

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»
Кафедра химии

И.В. Боднар, А.П. Молочко, Н.П. Соловей

ХИМИЯ

УЧЕБНО - МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

для студентов факультета заочного, вечернего
и дистанционного обучения всех специальностей БГУИР
В 2-х частях

Часть 1

Минск 2004

УДК 54 (075.8)
ББК 24 я 73
Б 75

Рецензент:
зав. кафедрой РЭС БГУИР, проф. Н.С. Образцов

Боднаръ И.В.

Б 75 Химия: Учеб.-метод. пособие для студ. факультета заочного, вечернего и дистанционного обуч. всех спец. БГУИР: В 2 ч. Ч. 1 / И.В Боднаръ, А.П. Молочко, Н.П. Соловей. – Мн.: БГУИР, 2004. – 80 с. ISBN 985-444-651-4 (ч.1)

В учебно-методическом пособии приведены разделы курса «Химия», основные теоретические сведения, примеры решения типовых задач, литература и справочные данные, варианты индивидуальных заданий для выполнения контрольной работы студентами заочной формы обучения.

Пособие может быть также использовано студентами дневной и вечерней форм обучения для самостоятельной подготовки к практическим и лабораторным занятиям.

УДК 54 (075.8)
ББК 24 я 73

ISBN 985-444-651-4(ч.1)
ISBN 985-444-652-2

© Боднаръ И.В, Молочко А.П, Соловей Н.П, 2004
© БГУИР, 2004

Содержание

Введение.....	4
Разделы курса «Химия».....	5
Таблица вариантов индивидуальных заданий.....	7
Общие методические указания по изучению курса «Химия» и выполнению контрольной работы.....	8
1. Закон эквивалентов. Определение эквивалентных масс простых и сложных веществ.....	10
2. Строение атома. Квантовые числа. Электронные формулы элементов.....	16
3. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева.....	21
4. Химическая связь и строение молекул.....	24
5. Скорость химических реакций. Основные кинетические уравнения.....	30
6. Химическое равновесие.....	36
7. Растворы. Способы выражения концентраций растворов.....	43
8. Электролиты. Определение концентрации ионов в сильных и слабых электролитах. Активность ионов.....	47
9. Ионное произведение воды. Водородный показатель (pH).....	54
10. Реакции обмена и гидролиза в растворах электролитов.....	58
11. Окислительно-восстановительные реакции.....	65
12. Комплексные соединения.....	69
Литература.....	75
Приложения.....	76

Введение

Курс «Химия» наряду с другими общеобразовательными дисциплинами составляет основу фундаментальной теоретической подготовки студентов, формирует научный взгляд на окружающий мир в целом и научно-обоснованный подход к решению практических задач в частности.

Кроме того, для студентов таких специальностей, как «Микро- и наноэлектронные технологии и системы», «Медицинская электроника», «Моделирование и компьютерное проектирование РЭС», «Техническое обеспечение безопасности», курс «Химия» является базовой дисциплиной.

Учебно-методическое пособие «Химия» для студентов всех специальностей БГУИР будет издано в двух частях, соответствует типовой программе №ТД-125/тип. от 24.06.2001 г. и рассчитано на полный объем курса: 68 ч лекций, 34 ч лабораторных работ, 34 ч практических занятий.

В 1-й части пособия изложены разделы курса, связанные с вопросами общей химии: законы стехиометрии, современная теория строения атома и химической связи, закономерности протекания физико-химических процессов, реакции в растворах электролитов.

Во 2-й части пособия будет изложен материал курса «Химия», связанный с отдельными разделами физической химии и специальными вопросами химии конструкционных материалов.

Варианты индивидуальных заданий для контрольной работы формируются для студентов данной специальности исходя из объема часов, отведенных на изучение курса по учебным планам специальности и рабочим программам курса.

Разделы курса «Химия»

Введение. Химия как раздел естествознания и связь ее с другими науками. Роль химии в развитии современной техники, материаловедения, экологического образования и воспитания. Основные законы химии в свете современных представлений.

1. Современная теория строения атома. Структура периодической таблицы элементов. Корпускулярно-волновая природа элементарных частиц. Уравнение де Бройля и принцип неопределенности Гейзенберга. Квантовые числа. Многоэлектронные атомы, квантово-механические законы.

Структура периодической таблицы в соответствии со строением атома. Периодичность свойств элементов: энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, атомные и ионные радиусы. Классификация конструкционных материалов по периодической таблице.

2. Химическая связь и ее разновидности. Квантово-механическое объяснение ковалентной связи. Метод валентных схем и молекулярных орбиталей. Основные свойства ковалентной связи: направленность, насыщенность, полярность. Дипольные моменты молекул. Ионная связь и ее разновидности. Металлическая связь. Водородная связь, межмолекулярное взаимодействие.

3. Кинетика физико-химических процессов, химическое равновесие. Гомогенные и гетерогенные процессы и их скорость. Зависимость скорости гомогенных процессов от концентрации (парциальных давлений), закон действующих масс. Гетерогенные процессы и их многостадийность. Процессы с диффузионным и кинетическим контролем. Влияние температуры на скорость, правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса. Энергия активации процесса. Влияние катализатора. Кинетические условия наступления равновесия, константа равновесия. Условия смещения химического равновесия, принцип Ле Шателье. Зависимость константы равновесия от температуры, уравнение изобары химической реакции.

4. Растворы. Электролиты, реакции в растворах электролитов. Общие представления о растворах и их классификация. Жидкие и твердые растворы. Способы выражения концентраций. Растворы электролитов и их количественные характеристики: слабые и сильные электролиты. Закон разбавления Оствальда. Ионное произведение воды, водородный показатель (рН). Сильные электролиты, ионная сила электролитов, активность ионов.

Реакции в растворах электролитов: обмена, гидролиза, окислительно-восстановительные.

Комплексные соединения структура, свойства. Устойчивость комплексных соединений, константа нестойкости. Применение в технике.

Темы практических занятий

1. Закон эквивалентов. Расчет эквивалентных масс простых и сложных веществ.
2. Квантовые числа, квантово–механические законы. Электронные формулы атомов.
3. Структура периодической таблицы элементов.
4. Ковалентная химическая связь.
5. Основные кинетические законы. Химическое равновесие.
6. Электролиты и их основные характеристики. Водородный показатель pH.
7. Реакции в растворах электролитов: обмена, гидролиза, ОВР.
8. Комплексные соединения.

Наименования лабораторных работ

1. Определение химических эквивалентов веществ.
2. Кинетика физико–химических реакций. Химическое равновесие.
3. Электролитическая диссоциация. Реакции обмена и гидролиза.
4. Окислительно–восстановительные реакции.

Таблица вариантов индивидуальных заданий

№ варианта	№ темы											
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>12</i>
1	5	26	51	100	110	126	160	176	225	250	265	276
2	6	30	52	99	109	127	159	177	224	249	264	277
3	7	34	53	98	108	128	158	178	223	248	263	278
4	8	38	54	97	107	129	157	179	222	247	262	279
5	9	42	55	96	106	130	156	180	221	246	261	280
6	10	46	56	95	105	131	155	181	220	245	260	281
7	1	50	57	94	104	132	154	182	219	244	259	282
8	2	27	58	93	103	133	153	183	218	243	258	283
9	3	29	59	92	102	134	152	184	217	242	257	284
10	4	31	60	91	101	135	151	185	216	241	256	285
11	11	33	61	90	111	136	161	186	215	240	255	286
12	12	35	62	89	112	137	162	187	214	239	254	287
13	23	37	63	88	113	138	163	188	213	238	253	288
14	24	39	64	87	114	139	164	189	212	237	252	289
15	25	41	65	86	115	140	165	190	211	236	251	290
16	13	28	66	85	116	141	166	191	210	235	266	291
17	14	32	67	84	117	142	167	192	209	234	267	292
18	15	36	68	83	118	143	168	193	208	233	268	293
19	16	40	69	82	119	144	169	194	207	232	269	294
20	17	43	70	81	120	145	170	195	206	231	270	295
21	18	44	71	80	121	146	171	196	205	230	271	296
22	19	45	72	79	122	147	172	197	204	229	272	297
23	20	49	73	78	123	148	173	198	203	228	273	298
24	21	47	74	77	124	149	174	199	202	227	274	299
25	22	48	75	76	125	150	175	200	201	226	275	300
26	15	27	63	56	108	127	154	179	225	239	263	284
27	12	32	58	95	112	139	163	183	204	248	256	277
28	19	43	72	90	103	142	171	191	218	226	271	289
29	17	37	54	80	118	129	160	189	222	146	260	293
30	14	28	75	77	111	135	169	198	201	250	255	281

Общие методические указания по изучению курса “Химия” и выполнению контрольной работы

Учебным планом по курсу “Химия” предусмотрено чтение установочных и обзорных лекций (6 ч), выполнение двух лабораторных работ (8 ч), практическое занятие (2 ч), одна контрольная работа и сдача экзамена или зачета.

В обзорных лекциях, которые читаются в период установочно-экзаменационной сессии, излагается материал по важнейшим разделам курса, даются методические указания по изучению теоретического материала, рекомендуются необходимые учебники и учебно–методические пособия.

На практическом занятии объясняется методический подход к решению задач, на конкретных примерах показывается весь путь доведения решения задачи до конечного числового результата, указывается необходимость объяснения физического смысла величин, используемых при расчетах.

При выполнении лабораторных работ студенты приобретают навыки научного экспериментирования, исследовательский подход к изучаемому материалу, учатся четко определять цели и задачи эксперимента, методику его выполнения, осмысленно проводить анализ полученных результатов и делать обоснованные выводы, грамотно составлять отчеты по результатам выполненной работы.

Контрольная работа – основная форма контроля за самостоятельной работой студента. Приступать к выполнению индивидуальных заданий необходимо только после изучения теоретического материала, усвоения определенной части курса, тщательного разбора решений типовых задач, приведенных в данном пособии. Если тот или иной раздел не усвоен, не следует переходить к изучению следующих материалов, которые, как правило, базируются на предыдущих. При этом необходимо использовать индивидуальные консультации преподавателя.

При оформлении контрольной работы необходимо строго придерживаться следующих требований.

1. Работа оформляется в тетради или на листах формата А 4, на титульном листе которой приводятся сведения по образцу:

Контрольная работа
по курсу “Химия” студента БГУИР ФЗВ и ДО,
специальность

Фамилия, имя, отчество

Шифр

Домашний адрес

2. Работа выполняется чернилами, четко, без недопустимых сокращений, на страницах оставляются широкие поля для замечаний рецензента.

3. Номера и условия задач переписываются в том порядке, в котором они указаны в задании (условия задачи записываются без сокращений).

4. Решения задач и ответы на вопросы должны быть полными и исчерпывающими. При решении задач следует приводить весь ход решения и математические преобразования, в конце дается ответ.

5. Работа должна быть датирована, подписана студентом и отправлена в университет для рецензирования.

6. В конце выполненной работы обязательно приводится список использованной литературы.

7. Рецензируя работу студента, преподаватель указывает на допущенные ошибки, рекомендует необходимые учебники и учебно-методические пособия для использования в работе над ошибками.

8. После получения работы от рецензента студент обязан выполнить его указания, при этом работа над ошибками должна быть в конце тетради, а не в рецензируемом тексте.

9. Если работа не зачтена, она выполняется повторно в соответствии с замечаниями рецензента и высылается на повторную рецензию вместе с незачтенной работой.

10. Работа, выполненная не по своему варианту (номер варианта определяется последними двумя цифрами шифра студента), не рецензируется.

1. Закон эквивалентов. Определение эквивалентных масс простых и сложных веществ

В результате работ Рихтера, Дальтона, Волластона (1804–1814 гг.) был открыт закон эквивалентов: **вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам, или массы (объемы) реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам (объемам):**

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{Э}1}}{M_{\text{Э}2}} \quad \text{или} \quad \frac{m_1}{V_2^0} = \frac{M_{\text{Э}1}}{V_{\text{Э}2}^0}, \quad \frac{V_1^0}{V_2^0} = \frac{V_{\text{Э}1}^0}{V_{\text{Э}2}^0}, \quad (1.1)$$

где $m_1, m_2, M_{\text{Э}1}, M_{\text{Э}2}$ – массы и эквивалентные массы реагирующих веществ; $V_1^0, V_2^0, V_{\text{Э}1}^0, V_{\text{Э}2}^0$ – объемы и эквивалентные объемы газообразных веществ, измеренные (рассчитанные) при нормальных условиях.

Для приведения объема к нормальным условиям используется уравнение, объединяющее законы Бойля – Мариотта и Гей-Люссака,

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0}, \quad (1.2)$$

где P и V – давление и объем газа при данной температуре T ; V_0 – объем газа при нормальных давлении ($P_0 = 101332$ Па) и температуре ($T_0 = 273$ К).

Эквивалентом (Э) химического элемента называется такое его количество, которое соединяется (замещает) с 1 моль атомов водорода или 1/2 моль атомов кислорода, выражается в **молях (М)**.

Эквивалентная масса ($M_{\text{Э}}$) – масса одного эквивалента вещества, выраженная в граммах.

Эквивалент водорода равен его молю атомов, т.е. $\text{Э}_{\text{H}} = 1$ М, а **эквивалентная масса водорода** равна 1 г/моль.

Эквивалент кислорода равен 1/2 моль атомов кислорода, т.е. $\text{Э}_{\text{O}} = 1/2$ М, а **эквивалентная масса кислорода** равна 8 г/моль.

Эквивалентным объемом ($V_{\text{Э}}$) называется объем, занимаемый при данных условиях одним эквивалентом газообразного вещества. При нормальных условиях (н.у.) эквивалентный объем ($V_{\text{Э}}^0$) находят исходя из мольного объема газов, равного 22,4 л. Так как эквивалентная масса водорода равна 1 г/моль, а мольная масса водорода, как простого вещества, равна 2 г/моль, то эквивалентный объем водорода в 2 раза меньше мольного, т.е.

$V^0_{\text{Э}}(\text{H}_2) = 11,2$ л. Эквивалентная масса кислорода равна 8 г/моль, а молярная масса его равна 32 г/моль, то его эквивалентный объем в 4 раза меньше молярного, т.е. $V^0_{\text{Э}}(\text{O}_2) = 5,6$ л.

Эквиваленты и эквивалентные массы простых веществ рассчитываются по формуле

$$\text{Э} = \frac{M}{V}, \quad (1.3)$$

где M – молярная масса элемента, г/моль; V – валентность.

Например: $\text{Э}_{\text{Mg}} = \frac{M_{\text{Mg}}}{V} = \frac{1}{2}M$, а $M_{\text{Э}}(\text{Mg}) = 12$ г/моль; $\text{Э}_{\text{Al}} = \frac{M_{\text{Al}}}{V} = \frac{1}{3}M$,

а $M_{\text{Э}}(\text{Al}) = 9$ г/моль.

Эквивалентом сложного вещества называется такое его количество, которое может замещать, присоединять или быть каким-либо другим способом эквивалентно одному иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Эквиваленты и эквивалентные массы сложных веществ рассчитываются по формуле

$$\text{Э}_{\text{сл.в}} = \frac{M_{\text{сл.в}}}{V_{\text{эл}} n}, \quad (1.4)$$

где $M_{\text{сл.в}}$ – молярная масса сложного вещества, г/моль; V – валентность элемента, образующего соединение; n – число атомов элемента в соединении.

