.
 21-81. В три раза.
 21-98. $T = 470 \text{ К}$.
 21-102. $T = 287 \text{ }^\circ\text{C}$.
 21-160. -120 кДж.
 21-169. 570 К для MgCO_3 и 1550 К для BaCO_3 .
 21-170. -259 кДж.

- 21-187. $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$.
 21-193. Фактически - оба.
 21-230. $\text{Al} - 1 \%$; $\text{Ga} - 10 \%$ $\text{In} - 3 \%$.
 21-241. *sp*.
 21-252. $V = 15,6 \text{ л}$; $m = 111 \text{ г}$.
 21-254. -740° .
 21-256. 0,18 мэкв $\cdot \text{л}^{-1}$.
 21-257. 30 мл.
 21-258. 660 кг.
 21-279. Максимальна - $(12/5)\Delta_{\text{окт}}$ для Fe^{3+} в низкоспиновом октаэдре, минимальна - $(1,8/5)\Delta_{\text{окт}}$ для Cr^{3+} в высокоспиновом тетраэдре.
 21-280. Для конфигураций d^4 и d^5 ЭСПЛ в низкоспиновом тетраэдре больше, чем в высокоспиновом октаэдре.
 21-286. Нет.
 21-300. $265 \text{ }^\circ\text{C}$.

Литература

1. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия : в 2 т. / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
2. Никольский, А. Б. Химия / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
3. Третьяков, Ю. Д. Неорганическая химия : в 3 т. / Ю. Д. Третьяков. — М. : Академия, 2007.
4. Карякин, Н. В. Основы химической термодинамики / Н. В. Карякин. — М. : Академия, 2003.

Новые издания по дисциплине «Общая и неорганическая химия» и смежным дисциплинам

1. Александрова, Э. А. Химия неметаллов : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Э. А. Александрова, И. И. Сидорова. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
2. Апарнев, А. И. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учеб. пособие для вузов / А. И. Апарнев, А. А. Казакова, Л. В. Шевницына. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
3. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии : учеб.-практ. пособие / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 14-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
4. Глинка, Н. Л. Общая химия : в 2 т. : учебник для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 20-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
5. Мартынова, Т. В. Химия : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Т. В. Мартынова, И. В. Артамонова, Е. Б. Годунов ; под ред. Т. В. Мартыновой. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
6. Менделеев, Д. И. Основы химии : в 4 т. / Д. И. Менделеев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

7. Никитина, Н. Г. Общая и неорганическая химия : в 2 ч. Ч. 1. Теоретические основы : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

8. Никитина, Н. Г. Общая и неорганическая химия : в 2 ч. Ч. 2. Химия элементов : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

9. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / Э. Т. Оганесян, В. А. Попков, Л. И. Щербакова, А. К. Брель ; под ред. Э. Т. Оганесяна. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

10. Общая и неорганическая химия для медиков и фармацевтов : учебник и практикум для вузов / В. В. Негребецкий [и др.] ; под общ. ред. В. В. Негребецкого, И. Ю. Белавина, В. П. Сергеевой. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

11. Общая и неорганическая химия. Задачник : учеб. пособие для академического бакалавриата / С. С. Бабкина [и др.] ; под ред. С. С. Бабкиной, Л. Д. Томиной. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

12. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учеб. пособие для вузов / И. Б. Аликина [и др.]. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

13. Олейников, Н. Н. Химия. Алгоритмы решения задач и тесты : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Н. Н. Олейников, Г. П. Муравьева. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

14. Практикум по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка, В. А. Попков, А. В. Бабков, О. В. Нестерова. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

15. Пузаков, С. А. Сборник задач и упражнений по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

16. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия : в 3 т. Т. 1. Общая химия : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

17. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия : в 3 т. Т. 2. Химия s-, d- и f-элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

18. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия : в 3 т. Т. 3. Химия р-элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

19. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. Современный курс : учеб. пособие для бакалавров / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

20. Стась, Н. Ф. Справочник по общей и неорганической химии : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Н. Ф. Стась. — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

21. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия : в 2 т. : учебник для академического бакалавриата / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

22. Хаханина, Т. И. Общая и неорганическая химия : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Т. И. Хаханина, Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

23. Химия элементов : учебник для вузов / Э. Т. Оганесян, В. А. Попков, Л. И. Щербакова, А. К. Брель. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

24. Щербаков, В. В. Неорганическая химия. Вопросы и задачи : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / В. В. Щербаков, А. А. Фирер, Н. Н. Барботина. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.