Выражения для расчета эквивалентных масс оксидов, кислот, оснований и солей имеют вид

$$\text{Э}_{\text{окс}} = \frac{M_{\text{окс}}}{V_{\text{эл}} n}, \quad (1.5)$$

$$\text{или } \text{Э}_{\text{окс}} = \text{Э}_{\text{Эл}} + \text{Э}_{\text{O}} = \frac{M_{\text{Эл}}}{V} + 8; \quad (1.6)$$

$$\text{Э}_{\text{кисл}} = \frac{M_{\text{кисл}}}{n_{\text{H}^+}} = \frac{M_{\text{кисл}}}{\text{основность}}, \quad (1.7)$$

$$\text{или } \mathcal{E}_{\text{кисл}} = \mathcal{E}_{\text{H}} + \mathcal{E}_{\text{кисл.ост}}; \quad (1.8)$$

$$\mathcal{E}_{\text{осн}} = \frac{M_{\text{осн}}}{n_{\text{OH}^-}} = \frac{M_{\text{осн}}}{\text{КИСЛОТНОСТЬ}}, \quad (1.9)$$

$$\text{или } \mathcal{E}_{\text{осн}} = \mathcal{E}_{\text{Me}} + \mathcal{E}_{\text{OH}^-} = \frac{M_{\text{Me}}}{V} + \frac{M_{\text{OH}^-}}{Z_{\text{OH}^-}} = \frac{M_{\text{Me}}}{V} + 17; \quad (1.10)$$

$$\mathcal{E}_{\text{соли}} = \frac{M_{\text{соли}}}{V_{\text{Me}} n}, \quad (1.11)$$

$$\text{или } \mathcal{E}_{\text{соли}} = \mathcal{E}_{\text{Me}} + \mathcal{E}_{\text{кисл.ост}} = \frac{M_{\text{Me}}}{V} + \frac{M_{\text{кисл.ост}}}{Z_{\text{кисл.ост}}}, \quad (1.12)$$

где Z – заряд кислотного остатка.

Пример 1. Определить эквиваленты и эквивалентные массы хлора и фосфора в соединениях PCl_3 и PCl_5 .

Решение. Используя соотношение (1.3), определим эквивалент хлора, который в соединениях PCl_3 и PCl_5 проявляет постоянную валентность, равную

1. Тогда $\mathcal{E}_{\text{Cl}} = \frac{M}{V} = 1M_{\text{Cl}}$, а его эквивалентная масса будет равна 35,5 г/моль.

Так как фосфор в этих соединениях проявляет валентность 3 в PCl_3 и 5 в PCl_5 ,

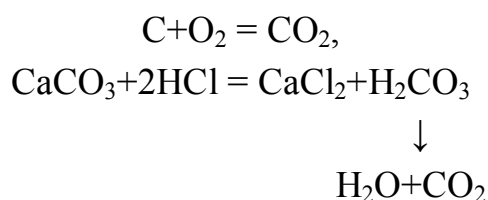
то $\mathcal{E}_{\text{P}} = \frac{1}{3}M_{\text{P}}$ и $\mathcal{E}_{\text{P}} = \frac{1}{5}M_{\text{P}}$ соответственно, а эквивалентные массы фосфора в

этих соединениях равны: $\frac{31}{3} = 10,33$ г/моль и $\frac{31}{5} = 6,2$ г/моль.

Ответ. $\mathcal{E}_{\text{Cl}} = 1 M$; $M_{\mathcal{E}}(\text{Cl}) = 35,5$ г/моль; $\mathcal{E}_{\text{P}}(\text{PCl}_3) = \frac{1}{3} M$;

$M_{\mathcal{E}}(\text{P}) = 10,33$ г/моль; $\mathcal{E}_{\text{P}}(\text{PCl}_5) = \frac{1}{5} M$; $M_{\mathcal{E}}(\text{P}) = 6,2$ г/моль.

Пример 2. Определить эквивалент, эквивалентную массу диоксида углерода, исходя из реакций, выраженных уравнениями:



Решение. Исходя из первой реакции диоксид углерода получен окислением углерода и в соответствии с (1.5) $\mathcal{E}(\text{CO}_2) = \frac{M}{4} = \frac{1}{4}M(\text{CO}_2)$, а

$$M_{\mathcal{E}}(\text{CO}_2) = \frac{44}{4} = 11 \text{ г/моль.}$$

По второй реакции CO_2 является продуктом разложения угольной кислоты, эквивалент которой, в соответствии с (1.7), равен $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2}M(\text{H}_2\text{CO}_3)$, а $M_{\mathcal{E}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{62}{2} = 31$ г/моль. При этом $M_{\mathcal{E}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = M_{\mathcal{E}}(\text{CO}_2) + M_{\mathcal{E}}(\text{H}_2\text{O})$, откуда $M_{\mathcal{E}}(\text{CO}_2) = M_{\mathcal{E}}(\text{H}_2\text{CO}_3) - M_{\mathcal{E}}(\text{H}_2\text{O}) = 31 - 9 = 22$ г/моль, т.е. $\mathcal{E}(\text{CO}_2) = \frac{1}{2}M(\text{CO}_2)$.

Ответ. По первой реакции: $\mathcal{E}(\text{CO}_2) = \frac{1}{4}M(\text{CO}_2)$, $M_{\mathcal{E}}(\text{CO}_2) = 11$ г/моль, по второй – $\mathcal{E}(\text{CO}_2) = \frac{1}{2}M(\text{CO}_2)$, а $M_{\mathcal{E}}(\text{CO}_2) = 22$ г/моль.

Пример 3. При взаимодействии хлора с медью массой 0,33 г образуется хлорид меди массой 0,672 г. Определить эквивалентную массу и валентность меди и записать уравнение реакции.

Решение. Исходя из массы хлорида меди и массы меди определим массу хлора, учитывая, что его эквивалентная масса в хлориде равна мольной массе, т.е. $M_{\mathcal{E}}(\text{Cl}) = 35,5$ г/моль $m_{\text{Cl}} = m_{\text{соли}} - m_{\text{Cu}} = 0,672 - 0,320 = 0,352$ г.

Исходя из закона эквивалентов (1.1) имеем:

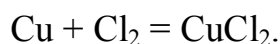
$$\frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{Cl}}} = \frac{M_{\mathcal{E}}(\text{Cu})}{M_{\mathcal{E}}(\text{Cl})}$$

Тогда

$$M_{\mathcal{E}}(\text{Cu}) = \frac{m_{\text{Cu}} M_{\mathcal{E}}(\text{Cl})}{m_{\text{Cl}}} = 0,32 \frac{35,5}{0,352} = 32,27 \text{ г/моль.}$$

$$\text{Так как } M_{\mathcal{E}}(\text{Cu}) = \frac{M(\text{Cu})}{V}, \text{ то } V = \frac{M(\text{Cu})}{M_{\mathcal{E}}(\text{Cu})} = \frac{63,54}{32,27} = 1,97 \approx 2,0.$$

Уравнение реакции имеет вид



Ответ. $M_{\mathcal{E}}(\text{Cu}) = 32,27$ г/моль; $V(\text{Cu}) = 2$.

Пример 4. Из 3,85 г нитрата металла получено 1,6 г его гидроксида. Вычислить эквивалентную массу металла.

Решение. Исходя из закона эквивалентов (1.1)

$$\frac{m_{\text{соли}}}{m_{\text{осн}}} = \frac{M_{\text{э}}(\text{Me}) + M_{\text{э}}(\text{NO}_3^-)}{M_{\text{э}}(\text{Me}) + M_{\text{э}}(\text{OH}^-)}$$

$$\frac{3,85}{1,6} = \frac{M_{\text{э}}(\text{Me}) + 62}{M_{\text{э}}(\text{Me}) + 17}$$

$$Z(\text{NO}_3^-) = Z(\text{OH}^-) = 1,$$

откуда $M_{\text{э}}(\text{Me}) = 15$ г/моль.

Ответ. $M_{\text{э}} = 15$ г/моль.

Индивидуальные задания

1. При восстановлении 1,2 г оксида Me (II) водородом образовалось 0,27 г H_2O (г). Определите эквивалентную массу Me, эквивалентные объемы водяных паров и H_2 (н.у.).

2. Из раствора хлорной меди вытеснили 1,6 г Cu(II) трехвалентным металлом массой 0,45 г. Установите мольную массу этого металла и определите, сколько потребуется литров O_2 (н.у.) на окисление 270 г этого металла.

3. При взаимодействии 1,28 г Me (I) с водой выделилось 380 мл H_2 , измеренного при $t = 21^\circ\text{C}$ и $P = 784$ мм рт. ст. Установите, что это за металл, и определите эквивалентные массы его оксида, гидроксида и гидроксида.

4. На нейтрализацию 0,943 г H_3PO_4 израсходовалось 1,288 г KOH. Вычислите основность кислоты и запишите уравнение реакции.

Чему равны эквивалентные объемы O_2 и Cl_2 при н. у.?

5. При разложении на нагретой подложке 1,44 г иодида некоторого металла (II) масса подложки увеличилась на 0,44 г. Определите, иодид какого металла был использован, и рассчитайте эквивалентные массы оксида и гидроксида этого металла.

6. При растворении 2 г некоторого s – Me II группы периодической таблицы в воде выделилось 1,23 л газа, измеренного при $t = 27^\circ\text{C}$ и $P = 760$ мм рт. ст.

Установите, что это за металл, и рассчитайте эквивалентные массы его оксида и гидроксида.

7. При взаимодействии 5,95 г некоторого вещества с 2,75 г хлороводорода получилось 4,40 г соли. Вычислите эквивалентные массы вещества, соли и установите формулу образовавшейся соли ($V_{\text{Me}} = 1$). Чему равен эквивалентный объем хлороводорода (HCl_Γ) при н.у. ?

8. Железо массой 7 г вытесняет из кислоты HCl 3,2 л H₂, измеренного при t = 39⁰C и P = 760 мм рт. ст. Какова валентность железа в этой реакции? Определите эквивалентные массы его оксида и гидроксида.

9. На нейтрализацию 2,45 г кислоты идет 2,0 г гидроксида натрия. Определите эквивалентную массу кислоты и запишите ее формулу, если кислота двухосновная. Какое ее количество потребуется на окисление 46 г натрия?

10. После обработки 0,286 г хлорида металла(II) азотнокислым серебром образовалось 0,861 г AgCl. Определите эквивалентную массу металла и запишите уравнение реакции. Чему равен эквивалентный объем хлора при н. у.?

11. На нейтрализацию 1 г основания израсходовано 2,14 г HCl. Вычислите эквивалент основания. Какую массу магния можно окислить этим же количеством кислоты?

12. Определите эквивалент и эквивалентную массу фосфора, кислорода и брома в соединениях PH₃, H₂O, HBr.

13. Некоторый элемент проявляет валентность 3 и 5 в соединениях: хлориде и оксиде соответственно. Содержание хлора в хлориде 77,45%, кислорода в оксиде 56,35%. Установите, что это за элемент и формулы указанных соединений.

14. Из 1,35 г оксида металла получается 3,15 г его нитрата. Вычислите эквивалентную массу его металла.

15. Из 1,3 г гидроксида металла получается 2,85 г его сульфата. Вычислите эквивалентную массу металла.

16. Оксид трехвалентного металла содержит 31,58% кислорода. Вычислите эквивалентную, мольную и атомные массы этого металла.

17. Один оксид марганца содержит 22,56% кислорода, другой – 50,60%. Вычислите эквивалентную массу и стехиометрическую валентность марганца в этих оксидах. Составьте формулы оксидов.

18. В 2,48 г оксида одновалентного металла содержится 1,84 г металла. Вычислите эквивалентные массы металла и его оксида. Чему равны мольная и атомная массы этого металла?

19. 3,04 г некоторого металла вытесняют 0,252 г водорода, 26,965 г серебра и 15,885 г меди из соединений этих элементов. Вычислите эквивалентные массы данных металлов.

20. Оксид металла содержит 28,57% кислорода, а его фторид – 48,72% фтора. Вычислите эквивалентные массы металла и фтора.

21. При восстановлении 1,2 г оксида металла (II) водородом образовалось 0,27 г воды. Определите эквивалентную и мольную массы металла.

22. Вещество содержит 38,0% серы и мышьяка. Эквивалентная масса серы 16 г/моль. Вычислите эквивалентную массу и стехиометрическую валентность мышьяка, составьте формулу данного сульфида.

23. При окислении 16,74 г двухвалентного металла образовалось 21,54 г оксида. Вычислите эквивалентные массы металла и его оксида. Чему равны мольная и атомная массы металла?

24. При взаимодействии 3,24 г трехвалентного металла с кислотой выделилось 4,03 л водорода (н. у.). Вычислите эквивалентную и атомную массы металла.

25. Какой объем при н.у. занимает эквивалентная масса кислорода? Вычислите эквивалентную и мольную массы двухвалентного металла, если на окисление 8,34 г этого металла пошло 0,68 л кислорода (н. у.).

2. Строение атома. Квантовые числа. Электронные формулы элементов

Согласно квантово–механическим представлениям состояние каждого электрона в атоме химического элемента определяется значениями четырех квантовых чисел: n , l , m_l и m_s .

Главное квантовое число n характеризует полную энергию электрона в атоме – энергетический уровень, примерный радиус атома и принимает значения ряда целых чисел от 1 до ∞ .

Орбитальное квантовое число l характеризует энергетический подуровень электрона на данном энергетическом уровне, форму атомной орбитали и принимает значения от 0 до $(n - 1)$. Для обозначения энергетических подуровней (оболочек) используют строчные буквы латинского алфавита:

l	0	1	2	3	4	5
обозначения	s	p	d	f	g	h

s – электронные орбитали имеют сферическую форму; p – форму, напоминающую гантель; d и f – более сложную форму.

Магнитное квантовое число m_l характеризует распределение электронов по квантовым ячейкам (орбиталям) в пределах данного энергетического

подуровня и принимает значения от $-l$ до $+l$, включая нуль, т. е. всего $(2l+1)$ значений. Например, на энергетическом подуровне **p** ($l = 1$) электроны могут быть в трех состояниях (в трех квантовых ячейках), что соответствует ориентации по оси **x, y, z**, т. е. m_l имеет три значения: $-1, 0, +1$.

Спиновое квантовое число m_s характеризует момент количества движения электрона вокруг собственной оси и принимает два значения: $m_s = -1/2$ и $m_s = +1/2$.

Распределение электронов в атоме подчиняется квантово-механическим законам: принципам минимальной энергии, запрета Паули, правилам Гунда и Клечковского.

Принцип минимальной энергии – электроны в основном состоянии заполняют орбитали в порядке повышения уровня энергии.

Принцип запрета Паули – в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором четырех квантовых чисел, т.е. на каждой орбитали (квантовой ячейке) может быть не более двух электронов, различающихся числом m_s , например $\uparrow\downarrow$.

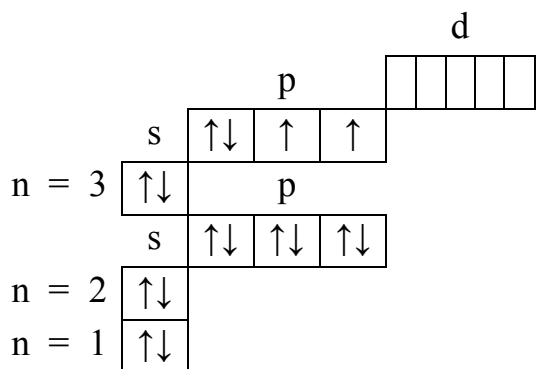
Правило Гунда – заполнение орбиталей электронами в пределах данного подуровня происходит таким образом, чтобы их суммарный спин был максимален.

Правило Клечковского – увеличение энергии и заполнение орбиталей электронами происходит в порядке возрастания суммы квантовых чисел $(n+l)$, а при их равной сумме – в порядке возрастания числа **n**.

Пример 1. Составить электронно-графическую формулу атома элемента с порядковым номером 16.

Решение. Так как число электронов в атоме равно его порядковому номеру в периодической таблице, то для элемента № 16 (S) электронная формула имеет вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

Графическая формула отражает расположение электронов по оболочкам и орбиталям в соответствии с основными квантово-механическими законами



Пример 2. Определить, какими значениями квантовых чисел (n , l и m_l) характеризуются внешние p -электроны в атоме элемента, имеющего электронную конфигурацию внешнего слоя $4s^2p^2$. Установить, что это за элемент.

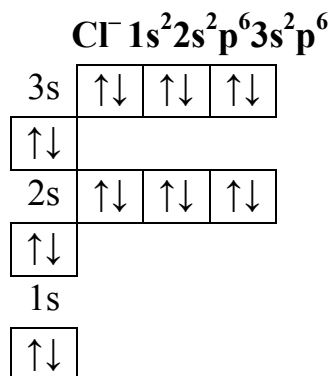
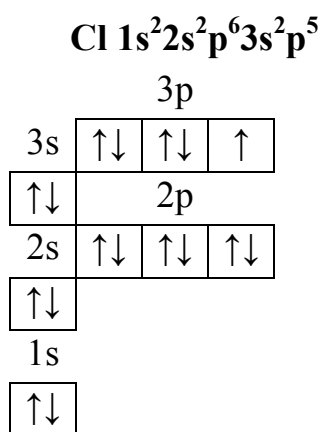
Решение. Так как главное квантовое число n определяет энергетический уровень и номер периода, то данный элемент находится в четвертом периоде $n = 4$. Орбитальное квантовое число характеризует энергетический подуровень на данном энергетическом уровне и принимает значения от 0 до $n-1$, т. е. при $n = 4$, $l = 0, 1, 2, 3$ или буквенные обозначения s, p, d, f .

Магнитное квантовое число m_l принимает значения от $-l$ через 0 до $+l$, т. е. при $l = 1$, $m_l = -1, 0, +1$. Оно характеризует число орбиталей на данном подуровне.

Согласно электронной формуле атома, приведенной в условии задачи, этот элемент имеет порядковый номер 32 и его полная электронная формула имеет вид: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^2$, что соответствует элементу **Ge**.

Пример 3. Составить электронно-графические формулы атома хлора и его элементарного иона.

Решение. В соответствии с порядковым номером элемента хлора, равным 17, определяющим положительный заряд ядра и суммарное число электронов, электронно-графические формулы атома Cl и его элементарного иона Cl⁻ будут иметь вид:



Индивидуальные задания

26. Электронная оболочка атома элемента включает конфигурацию $4f^5$. Напишите электронную формулу элемента. В каком периоде и в какой группе он находится? Какое квантовое число определяет номер периода? Что определяет номер группы?

27. На основании электронно-графических формул атомов элементов **F** и **Cl** и квантово-механических законов объясните, почему **F** проявляет в соединениях степень окисления -1 , а **Cl** от -1 до $+7$. Приведите примеры таких соединений.

28. На основании квантово-механических законов объясните, могут ли **np**-электроны содержаться во внешнем слое оболочки атома, если она включает конфигурации ns^2 , ns^1 , $(n-1)d^{10}$, $(n-2)f^3$? Приведите соответствующие примеры.

29. В чем заключается правило Клечковского и правило Гунда? Объясните, какое число электронов содержит атом, если следующий электрон должен сделать выбор между $5s$ и $4d$ атомной орбиталью? Атом какого элемента при этом образуется?

30. Запишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами **15** и **23**. К каким семействам элементов они относятся и почему? Объясните сходство и различие в их свойствах.

31. В каком периоде и группе стоит элемент, имеющий три электрона на внешнем энергетическом уровне, для каждого из которых $n = 3$ и $l = 1$? Какие значения для них имеет магнитное квантовое число m_l ? Чему равно их суммарное спиновое число?

32. Запишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами **17** и **25**. К каким семействам элементов они относятся и почему? Объясните сходство и различие в их свойствах.

33. Главное квантовое число $n = 4$. Запишите значения остальных квантовых чисел. Укажите элемент, у которого заканчивается заполнение электронами **4d** орбитали. Сколько электронов находится на **4s** и **4p** орбиталях?

34. Составьте электронные формулы элементов с порядковыми номерами 8 и 16. Объясните, почему первый из них проявляет в соединениях основную степень окисления -2 , а второй от -2 до $+6$. Приведите примеры их соединений.

35. В атоме элемента находится 5 электронных слоев и 7 внешних электронов. Какими квантовыми числами они характеризуются? Укажите этот элемент, определите номер периода, группы и возможные степени окисления в соединениях. Приведите формулы этих соединений.

36. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 9 и 28. Покажите распределение электронов по квантовым орбиталям. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

37. Напишите электронные формулы атомов калия и меди. У какого из этих веществ сильнее выражены металлические свойства?

38. Напишите электронную формулу элемента, атом которого содержит 2 электрона на **3d**-подуровне. В каком периоде, группе и подгруппе находится этот элемент и как он называется?

39. Составьте электронно-графическую формулу элемента с порядковым номером 20. Определите положение элемента в периодической системе и укажите, на каком подуровне находятся валентные электроны?

40. Напишите электронные формулы атомов элементарных полупроводников четвертой группы периодической таблицы элементов.

41. Составьте электронные формулы атомов марганца и хлора. Укажите общность и различие их свойств.

42. Какие значения могут принимать квантовые числа n , l , m_l и m_s , характеризующие состояние электронов в атоме? Какие значения они принимают для внешних электронов атома германия?

43. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 24 и 33, учитывая, что у первого происходит "провал" одного **4s**-электрона на **3d**-подуровень. Чему равен максимальный спин **d**-электронов у атомов первого и **p**-электронов у атомов второго элемента?

44. В чем заключается принцип Паули и правило Гунда? Ответ подтвердите на примере любого **p**- и **d**-элемента четвертого периода.

45. Напишите электронные формулы атомов индия, галлия, мышьяка. На каких подуровнях расположены их валентные электроны?

46. В чем заключается правило Клечковского? Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: $4s$ или $3d$; $5s$ или $4p$? Составьте электронную формулу атома скандия.

47. Составьте электронные формулы атомов с порядковыми номерами 32 и 42, учитывая, что у последнего происходит “провал” одного $5s$ -электрона на $4d$ -подуровень. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

48. Сколько и какие значения может принимать магнитное квантовое число m_l при орбитальном числе $l = 0, 1, 2, 3$? Какие элементы в периодической таблице называются d - и f -элементами? Приведите примеры.

49. Какие орбитали атома заполняются раньше: $5d$ или $6s$, $4f$ или $6s$? Ответ обоснуйте исходя из правила Клечковского.

50. Составьте электронные и электронно-графические формулы серы и ее элементарного иона. К какому семейству элементов относится атом серы?

3. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

Периодическая система элементов отражает **периодический закон Д.И. Менделеева**: свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атома.

Периодическая таблица элементов состоит из периодов, групп и подгрупп.

Номер периода определяется главным квантовым числом n . Каждый период начинается элементом с электронной конфигурацией ns^1 и заканчивается элементом с конфигурацией ns^2 (первый период) или ns^2np^6 . Малые периоды (1 – 3) содержат 2 и 8 элементов, большие периоды – 18 и 32 элемента, седьмой период – незавершенный.

Номер группы (всего восемь групп) определяется суммарным числом электронов во внешнем слое или во внешнем и предвнешнем слоях.

Группы делятся на **главные подгруппы**, у которых электроны заполняют внешние s - и p -оболочки: s - и p -семейства элементов; и **побочные подгруппы**, у которых электроны заполняют предвнешние $(n - 1)$ d -оболочки: d -семейства элементов и $(n - 2)$ f -оболочки: f -семейства элементов.

Так как электронное строение атомов элементов изменяется периодически, то соответственно периодически изменяются и свойства элементов: энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность и размеры атомов.

Энергия ионизации – это энергия, необходимая для удаления одного моля электронов от одного моля атомов с превращением их в положительно заряженные ионы. Энергию ионизации выражают в килоджоулях на моль (**кДж/моль**) или в электрон-вольтах (**эВ**). Она возрастает по периоду и уменьшается в группах с увеличением порядкового номера элемента и характеризует восстановительную способность элемента.

Сродство к электрону – энергетический эффект присоединения моля электронов к молю нейтральных атомов с превращением их в отрицательно заряженные ионы. Сродство к электрону выражается в килоджоулях на моль (**кДж/моль**) или в электрон-вольтах (**эВ**), увеличивается по периоду и уменьшается в группах с увеличением порядкового номера элемента.

Электроотрицательность (ЭО) – полусумма энергий ионизации и сродства к электрону (по Р. Малликену, США). Л. Полинг ввел относительную шкалу электроотрицательности (**ОЭО**), приняв ЭО фтора равной 4. **ОЭО** возрастает по периоду и несколько убывает в группах с возрастанием порядкового номера элемента, хотя эта зависимость носит сложный характер.

Индивидуальные задания

51. Опишите структуру периодической системы элементов. Чем определяется номер периода, группы? Семейства каких элементов составляют побочные подгруппы? Ответы подтвердите конкретными примерами.

52. Чем обусловлена групповая аналогия элементов и типовая, или электронная? Приведите примеры групповых и электронных аналогов элементов. В чем сходство и различие их свойств?

53. Приведите примеры **s**-элементов **I** и **II** групп периодической таблицы. Какие свойства (кислотные, основные или амфотерные) проявляют **s**-элементы **II** группы в соединениях? Приведите примеры таких соединений.

54. Охарактеризуйте **p**-элементы периодической таблицы, указав, в какие группы они входят и почему. Какие **p**-элементы проявляют металлические свойства, а какие амфотерные? Приведите примеры.

55. Охарактеризуйте **d**-элементы периодической таблицы. С какого периода и почему начинается формирование **d**-элементов? Чем обусловлена близость их свойств и название “переходные металлы”?

56. Семейство каких элементов составляют главные подгруппы в периодической таблице? В каких периодах находятся только **s**- и **p**-элементы и почему? Ответ обосновать.

57. Что называется энергией ионизации и энергией сродства к электрону? Что такое электроотрицательность (ЭО) и относительная электроотрицательность (ОЭО)? Как они изменяются по периодам и группам?

58. Чем обусловлено нахождение элементов в одном периоде и как изменяются свойства элементов периода с увеличением их порядкового номера? Какой электронной конфигурацией атома заканчивается каждый период и какой он начинается?

59. Как изменяются кислотно-основные свойства элементов с увеличением порядкового номера элемента в пределах одного периода и одной группы? Ответ подтвердите приведением соответствующих соединений.

60. Чем обусловлено нахождение галогенов и **d**-металлов в одной группе, но в разных подгруппах периодической таблицы? Почему **d**-элементы отсутствуют в третьем периоде? Ответ обоснуйте конкретными примерами.

61. Исходя из положения цезия и германия в периодической таблице составьте формулы оксидов, мета- и ортогерманиевой кислот, дигидрофосфата цезия.

62. Что такое энергия ионизации? В каких единицах она выражается? Как изменяется восстановительная активность *s*-, *p*- элементов в группах периодической таблицы с увеличением порядкового номера. Почему?

63. Что такое электроотрицательность (ЭО)? Как изменяется ЭО *p*-элементов в периодах и группах с увеличением порядкового номера?

64. Исходя из положения германия и молибдена в периодической таблице составьте формулы следующих соединений: гидрида и хлорида германия, оксида молибдена, отвечающие высшей степени окисления атомов.

65. Что такое сродство к электрону? В каких единицах оно выражается? Как изменяется окислительная способность неметаллов в периодах и группах с увеличением порядкового номера?

66. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов третьего периода периодической таблицы, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменяется химический характер этих соединений при переходе от натрия к хлору?

67. Какой из элементов четвертого периода - ванадий или мышьяк - обладает более выраженными металлическими свойствами? Какой из этих элементов образует газообразное соединение с водородом?

68. Какую низшую степень окисления проявляют хлор, сера и азот? Почему? Составьте формулы соединений алюминия с данными элементами в этой степени окисления. Дайте название этих соединений.

69. Исходя из положения металла в периодической таблице дайте мотивированный ответ на вопрос: какое из каждой пары гидроксидов более сильное основание: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Mg}(\text{OH})_2$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_2$; $\text{Cd}(\text{OH})_2$ или $\text{Sr}(\text{OH})_2$?

70. Почему марганец проявляет металлические свойства, хлор - неметаллические? Напишите формулы оксидов и гидроксидов этих элементов.

71. Какую низшую степень окисления проявляют водород, фтор, сера и азот? Почему? Составьте формулы соединений кальция с данными элементами в низшей степени окисления. Как называются соответствующие соединения?

72. Какую низшую и высшую степень окисления проявляют кремний, мышьяк и хлор? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления, и дайте их название.

73. Какую высшую степень окисления проявляют германий, ванадий, марганец? Почему? Составьте формулы оксидов данных элементов, отвечающих данной степени окисления.

74. Какую низшую и высшую степень окисления проявляют углерод, сера и йод? Почему? Составьте формулы соединений указанных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

75. К какому семейству относятся элементы, в атомах которых последний электрон попадает на 4f- и на 5f- орбитали? Сколько элементов включает каждое из этих семейств? Как отражается на свойствах этих элементов электронное строение их атомов?

4. Химическая связь и строение молекул

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

Основные положения МВС:

1. Единичную ковалентную связь образуют два электрона с противоположно направленными спинами.

2. При образовании связи происходит перекрывание электронных облаков, в результате между атомами возникает зона повышенной электронной плотности, что приводит к минимуму потенциальной энергии.

3. Связь направлена в сторону максимального перекрытия электронных облаков.

4. Из двух связей наиболее прочная та, у которой электронные облака перекрываются в большей степени.

Из **МВС** вытекают основные свойства ковалентной связи.

Насыщаемость, определяемая числом неспаренных электронов атома в нормальном или возбужденном состоянии. При этом распаривание электронных облаков возможно, если: а) энергия, необходимая для распаривания, компенсируется энергией, выделяемой при образовании связи; б) имеются свободные орбитали в пределах одного и того же квантового слоя.

Следует заметить, что число ковалентных химических связей может увеличиться за счет перекрытия двухэлектронных (спаренных) облаков одного атома (донора) и свободных орбиталей другого атома (акцептора) – **донорно–акцепторное взаимодействие**.

Направленность, определяемая формой электронных облаков и способом их взаимного перекрытия.

Связь, образованная перекрытием атомных орбиталей (облаков) по линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, называется **сигма-связью** или σ -связью. Она возникает при перекрытии **s**-орбиталей, **s**- и **p**-орбиталей, **p_x**- и **p_x**-орбиталей, **s**- и **d**-орбиталей, **d**- и **d**-орбиталей.

Связь, образованная перекрытием атомных орбиталей по обе стороны линии, соединяющей ядра атомов, называется π -связью. Она образуется при перекрытии **p_y**- и **p_y**- орбиталей или **p_z**- и **p_z**- орбиталей.

При одновременном образовании в молекулах σ - и π - связей возникают кратные — двойные и тройные связи.

Характер химических связей и валентные углы между ними определяют пространственную форму молекул.

В описании формы молекул используется **теория гибридизации** атомных орбиталей (**АО**), согласно которой первоначальная форма и энергия орбиталей взаимно изменяется и образуются гибридные орбитали одинаковой формы и энергии. Гибридные орбитали имеют большую вытянутость в пространстве по одну сторону от ядра, чем по другую, что приводит к их наибольшему перекрытию, более симметричному распределению электронной плотности и энергетическому выигрышу.

Различают **sp**- , **sp²**- , **sp³**-гибридизации атомных орбиталей. Тип гибридизации **АО** определяет величины валентных углов и пространственную

конфигурацию молекул: sp -гибридизация – линейная конфигурация, угол равен 180° ; sp^2 -гибридизация – плоская тригональная конфигурация, угол равен 120° ; sp^3 -гибридизация – пространственная тетраэдрическая конфигурация, угол равен $109^{\circ}29'$.

Полярность связи и молекул. Смещение электронной плотности к наиболее электроотрицательному атому определяет **полярность связи**, или степень ее ионности.

Зависимость степени ионности связи, выраженная в процентах, от разности относительных электроотрицательностей (OEO) атомов представлена в прил. 2. Наличие полярных связей в молекуле определяет **полярность молекул**, численно характеризуемую значением **электрического момента диполя μ** , который равен **векторной сумме электрических моментов диполей связей и несвязывающих орбиталей**. В зависимости от расположения и симметрии отдельных связей может быть частичная или полная компенсация дипольных моментов молекул. Например, молекула CO_2 имеет симметричное линейное строение $O = C = O$, поэтому вследствие взаимной компенсации дипольных моментов связей $C = O$ молекула в целом неполярна. По этой же причине неполярны молекулы, имеющие форму плоского треугольника (BF_3), высокосимметричные тетраэдрические молекулы (CCl_4). Напротив, в угловых (H_2O), пирамидальных (NH_3) молекулах компенсации дипольных моментов отдельных связей не происходит и молекулы полярны.

Метод молекулярных орбиталей (ММО) в объяснении химических связей является наиболее универсальным, объясняющим возникновение и характер химических связей у более широкого круга соединений и их свойства. Однако он более сложен и менее нагляден. Этот метод удобен для проведения расчетов с помощью ПЭВМ.

Пример 1. Какая из химических связей $H - Cl$, $H - Se$, $H - K$ является наиболее полярной? К какому из атомов смещена электронная плотность?

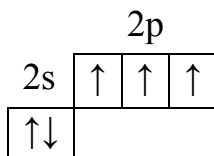
Решение. Полярность связи определяется разностью относительных электроотрицательностей (ΔOEO) атомов. Значения OEO для атомов водорода, хлора, селена и калия соответственно равны: **2,0; 1,0; 3,0; 2,5; 0,91** (прил. 1). Чем больше ΔOEO , тем больше степень ионности связи (прил. 2).

ΔOEO для связи $H - Cl = 3,0 - 2,1 = 0,79$, электронная плотность смещена к атому хлора; ΔOEO для связи $H - Se = 2,5 - 2,1 = 0,4$, электронная плотность смещена к атому селена; ΔOEO для связи $H - K = 2,1 - 0,91 = 1,19$, электронная

плотность смещена к атому водорода. Следовательно, наиболее полярна связь **H – K** (наибольшее значение $\Delta\text{OЭO}$).

Пример 2. Определить характер химических связей и пространственную структуру молекулы CO_2 . Чему равен ее электрический момент диполя?

Решение. При образовании молекулы CO_2 углерод проявляет валентность, равную четырем. Электронно–графическая формула внешнего слоя атомов углерода в возбужденном состоянии имеет вид



Находясь в состоянии **sp**-гибризации, атом углерода образует с двумя атомами кислорода, имеющих по два неспаренных **p**-электрона, две **σ**-связи и две **π**-связи. **sp**-гибридные орбитали обуславливают линейную геометрическую структуру молекулы CO_2 , т. е. $\text{O} \begin{array}{c} \sigma \\ \leftarrow \\ \pi \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \sigma \\ \rightarrow \\ \pi \end{array} \text{O}$. Электронные облака химических связей смещены к атомам кислорода, что обуславливает их полярность, численно характеризуемую электрическим моментом диполя. Так как молекула CO_2 имеет симметричное строение, вследствие взаимной компенсации дипольных моментов связей **C = O** молекула CO_2 в целом неполярна, т.е. электрический момент диполя молекулы равен нулю.

Индивидуальные задания

76. Метод валентных связей (МВС) в объяснении ковалентной связи, его основные положения. Насыщаемость ковалентной связи (на конкретных примерах).

77. Направленность ковалентной связи, **σ**- и **π**- связи. Кратные (двойные и тройные) связи. Приведите примеры молекул.

78. Теория гибридизации атомных орбиталей (АО). **sp**-, **sp²**- и **sp³**-гибридизация. Формы гибридных АО и углы между ними. Объясните строение молекулы AlCl_3 .

79. С позиций МВС объясните линейное строение молекулы BeCl_2 и плоское строение молекулы BCl_3 . Какой вид гибридизации имеют АО **Be** и **B** в этих молекулах?

80. С позиций МВС объясните пирамидальное строение молекул NH_3 и NF_3 . Укажите тип гибридизации АО у азота. Изобразите графическую формулу указанных соединений.

81. Полярность ковалентной связи и ее численное выражение. Рассчитайте полярность связи $\text{N} - \text{H}$ и $\text{N} - \text{F}$ в соединениях NH_3 и NF_3 . Объясните различие величин дипольных моментов [$\mu(\text{NH}_3) = 1,48 \text{ D}$, $\mu(\text{NF}_3) = 0,2 \text{ D}$]. Рассчитайте длины диполей в указанных молекулах.

82. Дипольные моменты молекул H_2O и H_2S равны соответственно 1,84 и 0,94 D. Вычислите длины диполей. В какой из молекул связь более полярна? Приведите структурные формулы молекул и укажите направления дипольных моментов.

83. В молекулах NH_3 и NF_3 азот находится в состоянии sp^3 -гибридизации АО. Объясните пирамидальную форму этих молекул и различие в величинах их дипольных моментов: $\mu(\text{NH}_3) = 1,48 \text{ D}$; $\mu(\text{NF}_3) = 0,2 \text{ D}$. Определите длину диполей.

84. С позиций МВС объясните плоское строение молекулы BF_3 и пирамидальное строение молекулы NF_3 . Укажите тип гибридизации АО у B и N . Представьте графические формы этих молекул.

85. С позиций МВС объясните тетраэдрическую форму молекулы CH_4 и плоское строение молекулы C_2H_4 . Укажите вид гибридизации АО углерода в этих соединениях и приведите их геометрические изображения.

86. Полярность химических связей и молекул. Дипольные моменты молекул, единицы измерения. Чему равна доля ионности связи $\text{C} - \text{H}$ и дипольный момент молекулы CH_4 ? Какой тип гибридизации АО у атома углерода в молекуле метана?

87. С позиций МВС объясните тетраэдрическую структуру кремния. Каков тип гибридизации АО у кремния? Объясните механизм образования молекулы SiF_4 и иона $[\text{SiF}_6]^{2-}$.

88. Какие соединения образует углерод с водородом в случае sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизации АО углерода? Приведите геометрические формы этих молекул.

89. Какой тип гибридизации АО кремния в комплексном анионе $[\text{SiF}_6]^{2-}$? Возможно ли существование аналогичного аниона $[\text{CF}_6]^{2-}$? Ответ обосновать.

90. С позиций теории гибридизации объясните геометрическую форму молекул Cl_2 , HCl , BCl_3 . Чему равна степень ионности связей в этих молекулах?

91. Изобразите электронно-графические формулы молекул F_2 и Cl_2 и объясните более прочную связь в молекуле Cl_2 , хотя длина связи в этой молекуле больше, чем в молекуле F_2 .

92. Какая химическая связь называется ионной? Основные свойства ионной связи. В каких из перечисленных ниже соединений связь более всего приближена к ионной: $NaCl$, $CsCl$, HCl ? Ответ подтвердите расчетами.

93. Какая химическая связь называется донорно-акцепторной? Укажите характер связей в комплексном соединении $[Zn(H_2O)_4]Cl_2$. Укажите донор и акцептор.

94. Какая химическая связь называется водородной? Почему H_2O и HF , имея меньшую молярную массу, плавятся и кипят при более высоких температурах, чем их аналоги?

95. С позиций МВС объясните образование молекулы NH_3 и комплексного иона $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. В каком случае имеет место донорно-акцепторное взаимодействие?

96. Что называется электрическим моментом диполя и длиной диполя? В каких единицах они измеряются? Определите длину диполя молекулы NF_3 , если $\mu(NF_3) = 0,2 D$.

97. Основные положения метода молекулярных орбиталей (ММО). Связывающие и разрыхляющие σ - и π -молекулярные орбитали. Запишите электронную формулу молекулы O_2 и объясните ее парамагнитные свойства.

98. С позиций ММО объясните близость значений энергий диссоциации молекул N_2 (945 кДж/моль) и CO (1071 кДж/моль). Запишите их электронные формулы и определите порядок связи.

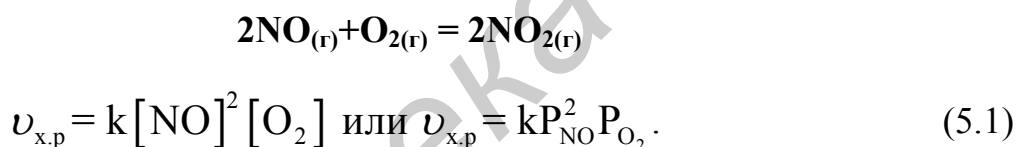
99. На основании ММО объясните различную прочность молекулы NO (149 ккал/моль) и молекулярного иона NO^+ (251 ккал/моль). Чем объясняются парамагнитные свойства NO и диамагнитные NO^+ ?

5. Скорость химических реакций. Основные кинетические уравнения

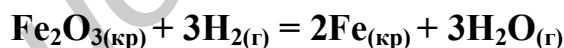
Раздел химии, изучающий механизм и скорость протекания химических реакций, называется **химической кинетикой**. Реакции, протекающие во всем объеме с участием веществ, находящихся в одной фазе, называются **гомогенными**. Реакции между веществами, находящимися в разных фазах, называются **гетерогенными**.

Скорость реакций зависит от природы реагирующих веществ, концентрации или парциальных давлений (для газов), температуры, давления, присутствия катализатора, от величины поверхности взаимодействия.

Зависимость скорости реакции от концентраций (парциальных давлений) выражается **законом действия масс (ЗДМ)**: **скорость гомогенной реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций (давлений) реагирующих веществ, возведенных в степень, с показателями, равными стехиометрическим коэффициентам, стоящим в уравнении реакции**. Для реакции



Закон действующих масс применим и для гетерогенных реакций, однако концентрации твердых вещества в ЗДМ не входят, так как они постоянны. Например, для реакции



выражение ЗДМ имеет вид

$$v_{x.p} = k[\text{H}_2]^3 \text{ или } v_{x.p} = kP_{\text{H}_2}^3, \quad (5.2)$$

где **k** – **константа скорости**, показывающая, с какой скоростью протекает реакция при концентрациях веществ, равных 1 моль/л.

Численное значение **k** зависит от природы реагирующих веществ, температуры и от присутствия катализатора.

Зависимость скорости химической реакции от температуры выражается правилом **Вант–Гоффа**: **при увеличении температуры на каждые 10^0**

скорость большинства химических реакций возрастает примерно в 2–4 раза, или

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (5.3)$$

где v_{t_1} и v_{t_2} – скорости реакции при температурах t_1 и t_2 соответственно; γ – **температурный коэффициент** реакции, показывающий, во сколько раз возрастает ее скорость при повышении температуры на 10° .

Численное значение γ зависит от природы реагирующих веществ и для данной реакции есть величина постоянная.

Более точная зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}, \quad (5.4)$$

где E_a – **энергия активации** реакции, т.е. минимальная энергия, которую необходимо сообщить частицам, чтобы их взаимодействие было эффективным, выражается в **кДж/моль**.

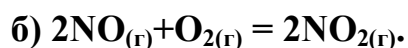
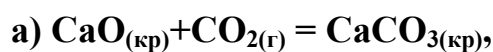
Численное значение E_a зависит от природы реагирующих веществ и присутствия катализатора. Если $T_2 - T_1 = 10$, то выражение (5.4) примет вид

$$\ln \gamma = \frac{E_a}{R} \frac{10}{T_2 T_1}. \quad (5.5)$$

Скорость гетерогенных реакций зависит также от величины поверхности взаимодействия, с увеличением которой скорость растет.

Введение катализатора в систему изменяет путь прохождения реакции и численное значение E_a : активаторы уменьшают значение E_a , ингибиторы (замедлители) – увеличивают.

Пример 1. Написать выражение ЗДМ для реакций, выраженных уравнениями



Как изменятся скорости реакций при уменьшении реакционных объемов в 3 раза?

Решение. Так как из уравнения **a** следует, что данная реакция является гетерогенной и концентрация твердого вещества (**CaO**) не изменяется в ходе реакции, то уравнение, выражающее ЗДМ, будет иметь вид

$$v_{x.p} = k[CO_2] \text{ или } v_{x.p} = kP_{CO_2}.$$

При уменьшении реакционного объема в 3 раза концентрация **CO₂**, или его парциальное давление, увеличится в 3 раза, константа же скорости при этом не изменится, а скорость реакции возрастет в 3 раза.

Для реакции, выраженной уравнением **б**, согласно ЗДМ

$$v_{x.p} = k[NO]^2 [O_2], \text{ или } v_{x.p} = kP_{NO}^2 P_{O_2}.$$

При уменьшении реакционного объема в 3 раза концентрации каждого из газов возрастут также в 3 раза и $v_{x.p} = k \cdot [3NO]^2 \cdot [3O_2]$, т.е. скорость реакции возрастет в 27 раз.

Ответ. Скорость химической реакции **a** увеличится в 3 раза, химической реакции **б** – в 27 раз.

Пример 2. Во сколько раз изменится скорость некоторой химической реакции при повышении температуры от 300 до 400 К, если температурный коэффициент (γ) равен 2? Определить численное значение энергии активации (**E_a**).

Решение. Используя соотношение (5.3), запишем $v_{400} = v_{300} \gamma^{\frac{400-300}{10}}$ или $\frac{v_{400}}{v_{300}} = \gamma^{\frac{100}{10}}$, где γ – температурный коэффициент, для данной реакции равный 2. Следовательно, $\frac{v_{400}}{v_{300}} = 2^{10}$, т. е. скорость возрастет в 2^{10} раз.

Для нахождения значения **E_a** используем уравнение Аррениуса (5.4), которое будет иметь вид

$$\lg \frac{v_{400}}{v_{300}} = \frac{E_a}{2,3R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} = \frac{E_a}{2,3R} \frac{400 - 300}{400 \cdot 300},$$

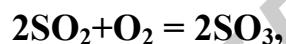
откуда $E_a = 2,3 \cdot 8,314 \cdot 400 \cdot 300 \lg \frac{2^{10}}{100} = 68,84 \text{ кДж/моль}.$

Ответ. $\frac{v_{x.p(400)}}{v_{x.p(300)}} = 2^{10}$; $E_a = 68,84$ кДж/моль.

Индивидуальные задания

101. При повышении температуры от 298 до 308 К скорость некоторой реакции увеличилась в 3 раза. Определите численные значения величин температурного коэффициента γ и энергии активации E_a . От каких факторов они зависят и каков их физический смысл?

102. Исходя из закона действия масс (ЗДМ) определите, как изменится скорость химической реакции ($v_{x.p}$)



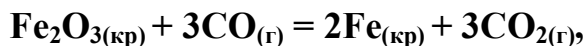
если объем газовой смеси увеличить в 3 раза. От каких факторов зависит численное значение константы скорости и каков ее физический смысл?

103. Вычислите энергию активации (E_a) и температурный коэффициент (γ) реакции, если при 285 К она протекает за 60 с, а при 298 К за 30 с. От чего зависят их численные значения? Какой физический смысл этих величин?

104. Скорость реакции $\text{C}_2\text{H}_4(\text{r}) + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6(\text{r})$ увеличилась в 9 раз. Исходя из ЗДМ рассчитайте, во сколько раз увеличилась концентрация реагирующих веществ по сравнению с первоначальной. Каков физический смысл константы скорости реакции и от каких факторов зависит ее численное значение?

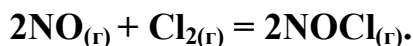
105. Определите энергию активации реакции, если при увеличении температуры от 280 до 300 К константа скорости (k) увеличилась в 10 раз. От каких факторов зависят численные значения E_a и k ? Каков их физический смысл?

106. Исходя из ЗДМ определите скорость гетерогенной реакции



если она началась при $[\text{CO}] = 0,5$ моль/л. Как изменится скорость данной реакции, если объем системы уменьшить в 3 раза? Каков физический смысл константы скорости реакции и от каких факторов зависит ее численное значение?

107. Реакция идет по уравнению



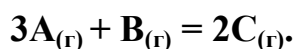
Исходные концентрации веществ были: $[\text{NO}] = 0,4$ моль/л, $[\text{Cl}_2] = 0,3$ моль/л. Как изменится скорость реакции, когда прореагирует 50% NO ? От каких факторов зависит численное значение константы скорости реакции?

108. Определите скорость реакции



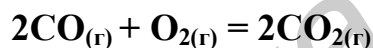
при исходной концентрации SO_3 , равной 2,8 моль/л, и в момент времени, когда получится 1 моль/л O_2 . Какова концентрация получившегося SO_2 ? Сформулируйте закон действия масс.

109. Реакция протекает по уравнению



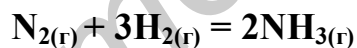
Исходные концентрации веществ были, моль/л: $\text{A} = 4,2$; $\text{B} = 2,0$. Определите $\nu_{\text{х.р}}$ в начальный момент и по истечении времени, когда $[\text{A}] = 1,2$ моль/л. Как изменится при этом давление газовой смеси?

110. Рассчитайте изменение скорости реакции



при уменьшении давления в системе в 10 раз. Как повлияет уменьшение давления на значение константы скорости?

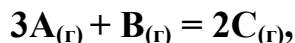
111. Определите скорость химической реакции



при исходных концентрациях $[\text{N}_2] = 2$ моль/л и $[\text{H}_2] = 8$ моль/л и в момент времени, когда концентрация азота уменьшилась на 10%.

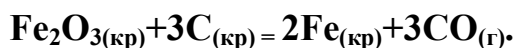
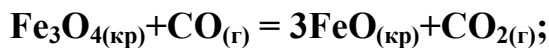
112. Рассчитайте, во сколько раз изменится константа скорости реакции (k) при увеличении температуры от 500 до 1000 К, если энергия активации (E_a) процесса равна 95,5 кДж/моль. Каков физический смысл k и E_a и от каких факторов зависят их численные значения?

113. Определите скорость химической реакции



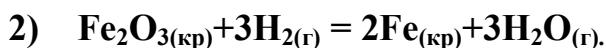
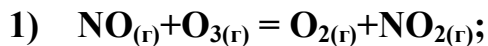
если реакция началась при следующих концентрациях: $[\text{A}] = 1$ моль/л; $[\text{B}] = 0,5$ моль/л. Определите давление газовой смеси в начальный момент и в момент времени, когда $[\text{A}]$ уменьшилась на 30% ($T = 300$ К).

114. Запишите выражение ЗДМ для следующих реакций:



Как изменятся их скорости, если **а)** давление увеличить в 3 раза; **б)** повысить температуру на 100 К (температурный коэффициент первой реакции равен двум, второй – трем)?

115. Какие реакции называются гомогенными и гетерогенными? Запишите выражение ЗДМ для реакций:



Как надо изменить давление в системах, чтобы скорость первой реакции увеличилась в 36 раз, а скорость второй – в 27 раз? Ответ подтвердите расчетами.

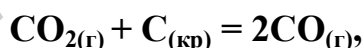
116. При температуре 423 К некоторая реакция заканчивается за 16 мин. Через сколько минут закончится эта реакция при 473 К, если температурный коэффициент реакции (γ) равен 3? Каков физический смысл γ и от каких факторов зависит его численное значение?

117. Вычислите энергию активации (E_a) реакции



если константы скоростей (k) этой реакции при 600 и 640 К соответственно равны 84 и 407 моль/л·с. Каков физический смысл E_a и k и от каких факторов зависят их численные значения?

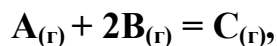
118. Какие реакции называются гетерогенными? Во сколько раз следует изменить давление в системе



чтобы скорость реакции увеличилась в 16 раз? Назовите факторы, влияющие на скорость гетерогенных реакций.

119. Определите энергию активации (E_a) и температурный коэффициент реакции (γ), если при повышении температуры от 290 до 300 К скорость реакции возросла в 2 раза. Каков физический смысл этих величин и от каких факторов они зависят?

120. Реакция, выраженная уравнением



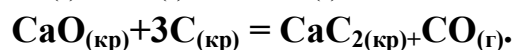
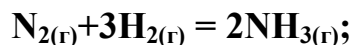
началась при концентрациях: $[\text{A}] = 0,03$ моль/л, $[\text{B}] = 0,05$ моль/л. Константа скорости $k = 0,4$. Определите начальную скорость реакции и скорость ее в момент времени, когда $[\text{A}]$ уменьшилась на 0,01 моль/л. Каков физический смысл константы скорости и от каких факторов она зависит?

121. Во сколько раз изменится скорость химической реакции при повышении температуры от 300 до 400 К, если температурный коэффициент

$\gamma = 2$? Определите энергию активации (E_a) реакции. Каков физический смысл E_a и γ и от каких факторов они зависят?

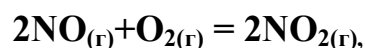
122. При повышении температуры от 298 до 318 К скорость реакции возросла в 9 раз. Определите температурный коэффициент и энергию активации реакции. От каких факторов зависят их численные значения?

123. Напишите выражение ЗДМ для следующих реакций:



Как повлияет повышение давления в этих системах в 3 раза на скорость реакций? Ответ обосновать расчетами. От каких факторов зависит значение константы скорости реакции?

124. Во сколько раз следует увеличить концентрацию O_2 в системе

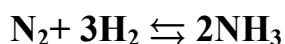


чтобы при уменьшении концентрации NO в 4 раза скорость реакции не изменилась? Ответ подтвердите расчетами. От каких факторов зависят скорость и константа скорости гомогенных реакций?

125. Чему равна энергия активации (E_a) и температурный коэффициент (γ) реакции, если при повышении температуры от 290 до 310 К скорость ее увеличилась в 4 раза? Каков физический смысл E_a и γ и от каких факторов зависят их численные значения?

6. Химическое равновесие

Химическое равновесие – состояние обратимого процесса, при котором скорость прямой реакции ($\nu_{\text{пр}}$) равна скорости обратной реакции ($\nu_{\text{обр}}$). Таким образом, **кинетическим условием наступления равновесия является равенство скоростей $\nu_{\text{пр}} = \nu_{\text{обр}}$** . Численно химическое равновесие выражается **константами равновесия K_C или K_P** , которые выводятся из ЗДМ. Например, для обратимой реакции



при равновесии $k_1 C_{\text{N}_2} C_{\text{H}_2}^3 = k_2 C_{\text{NH}_3}^2$ или $k_1 P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3 = k_2 P_{\text{NH}_3}^2$. Заменяя отношения k_1/k_2 через новую постоянную K_C и K_P соответственно, получим выражения

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{\text{NH}_3}^2}{C_{\text{N}_2} C_{\text{H}_2}^3}; \quad (6)$$

$$K_P = \frac{k_1}{k_2} = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}, \quad (6)$$

где C и P – равновесные концентрации и равновесные парциальные давления газообразных веществ.

Численное значение константы равновесия K_C и K_P показывает, какие вещества (исходные или конечные) преобладают в равновесной системе, т.е. определяет предел, или глубину, протекания процесса в выбранном направлении. Если $K_C(K_P) < 1$, преобладают исходные вещества, если $K_C(K_P) > 1$ – конечные продукты. Ее значение зависит от природы веществ и температуры, но не зависит от концентраций или парциальных давлений.

Исходя из уравнения Менделеева – Клапейрона

$$PV = nRT \text{ или } P = \frac{nRT}{V} = CRT, \quad (6)$$

можно вывести соотношение между K_P и K_C , которое выразится уравнением

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n}, \quad (6)$$

где Δn – разность между суммой числа молей газообразных продуктов реакции и суммой числа молей газообразных исходных веществ. Если $\Delta n = 0$, $K_P = K_C$. В конденсированных системах (отсутствует газообразная фаза) $K_P = K_C$.

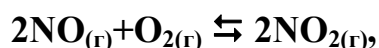
Химическое равновесие устойчиво при заданных условиях: равновесных концентрациях, температуре и давлении. При изменении условий равновесие нарушается. Направление смещения равновесия определяется **принципом Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то оно благоприятствует реакции, ослабляющей это воздействие.**

При уменьшении равновесной концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону обратной реакции, приводящей к увеличению концентрации исходных веществ, и наоборот. Увеличение концентрации исходных веществ смещает равновесие в сторону прямой реакции.

Увеличение давления в равновесной системе смещает равновесие в сторону образования меньшего числа молей газообразных веществ, т.е. в сторону реакции, уменьшающей давление.

Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, идущей с поглощением энергии ($\Delta H > 0$), понижение температуры – в сторону экзотермической реакции, идущей с выделением энергии ($\Delta H < 0$). **Численное значение константы равновесия** при повышении температуры увеличивается в эндотермических процессах и уменьшается в экзотермических процессах.

Пример 1. Вычислить константу равновесия (K_C) обратимой реакции



если начальные концентрации реагентов были: $C_{\text{NO}}^0 = 4$ моль/л; $C_{\text{O}_2}^0 = 2$ моль/л, а к моменту равновесия израсходовано 80% оксида азота. Определите равновесное давление газовой смеси при стандартной температуре ($T = 298$ К).

Решение. Запишем выражение для константы равновесия в соответствии с (6.1):

$$K_C = \frac{C_{\text{NO}_2}^2}{C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}}.$$

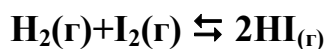
Исходя из условия к моменту равновесия израсходовалось 80% начальной концентрации NO , т.е. $\Delta C_{\text{NO}} = 4 \cdot 0,8 = 3,2$ моль/л, а $C_P(\text{NO}) = C_0(\text{NO}) - \Delta C(\text{NO}) = 4 - 3,2 = 0,8$ моль/л. По уравнению реакции на каждые 2 моль NO расходуется 1 моль O_2 и образуется 2 моль NO_2 , следовательно, $\Delta C_{\text{O}_2} = 1/2 \Delta C_{\text{NO}} = 1,6$ моль/л, а $C_P(\text{O}_2) = C_0(\text{O}_2) - \Delta C(\text{O}_2) = 2 - 1,6 = 0,4$ моль/л; $C_P(\text{NO}_2) = \Delta C(\text{NO}) = 2\Delta C(\text{O}_2) = 3,2$ моль/л.

$$K_C = 3,2^2 / 0,8^2 \cdot 0,4 = 40.$$

Так как в закрытом сосуде при $T = \text{const}$ $P_{\text{равн}} = \Sigma CRT$, тогда $P_{\text{равн}} = (0,8 + 0,4 + 3,2) \cdot 8,314 \cdot 298 = 10901,32$ Па.

Ответ. $K_C = 40$; $P_{\text{равн}} = 10901,32$ Па.

Пример 2. Определить направление смещения равновесия в обратимой системе



при повышении давления в 2 раза и одновременном увеличении температуры, учитывая, что $\gamma_{\text{пр}} = 2$, а $\gamma_{\text{обр}} = 3,5$. Как изменится численное значение константы равновесия? Какая это реакция: эндо- или экзотермическая?

Решение. Так как реакция образования $\text{HI}_{(г)}$ идет без изменения давления ($\Delta n = 0$), то повышение давления в системе не повлияет на состояние равновесия.

При увеличении температуры скорость обратной реакции будет больше, чем скорость прямой, так как по условию задачи повышение температуры на каждые 10 К $\nu_{\text{пр(х.р)}}$ увеличивается в 2 раза ($\gamma = 2$), а $\nu_{\text{об(х.р)}}$ - в 3,5 раза ($\gamma = 3,5$).

Таким образом, повышение температуры смещает равновесие в данной системе в сторону исходных веществ. Численное значение константы равновесия уменьшится. Следовательно, реакция образования $\text{HI}_{(г)}$ – экзотермическая.

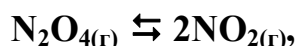
Индивидуальные задания

126. Равновесие в системе



установилось при следующих концентрациях веществ, моль/л: $\text{H}_2 = 0,025$; $\text{I}_2 = 0,005$; $\text{HI} = 0,09$. Определите численное значение константы равновесия (K_C) и давление в системе при равновесии ($T = 298 \text{ K}$). Как повлияет повышение давления и температуры на смещение равновесия, если реакция экзотермическая?

127. Найдите константу равновесия (K_C) эндотермической реакции



если начальная концентрация N_2O_4 равна 0,08 моль/л, а к моменту равновесия его израсходовалось 50%. Укажите способы смещения равновесия вправо. Какой физический смысл K_C и от каких факторов зависит ее численное значение?

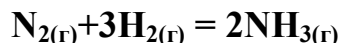
128. При некоторой температуре равновесие в газовой системе



установилось при следующих концентрациях веществ: $C_{\text{NO}_2} = 0,006$ моль/л; $C_{\text{NO}} = 0,024$ моль/л; $C_{\text{O}_2} = 0,012$ моль/л. Определите константу равновесия (K_C)

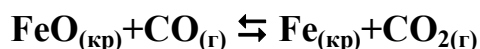
и исходную концентрацию NO_2 . Как нужно изменить давление и концентрации веществ, чтобы довести реакцию до конца?

129. При состоянии равновесия в системе



концентрации участвующих веществ равны: $C_{\text{N}_2} = 3$ моль/л; $C_{\text{H}_2} = 9$ моль/л; $C_{\text{NH}_3} = 4$ моль/л. Определите константу равновесия (K_C) и исходные концентрации N_2 и H_2 . В каком направлении сместится равновесие при уменьшении температуры, если реакция экзотермическая?

130. Константа равновесия гетерогенной реакции



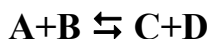
при некоторой температуре равна 0,5. Найдите равновесные концентрации CO и CO_2 , если начальные составляли: $C_{\text{CO}} = 0,05$ моль/л; $C_{\text{CO}_2} = 0,01$ моль/л. Как повлияет повышение давления на равновесие системы и численное значение константы равновесия?

131. Вычислите константу равновесия (K_C) и равновесное давление при 298 К в газовой системе



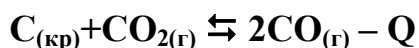
если начальная концентрация $C_{\text{PCl}_5} = 1$ моль/л, а к моменту равновесия его израсходовалось 50%. В каком направлении сместится равновесие при повышении температуры, если реакция эндотермическая?

132. Константа равновесия (K_C) в газовой системе



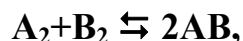
равна 1. Сколько процентов вещества A прореагирует к моменту равновесия, если начальные концентрации были: $C_{\text{A}} = 0,02$ моль/л; $C_{\text{B}} = 0,1$ моль/л? Какими способами можно сместить равновесие вправо (реакция эндотермическая)? От каких факторов зависит численное значение константы равновесия?

133. Система



находится в состоянии равновесия. Как изменится концентрация CO в случае: а) повышения температуры при $P = \text{const}$; б) повышения давления при $T = \text{const}$. В каком случае и как изменится (уменьшится или увеличится) значение константы равновесия? Ответ необходимо обосновать.

134. В каком направлении сместится равновесие в газовой системе



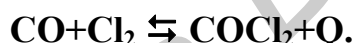
если давление увеличить в 2 раза и одновременно повысить температуру на 10 К. Температурные коэффициенты прямой и обратной реакций равны соответственно 2 и 3. Какая это реакция экзо- или эндотермическая? Ответ необходимо обосновать.

135. Константа равновесия (K_C) в газовой системе



равна 1. Вычислите равновесные концентрации веществ, если в начале реакции в объеме 10 л содержится 60 моль вещества А и 40 моль вещества В. Укажите способы смещения равновесия вправо (реакция экзотермическая). Как при этом изменится численное значение константы равновесия?

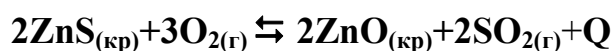
136. В сосуде емкостью 10 л установилось равновесие в газовой системе



Состав равновесной системы: 11 г CO; 36 г Cl₂; 42 г COCl₂. Вычислите константу равновесия (K_C) и исходные концентрации CO и Cl₂. Как изменится численное значение K_C при увеличении температуры и почему?

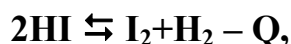
137. В сосуд емкостью 0,2 л поместили 0,3 г H₂ и 0,8 г I₂. После установления равновесия в сосуде обнаружено 0,7 г HI. Запишите уравнение реакции, вычислите константу равновесия и установите направление смещения равновесия при увеличении температуры, если реакция экзотермическая. Как изменится при этом численное значение константы равновесия?

138. Запишите выражение для констант равновесия K_C и K_P гетерогенной системы



и определите численное значение K_P , если общее давление в системе 1 атм, а парциальное давление кислорода $P_{O_2} = 0,26$ атм. Как изменится ее значение если: а) увеличить давление ($T = \text{const}$); б) увеличить температуру ($P = \text{const}$).

139. Определите численное значение константы равновесия K_P газовой системы



если равновесие установилось при следующих парциальных давлениях газов: $P_{\text{H}_2} = 4,05 \cdot 10^4$ Па; $P_{\text{I}_2} = 4,4 \cdot 10^2$ Па; $P_{\text{HI}} = 7,5 \cdot 10^2$ Па. Как изменится численное значение K_p при увеличении температуры? Ответ обосновать.

140. Константа равновесия (K_p) при некоторой температуре в системе



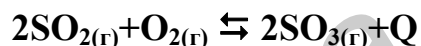
равна 0,3. Какие вещества преобладают в состоянии равновесия? Каким способом можно увеличить численное значение K_p ? Ответы должны быть обоснованными.

141. Чему равно численное значение константы равновесия K_p , если на момент равновесия в системе



парциальное давление CO_2 равно 1 атм? Каким способами эту реакцию можно довести до конца?

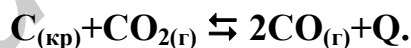
142. Какими способами обратимую реакцию



можно довести до конца? Запишите выражение для констант равновесия K_C и K_p . От каких факторов зависит численное значение константы равновесия?

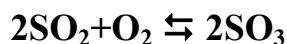
143. При 782 К константы скоростей прямой и обратной реакций равны соответственно 0,16 и 0,0047. Чему равна константа равновесия? При каких кинетических условиях наступает равновесие? От каких факторов зависит численное значение константы равновесия?

144. Запишите выражения для K_C и K_p следующей равновесной системы:



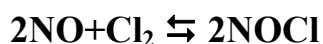
Как изменится концентрация CO_2 и численное значение K_C если: а) увеличить температуру ($P = \text{const}$); б) увеличить давление ($T = \text{const}$). Ответ обосновать.

145. При некоторой температуре равновесие в газовой системе



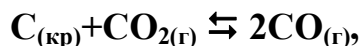
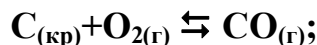
установилось при следующих концентрациях веществ, моль/л: $\text{SO}_2 = 0,04$; $\text{O}_2 = 0,06$; $\text{SO}_3 = 0,02$. Рассчитайте численное значение константы равновесия K_C и исходные концентрации SO_2 и O_2 . Какая это реакция, экзо- или эндотермическая, если с повышением температуры значение K_C уменьшилось. Ответ обосновать.

146. Исходные концентрация азота и хлора в газовой системе



соответственно равны 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия K_C и равновесное давление в системе, если к моменту равновесия израсходовалось 20% NO ($T = 298 \text{ K}$). Как повлияет повышение давления на смещение равновесия и численное значение K_C ?

147. Вычислите значение констант равновесия в системах



в которых равновесные парциальные давления CO_2 составляли 0,2 атм при общем давлении газовых смесей 1 атм. Какой физический смысл константы равновесия и от каких факторов зависит ее значение?

148. Вычислите равновесную концентрацию водорода в газовой системе



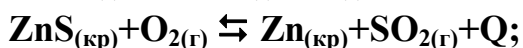
если исходная концентрация HI равна 0,05 моль/л, а константа равновесия $K_C = 0,02$. Как изменится численное значение K_C при увеличении температуры? Ответ обосновать.

149. Каково равновесное давление при 300 К в газовой смеси



если исходная концентрация HI равна 0,55 моль/л, а константа равновесия равна 0,12? Как сместить равновесие вправо? Изменится ли, как и в каком случае численное значение K_C ?

150. Исходя из кинетических условий наступления равновесия выведите выражения для констант равновесия следующих гомогенных и гетерогенных систем:



Укажите все способы, позволяющие сместить равновесие этих систем вправо. В каких случаях изменится численное значение констант равновесия?

7. Растворы. Способы выражения концентраций растворов

Концентрация раствора – содержание растворенного вещества в определенном объеме (массе) раствора или растворителя.

Различают следующие способы выражения концентраций растворов:

а) **массовая доля (ω)** – отношение массы растворенного вещества (m') к массе раствора (m):

$$\omega = \frac{m'}{m} \quad (7.1)$$

Массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах, – масса растворенного вещества в 100 г раствора.

Например, 15%-й раствор NaCl состоит из 15 г $\text{NaCl}_{(\text{кр})}$ и 85 г воды (растворителя);

б) **молярная концентрация, или молярность, (C_M)** – количество молей растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{m'}{MV}, \text{ моль/л} \quad (7.2)$$

где M – молярная масса растворенного вещества, г/моль; V – объем раствора, л; m'/M – количество молей растворенного вещества;

в) **эквивалентная концентрация, или нормальность, (C_N , или n)** – число моль-эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_N = \frac{m'}{M_{\text{э}}V}, \text{ моль-экв/л} \quad (7.3)$$

где $m'/M_{\text{э}}$ – число моль-эквивалентов растворенного вещества.

Используя растворы, концентрация которых выражена через нормальность, можно вычислить, в каких объемных отношениях они должны быть смешаны, чтобы растворенные вещества полностью прореагировали.

Пусть V_1 – объем раствора с концентрацией n_1 , а V_2 – объем раствора с концентрацией n_2 . Так как нормальность (n) – это число эквивалентов в единице объема, то $V_1 \cdot n_1$ и $V_2 \cdot n_2$ – число эквивалентов этих веществ, вступивших в реакцию. Исходя из закона эквивалентов $V_1 \cdot n_1 = V_2 \cdot n_2$ имеем:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{H_2}{H_1} \quad (7)$$

г) **моляльная концентрация, или моляльность, (C_m , или m)** – количество молей растворенного вещества в 1 кг растворителя:

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M} \quad (7)$$

Пример 1. Рассчитать моляльность, молярность и нормальность 15% - го раствора H_2SO_4 , плотность которого $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$.

Решение. Исходя из (7.1) 15% - й раствор H_2SO_4 соответствует содержанию в 100 г раствора 15 г кислоты и 85 г воды. Вычислим массу H_2SO_4 в 1000 г (1 кг) воды:

$$\begin{array}{l} 15 - 85 \\ x - 1000 \end{array} \quad x = 15 \cdot 1000 / 85 = 176,5 \text{ г}$$

Молярная масса H_2SO_4 равна 98 г/моль, следовательно,

$$C_m = 176,5 / 98 = 1,8 \text{ моль/кг.}$$

Для расчета молярности раствора определим массу кислоты в 1 л раствора (1000 мл, или 1000 см^3). Так как плотность раствора $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$, то масса 1 л раствора равна 1100 г. Масса H_2SO_4 будет равна:

$$\begin{array}{l} 15 - 100 \\ x - 1100 \end{array} \quad x = 15 \cdot 1000 / 100 = 165 \text{ г}$$

Следовательно, $C_M = 165 / 98 = 1,68 \text{ моль/л.}$

Так как эквивалентная масса H_2SO_4 равна 49 г/моль, то $C_n = 165 / 49 = 3,37 \text{ экв/л.}$

Ответ. $C_m = 1,8 \text{ моль/кг; } C_M = 1,68 \text{ моль/л; } C_n = 3,37 \text{ экв/л.}$

Пример 2. Для нейтрализации 42 мл раствора H_2SO_4 потребовалось 14 мл 0,3 н. раствора щелочи. Определить молярность раствора H_2SO_4 .

Решение. Согласно (7.4) определим нормальность раствора H_2SO_4 :

$$\frac{V_k}{V_{щ}} = \frac{H_{щ}}{H_k}, \quad \frac{42}{14} = \frac{0,3}{H_k}, \quad H_k = \frac{14 \cdot 0,3}{42} = 0,1 \text{ экв/л.}$$

Так как эквивалент H_2SO_4 равен $1/2$ моль, то молярность H_2SO_4 $C_M = 0,1 \cdot 0,5 = 0,05 \text{ моль/л.}$

Ответ. $C_M = 0,05$ моль/л.

Индивидуальные задания

151. Сколько граммов NaCl и H_2O нужно взять для приготовления 0,5 л 2 н. раствора? (Ответ: 58,5 г NaCl и 441,5 мл H_2O).

152. Определите нормальность и молярность раствора H_2SO_4 , в 250 мл которого содержится 24,5 г H_2SO_4 . (Ответ: 2 н.; 1 М).

153. Какой объем 1 н. раствора HCl необходим для нейтрализации KOH , содержащегося в 10 мл его 0,2 н. раствора? (Ответ: 50 мл).

154. Определите нормальность раствора H_2SO_4 , 15 мл которого взаимодействуют с 30 мл 0,5 н. раствора BaCl_2 . (Ответ: 1 н.).

155. Какова процентная концентрация раствора, полученного при растворении 80 г сахара в 160 мл воды? (Ответ: 33,3%).

156. Вычислите молярную и нормальную (эквивалентную) концентрации 20%-го раствора CaCl_2 , плотность которого 1,178 г/см³. (Ответ: 2,1 М; 4,2 н.).

157. Сколько литров 2,5%-го раствора NaOH ($\rho = 1,03$ г/см³) можно приготовить из 80 мл 35%-го раствора ($\rho = 1,38$ г/см³)? (Ответ: 1,5 л).

158. Рассчитайте молярность и нормальность 2,5%-го раствора NaOH ($\rho = 1,03$ г/см³) (Ответ: 0,64 М; 0,64 н.)

159. Определите нормальность и молярность раствора H_2SO_4 , в 250 мл которого содержится 12,25 г кислоты. (Ответ: 1 н.; 0,5 М).

160. Рассчитайте молярность, моляльность и нормальность 10%-й H_2SO_4 ($\rho = 1,07$ г/см³). (Ответ: 1,09 моль/л; 1,13 моль/кг; 2,18 экв/л).

161. Для нейтрализации 20 мл 0,1 н. раствора кислоты потребовалось 8 мл раствора NaOH . Сколько граммов NaOH содержит 1 л этого раствора? (Ответ: 10 г).

162. Вычислите молярную и эквивалентную концентрации 20%-го раствора CaCl_2 , плотность которого 1,178 г/см³. (Ответ: 2,1 М; 4,2 н.).

163. Чему равна нормальность 30%-го раствора NaOH , плотность которого 1,326 г/см³? К 1 л этого раствора прибавили 5 л воды. Вычислите процентную концентрацию полученного раствора. (Ответ: 9,96 н.; 6,3%).

164. К 3 л 10%-го раствора HNO_3 , плотность которого 1,054 г/см³, прибавили 5 л 2%-го раствора той же кислоты с плотностью 1,009 г/см³. Вычислите процентную и молярную концентрации полученного раствора, если считать, что его объем равен 8 л. (Ответ: 5%; 0,82 М).

165. Вычислите эквивалентную и молярную концентрации 20,8%-го раствора HNO_3 , плотность которого $1,12 \text{ г/см}^3$. Сколько граммов кислоты содержится в 4 л этого раствора? (Ответ: 3,70 н.; 4,17 М; 931,8 г).

166. Вычислите молярную, эквивалентную и моляльную концентрации 16%-го раствора AlCl_3 , плотность которого $1,149 \text{ г/см}^3$. (Ответ: 1,38 М; 4,14 н.; 1,43 м).

167. Какой объем 20,01%-го раствора HCl (плотность $1,100 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 1 л 10,17%-го раствора HCl (плотность $1,050 \text{ г/см}^3$). (Ответ: $485,38 \text{ см}^3$).

168. Смешали 10 см^3 10%-го раствора HNO_3 (плотность $1,056 \text{ г/см}^3$) и 100 см^3 30%-го раствора HNO_3 (плотность $1,538 \text{ г/см}^3$). Вычислите процентную концентрацию полученного раствора. (Ответ: 20,38%).

169. Какой объем 0,3 н. раствора кислоты требуется для нейтрализации раствора, содержащего 0,32 г NaOH в 40 см^3 . (Ответ: $26,6 \text{ см}^3$).

170. Какой объем 50%-го раствора KOH (плотность $1,538 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 3 л 6%-го раствора (плотность $1,048 \text{ г/см}^3$)? (Ответ: $245,5 \text{ см}^3$).

171. Какой объем 10%-го раствора Na_2CO_3 (плотность $1,105 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 5 л 2%-го раствора (плотность $1,02 \text{ г/см}^3$)? (Ответ: $923,1 \text{ см}^3$).

172. На нейтрализацию 31 см^3 0,16 н. раствора щелочи требуется 217 см^3 раствора H_2SO_4 . Чему равны нормальность и титр раствора H_2SO_4 ? (Ответ: 0,023 н.; $1,127 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$).

173. Сколько грамм HNO_3 содержалось в растворе, если на нейтрализацию его потребовалось 35 см^3 0,4 н. раствора NaOH ? Чему равен титр раствора NaOH ? (Ответ: 0,882 г; $0,016 \text{ г/см}^3$).

174. На нейтрализацию 1 л раствора, содержащего 1,4 г, требуется 50 см^3 кислоты. Вычислите нормальность раствора кислоты. (Ответ: 0,53 н.).

175. Сколько граммов NaNO_3 нужно растворить в 400 г воды, чтобы приготовить 20%-й раствор? (Ответ: 100 г).

176. Из 10 кг 20%-го раствора при охлаждении выделилось 400 г соли. Чему равна процентная концентрация охлажденного раствора? (Ответ: 16,7%).

8. Электролиты. Определение концентрации ионов в сильных и слабых электролитах. Активность ионов

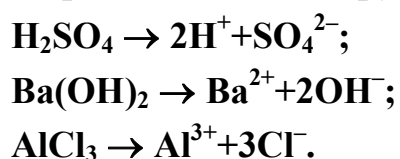
Электролиты – вещества, водные растворы (или расплавы) которых частично или полностью состоят из ионов и характеризуются способностью проводить электрический ток. Электропроводность их обусловлена направленным движением ионов (катионов и анионов) в электрическом поле, поэтому их называют **ионными проводниками** или **проводниками второго рода**. К электролитам относятся водные растворы кислот, оснований и солей, расплавы указанных соединений, а также оксидов и гидридов s– металлов, т. е. соединений с ионным или ионогенным характером химической связи. Далее рассматриваются только водные растворы электролитов.

Распад молекул кислот, солей и оснований под действием полярных молекул воды на ионы называется **электролитической диссоциацией**. Количественно способность веществ диссоциировать на ионы характеризуется **степенью диссоциации** (α) – отношением числа молекул электролита распавшихся на ионы (N), к общему числу молекул электролита в растворе (N_0):

$$\alpha = \frac{N}{N_0}. \quad (8.1)$$

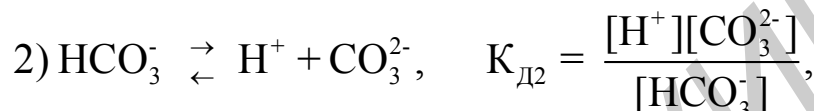
Численное значение α зависит от природы электролита, его концентрации в растворе, температуры и принимает значения, меньшие или равные единице ($\alpha \leq 1$). В зависимости от значения α электролиты делятся условно на сильные ($\alpha \rightarrow 1$) и слабые ($\alpha \ll 1$). К **сильным электролитам** относится большинство одноосновных минеральных кислот (HCl , HBr , HNO_3 , HClO_4 и др.) и одна двухосновная (H_2SO_4), основания щелочных и щелочноземельных металлов (LiOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ и др.), хорошо растворимые соли. К **слабым электролитам** относятся почти все органические кислоты (CH_3COOH , HCOOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и др.), некоторые одноосновные минеральные кислоты (HCN , HF , HNO_2 , HClO и др.) и все многоосновные кислоты (H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_3PO_4 и др.), малорастворимые основания ($\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и др.) и соли (AgCl , BaSO_4 , CaSO_4 и др.). Хорошо растворимый гидроксид аммония (NH_4OH) является слабым электролитом.

Все **сильные электролиты диссоциируют необратимо**, например:



Слабые электролиты диссоциируют обратимо до установления равновесия, которое характеризуется **константой диссоциации (K_D)**, численное значение которой зависит от природы электролита и температуры. Значения K_D при 298 К для некоторых слабых электролитов приведены в прил. 3.

Например:



при этом $K_{D2} \ll K_{D1}$.

Степень диссоциации (α) и константа диссоциации (K_D) связаны между собой уравнением, выражающим **закон разбавления Оствальда**:

$$K_D = \frac{\alpha^2 C_M}{1-\alpha}, \quad (8.2)$$

где C_M – молярная концентрация электролита. При $\alpha \ll 1$ это уравнение примет вид

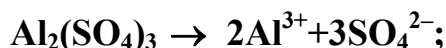
$$K_D = \alpha^2 C_M \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_M}}. \quad (8.3)$$

Из уравнения (8.3) следует, что степень диссоциации слабых электролитов увеличивается при уменьшении их концентрации (разбавлении раствора).

Концентрация ионов в сильных электролитах ($\alpha = 1$) или ($\alpha \rightarrow 1$) определяется по формуле

$$C_{\pm} = C_M \alpha n, \quad (8.4)$$

где n - число ионов, на которые распадается одна молекула, например:



$$C_{\text{Al}^{3+}} = C_M \alpha \cdot 2; \quad C_{\text{SO}_4^{2-}} = C_M \alpha \cdot 3.$$

В слабых электролитах $n = 1$ (диссоциация по стадиям) $C_{\pm} = \alpha C_M$,

$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_M}}$ и концентрация ионов определяется по формуле

$$C_{\pm} = C_M \sqrt{\frac{K_D}{C_M}} = \sqrt{K_D C_M}. \quad (8)$$

Так как в сильных электролитах в результате полной диссоциации концентрация ионов высока, то в значительной степени проявляются силы межйонного взаимодействия, количественной мерой которых является коэффициент активности (f). Численное значение $f \leq 1$; чем больше молярная концентрация, тем меньше относительно единицы значение f . Для разбавленных растворов $f = 1$. Результатом этого взаимодействия является уменьшение фактической концентрации ионов и введение понятия **активной концентрации или активности ионов (a_{\pm})**, связанной с молярной концентрацией его ионов в растворе соотношением

$$a_{\pm} = f_{\pm} C_{M_{\pm}}. \quad (8)$$

Приближенно коэффициент активности вычисляется по формуле

$$\lg f_{\pm} = -0,5 Z^2 \sqrt{I}. \quad (8)$$

Здесь Z – заряд ионов, I – ионная сила электролита, вычисляемая по формуле

$$I = 1/2 \sum C_i Z^2, \quad (8)$$

где C_i – молярная концентрация ионов.

Коэффициент активности ионов (f) при различных значениях ионной силы электролита приведен в прил. 4.

Пример 1. Определить концентрацию ионов водорода (C_H^+) в 0,2 М растворе муравьиной кислоты **HCOOH** ($K_D = 1,8 \cdot 10^{-4}$) и рассчитать, во сколько раз она уменьшится, если к 1 л этого раствора добавить 0,1 моль соли **HCOONa** ($\alpha = 1$).

Решение. Учитывая, что НСООН является слабым электролитом, запишем уравнение диссоциации:



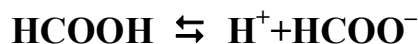
В соответствии с (8.5) определим C_{H^+} :

$$C_{\text{H}^+} = \sqrt{C_{\text{M}} K_d} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 10^{-1}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Сильный электролит НСООНa диссоциирует необратимо по уравнению:



При добавлении к равновесной системе



электролита с одноименными ионами НСОО^- равновесие сместится в сторону недиссоциированных молекул НСООН , т.е. степень диссоциации кислоты уменьшится, а следовательно, уменьшится и концентрация C_{H^+} . Константа диссоциации кислоты при этом не изменится. Обозначим новую концентрацию C_{H^+} через x , тогда новая концентрация НСОО^- будет равна $(x+0,1)$, а концентрация недиссоциированных молекул НСООН равна $(0,2 - x)$. Запишем выражение для константы диссоциации и рассчитаем новую концентрацию C_{H^+} :

$$K_d = \frac{x(x+0,1)}{0,2 - x}.$$

Поскольку в присутствии сильного электролита НСООНa степень диссоциации НСООН очень мала, то значением x по сравнению с $0,1$ и $0,2$ можно пренебречь, отсюда

$$1,8 \cdot 10^{-4} = x \frac{0,1}{0,2}, \quad x = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Сравнив исходную C_{H^+} ($6 \cdot 10^{-3}$) с рассчитанной ($3,6 \cdot 10^{-4}$), находим, что она уменьшится в **16,7** раз.

Ответ. $C_{\text{H}^+} = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{H}^+} = 3,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{H}^+}/C_{\text{H}^+} = 16,7$ раз.

Пример 2. Вычислить активности ионов и их количества в растворе, содержащем $0,01$ моль/л MgSO_4 и $0,01$ моль/л MgCl_2 .

Решение. Так как MgSO_4 и MgCl_2 хорошо растворимые соли ($\alpha = 1$), то они диссоциируют в растворе необратимо по уравнениям:



Концентрация ионов Mg^{2+} в растворе будет равна 0,02 моль/л, ионов SO_4^{2-} - 0,01 моль/л, ионов Cl^- - 0,02 моль/л. Рассчитаем ионную силу раствора, используя соотношение (8.8):

$$I = 0,5 \sum C_i Z_i^2 = 0,5 (C_{\text{Mg}^{2+}} \cdot 2^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot 2^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot 1^2) = \\ = 0,5 (0,02 \cdot 4 + 0,01 \cdot 4 + 0,02 \cdot 1) = 0,07.$$

Коэффициент активности $f_{\text{Mg}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}}$ рассчитаем по формуле (8.7):

$$\lg f = -0,5 Z^2 \sqrt{I} = -0,5 \cdot 4 \sqrt{0,07} = -0,53; \quad f = 0,30.$$

Коэффициент активности иона хлора равен:

$$\lg f_{\text{Cl}^-} = -0,5 \cdot 1 \sqrt{0,07} = -0,13; \quad f_{\text{Cl}^-} = 0,74.$$

Следует учесть, что коэффициент f одно- и двухзарядного ионов при заданной величине I можно взять из прил. 4.

Пользуясь соотношением (8.6), находим активность каждого иона в растворе:

$$a_{\text{Mg}^{2+}} = f_{\text{Mg}^{2+}} C_M = 0,3 \cdot 0,02 = 0,06 \text{ моль/л}; \\ a_{\text{SO}_4^{2-}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} C_M = 0,3 \cdot 0,01 = 0,03 \text{ моль/л}; \\ a_{\text{Cl}^-} = f_{\text{Cl}^-} C_M = 0,74 \cdot 0,02 = 0,0148 \text{ моль/л}.$$

Количество ионов каждого вида определяется исходя из закона Авогадро, согласно которому 1 моль любого вещества содержит одинаковое количество структурных элементов (атомов, молекул, ионов и т.д.), равное числу Авогадро – $6,02 \cdot 10^{23}$.

$$\text{Отсюда: } N_{\text{Mg}^{2+}} = 0,06 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,6 \cdot 10^{21} \text{ ионов} \\ N_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,03 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,8 \cdot 10^{21} \text{ ионов}; \\ N_{\text{Cl}^-} = 0,0148 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 8,9 \cdot 10^{21} \text{ ионов}.$$

$$\text{Ответ: } a_{\text{Mg}^{2+}} = 0,06 \text{ моль/л}; \quad N_{\text{Mg}^{2+}} = 3,6 \cdot 10^{21} \text{ ионов}; \\ a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,03 \text{ моль/л}; \quad N_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,8 \cdot 10^{21} \text{ ионов}; \\ a_{\text{Cl}^-} = 0,0148 \text{ моль/л}. \quad N_{\text{Cl}^-} = 8,9 \cdot 10^{21} \text{ ионов}.$$

Индивидуальные задания

176. Определите концентрацию и количество ионов в 0,02 н. растворе Na_2CO_3 ($\alpha = 1$). Запишите уравнение диссоциации.

177. Степень диссоциации α слабой одноосновной кислоты в 0,2 М растворе равна 0,03. Вычислите концентрацию H^+ и константу диссоциации K_d .

178. Определите концентрацию и количество ионов в 0,06 н. растворе FeCl_3 .

179. Определите концентрацию ионов OH^- в растворе, в 1 л которого содержится 3,5 г NH_4OH . Запишите уравнение диссоциации и выражение для K_d . Как изменятся значения α и K_d при увеличении концентрации раствора? Ответ обосновать.

180. Определите концентрацию и количество ионов в 0,002 н. растворе соли CuCl_2 .

181. Запишите уравнения диссоциации гидроксидов NaOH и NH_4OH и определите концентрацию ионов OH^- , если в 1 л их растворов содержится:

а) 0,4 г NaOH ;

б) 0,35 г NH_4OH .

182. Определите концентрацию ионов в растворе NH_4OH ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$), если $\alpha = 20\%$. Запишите уравнение диссоциации. Как изменится α при уменьшении концентрации раствора? Ответ обосновать.

183. Запишите уравнение диссоциации 0,5 н. раствора H_2SO_4 ($\alpha = 90\%$) и рассчитайте концентрацию и количество ионов в растворе.

184. Запишите уравнение диссоциации раствора уксусной кислоты CH_3COOH и определите ее концентрацию и степень диссоциации, если $C_{\text{H}^+} = 10^{-4}$ моль/л. Недостающие данные возьмите из прил. 3.

185. Определите степень диссоциации и концентрацию ионов в растворе, в 1 л которого содержится 3,5 г NH_4OH ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$). Запишите уравнение диссоциации. Как изменятся значения α и K_d раствора при уменьшении его концентрации? Ответ обосновать.

186. Вычислите концентрацию ионов и их количество, содержащихся в 100 мл 0,01 М раствора HNO_2 ($K_d = 4 \cdot 10^{-4}$). Запишите уравнение диссоциации и выражение для константы диссоциации, как изменятся значения α и K_d HNO_2 при уменьшении концентрации раствора? Ответ обосновать.

187. Одинакова ли концентрация ионов H^+ в растворах слабых электролитов HNO_2 и HCN при их одинаковой молярной концентрации, равной 0,1 моль/л? Запишите уравнения диссоциации и выражения для их констант диссоциации. Ответ подтвердите расчетами.

188. В растворе объемом 250 мл содержится 3,55 г Na_2SO_4 . Определите концентрацию и количество ионов в этом растворе ($\alpha = 1$).

189. Какова степень диссоциации муравьиной кислоты HCOOH в ее 0,46%-м растворе ($\rho = 1$ г/см³), если $C_{\text{H}^+} = 10^{-3}$ моль/л? Запишите уравнение диссоциации и выражение для константы диссоциации.

190. Определите концентрацию ионов в 0,6 н. растворе соли FeCl_3 ($\alpha = 1$). Запишите уравнение диссоциации и определите количество ионов Fe^{3+} в 1 мл раствора.

191. Запишите уравнение диссоциации слабой азотистой кислоты (HNO_2) и определите молярность раствора, если $C_{\text{H}^+} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Как изменятся значения α и $K_{\text{д}}$ при уменьшении молярной концентрации раствора? Ответ обосновать.

192. Определить концентрацию ионов в растворе, в 250 мл которого содержится 3,5 г KOH ($\alpha = 1$). Сколько ионов OH^- содержится в 250 мл раствора?

193. В 500 мл раствора содержится 7,1 г соли Na_2SO_4 ($\alpha = 1$). Определите концентрацию ионов и их количество, содержащееся в этом объеме.

194. Запишите уравнения диссоциации кислот HNO_3 ($\alpha = 1$) и HNO_2 ($K_{\text{д}} = 4 \cdot 10^{-4}$). Докажите, почему при одинаковой концентрации их растворов, равной 0,01 М, концентрация ионов H^+ различна.

195. Запишите уравнения диссоциации слабой двухосновной кислоты H_2SO_3 и выражения для констант диссоциации по первой и второй стадиям. Определите концентрацию ионов H^+ в 0,4 н. растворе, учитывая только первую стадию диссоциации.

196. В 0,1 н. растворе степень диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH равна $1,32 \cdot 10^{-2}$. При какой концентрации азотистой кислоты HNO_2 ее степень диссоциации будет такой же? Запишите уравнения диссоциации этих кислот.

197. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов H^+ в растворе CH_3COOH ($K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$), если к 1 л 0,005 М раствора добавить 0,05 моль ацетата натрия CH_3COONa ($\alpha = 1$). Ответ обосновать соответствующими уравнениями диссоциации и расчетами. (Ответ: в 166,6 раз).

198. Вычислите активность ионов и ионную силу электролита, содержащего 0,02 экв/л K_2SO_4 и 0,01 моль/л KCl .

199. Вычислите ионную силу и активность ионов в 0,1%-м растворе BaCl_2 ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$).

200. Запишите уравнения диссоциации солей MgSO_4 и MgCl_2 и определите ионную силу электролита, состоящего из 0,02 н. раствора MgSO_4 и 0,01 М раствора MgCl_2 . Определите активность ионов.

9. Ионное произведение воды. Водородный показатель (pH)

Вода является слабым электролитом и диссоциирует обратимо по уравнению



Численное значение $K_{\text{д}}$ воды определено экспериментально по данным электропроводности при 298 К и равно $1,86 \cdot 10^{-16}$. Равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды равна $C_{\text{H}_2\text{O}} = 55,56$ моль/л (1000/18), где 1000 г – масса 1 л воды ($\rho = 1$ г/см³), 18 г/моль – молярная масса воды. Так как степень диссоциации воды ничтожно мала ($\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$), то $C_{\text{H}_2\text{O}}$ можно считать величиной постоянной. Тогда

$$K_{\text{д}} C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}, \quad 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}.$$

Произведение

$$C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-} = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14} \quad (9.1)$$

называется **ионным произведением воды** или постоянной воды.

В нейтральных средах $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$ моль/л, **в кислых** $C_{\text{H}^+} > 10^{-7}$ моль/л, **в щелочных** $C_{\text{H}^+} < 10^{-7}$ моль/л.

На практике характер водной среды оценивают с помощью **водородного показателя (рН)** – отрицательного десятичного логарифма молярной концентрации ионов водорода, т. е.

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}. \quad (9.2)$$

Аналогично рассчитывается **рОН**:

$$\text{pOH} = \lg C_{\text{OH}^-}. \quad (9.3)$$

Тогда показатель **рК_{H₂O}** будет равен

$$\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} = -\lg K_{\text{H}_2\text{O}} = -\lg(C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}) = 14, \quad (9.4)$$

откуда

$$pH + pOH = 14. \quad (9.5)$$

В нейтральных средах $pH = pOH = 7$, в кислых средах $pH < 7$, в щелочных – $pH > 7$.

Зная величину pH , можно рассчитать pOH , и наоборот, по известному значению pOH определяется величина pH .

Пример 1. Определить pH водного раствора, в 250 мл которого содержится 0,14 г гидроксида калия (KOH).

Решение. Определим молярную концентрацию раствора KOH по формуле

$$C_M = \frac{m}{MV} = \frac{0,14}{56 \cdot 0,25} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Учитывая, что раствор KOH является сильным электролитом ($\alpha = 1$), запишем уравнение диссоциации и определим концентрацию ионов OH^- :



Определим pOH и pH раствора

$$pOH = -\lg C_{OH^-} = -\lg 10^{-2} = 2; \quad pH = 14 - 2 = 12.$$

Ответ. $pH = 12$.

Пример 2. Определить молярную концентрацию гидроксида аммония (NH_4OH), если $pH = 11$.

Решение. Раствор гидроксида аммония является слабым электролитом и диссоциирует обратимо по уравнению



С учетом (9.5) $pOH = 14 - pH = 14 - 11 = 3$.

Исходя из уравнения $pOH = -\lg C_{OH^-}$, $C_{OH^-} = 10^{-3}$ моль/л. Определим молярную концентрацию раствора NH_4OH , используя соотношение (8.5):

$$C_{OH^-} = \sqrt{K_D C_M}, \quad C_{OH^-}^2 = K_D C_M, \quad \text{откуда} \quad C_M = C_{OH^-}^2 / K_D = 10^{-6} / 1,8 \cdot 10^{-5} = 0,056 \text{ моль/л.}$$

Ответ. $C_M(NH_4OH) = 0,056$ моль/л.

Пример 3. Определить молярную концентрацию (C_M) раствора уксусной кислоты, степень ее диссоциации (α) и концентрацию ионов водорода (C_H^+), если значение pH раствора равно 3,87. Константа диссоциации кислоты $K_D = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Запишем уравнение диссоциации



Зная **pH** раствора, определим C_{H^+} :

$$pH = -\lg C_{H^+} = 3,87, \text{ откуда } C_{H^+} = 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Из соотношения (8.5) определим C_M :

$$C_{H^+} = \sqrt{C_M K_D}, \text{ откуда } C_M = \frac{C_{H^+}^2}{K_D} = \frac{(1,35 \cdot 10^{-4})^2}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,001 \text{ моль/л.}$$

Из закона разбавления Оствальда определим α :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_M}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-3}}} = 0,13.$$

Ответ. $C_{H^+} = 1,35 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_M = 10^{-3}$ моль/л; $\alpha = 0,13$.

Индивидуальные задания

201. В 1 л раствора содержится 0,28 г **KOH**. Вычислить **pH** раствора, считая диссоциацию **KOH** полной.

202. Определите **pH** раствора, в 500 мл которого содержится 0,175 г **NH₄OH** ($K_D = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

203. Определите молярность раствора **H₂SO₄** ($\alpha = 0,9$), если **pH** = 2.

204. Чему равны молярные концентрации растворов **HNO₃** и **NaOH**, если для первого раствора **pH** = 2, а для второго 13? Запишите уравнения их диссоциации.

205. Запишите уравнение диссоциации слабого основания **NH₄OH** и рассчитайте **pH** раствора, в 250 мл которого содержится 0,875 г **NH₄OH**.

206. Одинаковы ли значения **pH** растворов **KOH** и **NH₄OH** одинаковой концентрации, равной 0,001 М? Ответ обосновать уравнениями диссоциации и расчетами.

207. Чему равны значения **pH** 0,1 М растворов сильных электролитов **HCl** и **NaOH**? Как изменятся их значения при увеличении концентрации растворов в 10 раз?

208. Определите **pH** раствора, в 250 мл которого содержится 0,14 г **KOH**. Чему равна концентрация ионов **OH⁻** в растворе?

209. Запишите уравнения диссоциации **HNO₂** ($K_D = 4 \cdot 10^{-4}$) и **HNO₃** ($\alpha = 1$) и определите **pH** и **pOH** растворов этих кислот одинаковой молярной концентрации, равной 0,01 М.

210. Запишите уравнение диссоциации слабой уксусной кислоты CH_3COOH и определите ее молярную концентрацию, если pH раствора равен 5,2.

211. Определите, сколько граммов NaOH содержится в 1 л раствора, pH которого равен 10. Диссоциацию основания считать полной.

212. Какова степень диссоциации муравьиной кислоты HCOOH в ее 0,46%-м растворе ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$), если pH раствора равен 3?

213. Запишите уравнение диссоциации гидроксида бария Ba(OH)_2 ($\alpha = 1$) и вычислите pH раствора, концентрация которого равна 0,171% ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$).

214. Определите, сколько граммов HNO_3 содержится в 1 л раствора, pOH которого равен 11. Запишите уравнение диссоциации HNO_3 , если $\alpha = 1$.

215. Определите, сколько граммов щелочи KOH содержится в 500 мл его раствора, pH которого равен 12.

216. Сколько граммов гидроксида аммония NH_4OH ($K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$) и гидроксида калия KOH ($\alpha = 1$) содержится в 1 л их растворов, если значения pH у них одинаковы и равны 11,13? Ответ подтвердить уравнениями диссоциации и соответствующими расчетами.

217. Сколько граммов уксусной кислоты CH_3COOH содержится в 1 л раствора, pH которого равен 2,87? Запишите уравнение диссоциации кислоты и выражение для константы диссоциации.

218. Определите молярную концентрацию раствора гидроксида аммония NH_4OH , если $\text{pH} = 11,13$. Запишите уравнение диссоциации NH_4OH и выражение для константы диссоциации.

219. Сколько граммов уксусной кислоты CH_3COOH содержится в растворе, pH которого равен 5,2? Запишите уравнение диссоциации кислоты и выражение для константы диссоциации.

220. Сколько ионов H^+ содержится в 1 мл раствора, pH которого равен 13?

221. Определите степень диссоциации муравьиной кислоты HCOOH в ее 0,46%-м растворе ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$), если pH раствора равен 3. Запишите уравнение диссоциации.

222. Определите, сколько граммов гидроксида KOH содержится в 500 мл раствора, pH которого равен 13.

223. Определите pH 0,2%-го раствора плавиковой кислоты HF ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$), если степень ее диссоциации равна 2%.

224. Определите количество ионов H^+ и OH^- , содержащихся в 100 мл раствора, pOH которого равен 4.

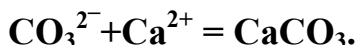
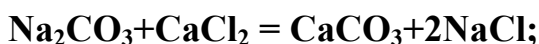
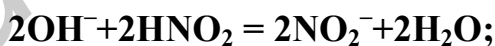
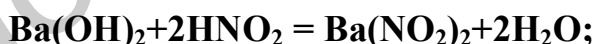
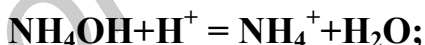
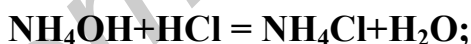
225. Сколько граммов гидроксида аммония NH_4OH содержится в 1 л раствора, pH которого равен 2,87? Запишите уравнение диссоциации для NH_4OH и выражение для константы диссоциации.

10. Реакции обмена и гидролиза в растворах электролитов

Обменные реакции в растворах электролитов идут в направлении связывания ионов в малорастворимые вещества, образования газов или слабых электролитов. Если же слабые электролиты, осадки или газы имеются как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции, то, ввиду обратимости таких процессов, равновесие смещено в сторону наиболее слабых электролитов (с меньшим значением $K_{\text{д}}$) или наименее растворимых веществ (с меньшим значением произведения растворимости ПР).

Сущность реакций обмена наиболее полно выражается при записи в краткой форме ионно-молекулярных уравнений, в которых только сильные электролиты записываются в ионной форме, а остальные вещества – в молекулярной.

Примером таких реакций являются реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, слабого основания сильной кислотой и наоборот или обменные реакции в растворах солей:



Обменные реакции взаимодействия ионов соли с молекулами воды с образованием слабых электролитов называются реакциями **гидролиза солей**, которые приводят к изменению характера среды, т.е. к изменению величины pH раствора.

Характер среды и образующихся продуктов гидролиза зависит от природы соли. Гидролизу не подвергаются соли, образованные при нейтрализации сильных кислот сильными основаниями (NaCl , KNO_3 , NaBr и др.), pH раствора равен 7 (нейтральная среда).

Количественно гидролиз характеризуется **степенью гидролиза (h)** и **константой гидролиза (K_{Γ})**, связанных между собой соотношением

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_M}}, \quad (1) \quad 0.1)$$

где C_M - молярная концентрация ионов соли, подвергающихся гидролизу, которая равна молярной концентрации соли.

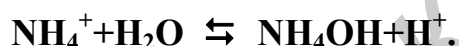
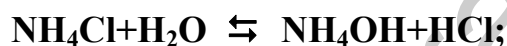
Численное значение K_{Γ} зависит от природы соли и температуры. Рассмотрим характерные примеры гидролиза различных солей.

Гидролиз по однозарядному катиону (соль образована слабым основанием и сильной кислотой (NH_4Cl)).

Так как гидролизу подвергаются хорошо растворимые соли ($\alpha = 1$), то уравнение диссоциации NH_4Cl имеет вид



Запишем в полной молекулярной и краткой ионной формах уравнения гидролиза:



Константа равновесия, называемая константой гидролиза, рассчитывается исходя из закона действия масс:

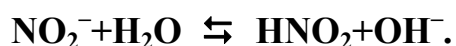
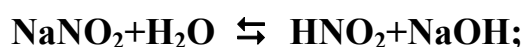
$$K_{\Gamma} = \frac{C_{\text{NH}_4\text{OH}} C_{\text{H}^+}}{C_{\text{NH}_4^+} C_{\text{H}_2\text{O}}} = \text{const}, \text{ принимаемая за единицу.}$$

Выразив из соотношения (9.5) C_{H^+} через $K_{\text{H}_2\text{O}}$ и C_{OH^-} , получим:

$$K_{\Gamma} = \frac{C_{\text{NH}_4\text{OH}} K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{NH}_4^+} C_{\text{OH}^-}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH})} = 10^{-14} / K_{\text{д}(\text{осн})}. \quad (1) \quad 0.2)$$

Избыток ионов H^+ (образование кислоты HCl) определяет кислую реакцию раствора соли NH_4Cl , т. е. $\text{pH} < 7$.

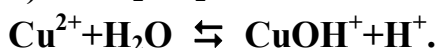
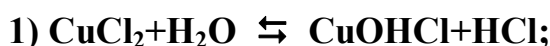
Гидролиз по однозарядному аниону (соль образована слабой одноосновной кислотой и сильным основанием (NaNO_2)).



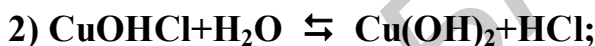
$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д(кисл)}}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{Д(кисл)}}}. \quad (1) \quad 0.3)$$

Избыток ионов OH^- (образование NaOH) определяет щелочную реакцию раствора NaNO_2 , т. е. $\text{pH} > 7$.

Гидролиз по многозарядным ионам идет ступенчато, через образование основных или кислых солей. Например, гидролиз по двухзарядному катиону:



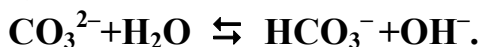
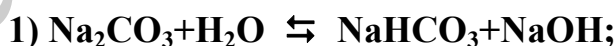
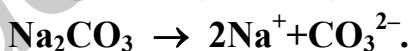
$$K_{\Gamma(1)} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д}_2(\text{осн})}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{Д}_2(\text{осн})}}. \quad (1) \quad 0.4)$$



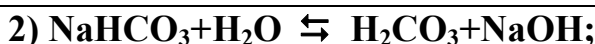
$$K_{\Gamma(2)} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д}_1(\text{осн})}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{Д}_1(\text{осн})}}. \quad (1) \quad 0.5)$$

Так как $K_{\text{Д}_2} \ll K_{\text{Д}_1}$, то из уравнений (10.3), (10.4) следует, что $K_{\Gamma 1} \gg K_{\Gamma 2}$. Таким образом, гидролизом по второй стадии можно пренебречь. Характер среды кислый ($\text{pH} < 7$).

Гидролиз по двухзарядному аниону:



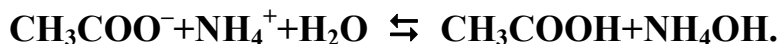
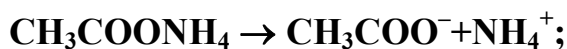
$$K_{\Gamma(1)} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д}_2(\text{кисл})}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{Д}_2(\text{кисл})}}. \quad (10.6)$$



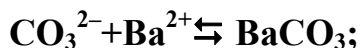
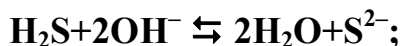
$$K_{\Gamma(2)} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д}_1(\text{кисл})}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{Д}_1(\text{кисл})}}. \quad (1) \quad 0.7)$$

Характер среды щелочной ($\text{pH} > 7$).

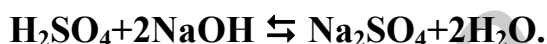
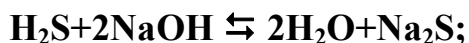
Гидролиз одновременно по аниону и катиону (соль образована слабой кислотой и слабым основанием, например $\text{CH}_3\text{COONH}_4$). Такие соли подвергаются полному (необратимому) гидролизу, характер среды, как правило, нейтральный ($\text{pH} = 7$).



Пример 1. Записать молекулярные уравнения реакций обмена, соответствующие следующим ионным уравнениям:

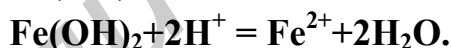
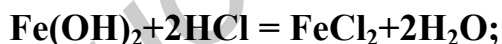


Решение. Так как в ионных уравнениях слабые электролиты записываются в молекулярной форме, а сильные - в ионной, то молекулярные уравнения будут иметь вид:



Пример 2. В молекулярной и краткой ионной формах записать уравнения образования и гидролиза соли FeCl_2 . Указать, как изменится характер среды в результате гидролиза. На основании приведенных уравнений объяснить протекание гидролиза данной соли, в основном, по первой стадии.

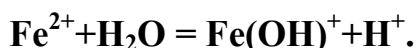
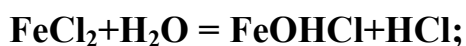
Решение. Так как соль – это продукт нейтрализации кислоты основанием, то реакция образования FeCl_2 выразится уравнениями:



Являясь хорошо растворимой солью, FeCl_2 диссоциирует полностью ($\alpha = 1$):



Гидролиз идет по двухзарядному катиону Fe^{2+} . В соответствии с условием задачи запишем в полной молекулярной и краткой ионной формах уравнения гидролиза по первой стадии



Появляющиеся в результате гидролиза ионы H^+ изменяют характер среды на кислый, т. е. $\text{pH} < 7$. Численное значение pH в соответствии с (9.1) зависит от концентрации ионов H^+ , которая, в свою очередь, зависит от степени гидролиза (h) по первой стадии:

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{M}} \cdot h_{(1)},$$

где C_{M} – молярная концентрация соли FeCl_2 ; $h_{(1)}$ – рассчитывается в соответствии с (10.1) по уравнению

$$h_{(1)} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma(1)}}{C_{\text{M}}}}.$$

Запишем выражение для $K_{\Gamma(1)}$ для уравнения $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$:

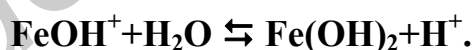
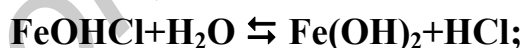
$$K_{\Gamma(1)} = \frac{C_{\text{Fe}(\text{OH})^+} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

Исходя из ионного произведения воды (9.1) $C_{\text{H}^+} = 10^{-14}/C_{\text{OH}^-}$, тогда

$$K_{\Gamma(1)} = \frac{C_{\text{Fe}(\text{OH})^+} \cdot 10^{-14}}{C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot C_{\text{OH}^-}} = 10^{-14} / K_{\text{D}_2(\text{Fe}(\text{OH})_2)}.$$

Тогда $h_{(1)} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{D}_2(\text{осн})} C_{\text{M}}}}$, а $C_{\text{H}^+(1)} = \sqrt{K_{\Gamma(1)} C_{\text{M}}}$.

Запишем уравнение гидролиза по второй стадии:



$$K_{\Gamma(2)} = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{C_{\text{FeOH}^+}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{D}(1)\text{осн}}}.$$

Так как константа диссоциации $\text{Fe}(\text{OH})_2$ по первой стадии (K_{D_1}) значительно больше, чем по второй (K_{D_2}), то $K_{\Gamma_1} \gg K_{\Gamma_2}$. Следовательно, гидролиз солей по многозарядным катионам (Fe^{2+}) или многозарядным анионам (CO_3^{2-}), как правило, протекает по первой стадии с образованием основных (FeOHCl) или кислых (NaHCO_3) солей соответственно.

Индивидуальные задания

226. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли K_2SO_3 и рассчитайте pH 0,04 н. раствора этой соли, учитывая только первую степень гидролиза.

227. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза ацетата натрия CH_3COONa . Рассчитайте pH раствора, в 1 л которого содержится 0,082 г этой соли.

228. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли K_2CO_3 и рассчитайте pH ее 0,006 н. раствора, учитывая только первую степень гидролиза.

229. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли Na_2SO_3 и определите pH раствора, в котором содержится 0,02 эквивалента этой соли, учитывая только первую степень гидролиза.

230. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли NaNO_2 и рассчитайте pH раствора, в 250 мл которого содержится 0,172 г этой соли.

231. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли Li_2CO_3 и рассчитайте pH ее 0,002 н. раствора, учитывая только первую степень гидролиза.

232. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли NH_4Cl и рассчитайте величину pH раствора, в 1 л которого содержится 0,0535 г соли.

233. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакции получения и гидролиза соли K_2CO_3 и рассчитайте pH его 0,001 М раствора, учитывая только первую степень гидролиза.

234. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли CuCl_2 и рассчитайте pH 0,04 н. раствора соли, учитывая только первую степень гидролиза.

235. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли Li_2SO_3 и рассчитайте pH 0,02 н. раствора, учитывая только первую степень гидролиза.

236. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли K_2SO_3 и рассчитайте pH ее 0,02 н. раствора, учитывая только первую степень гидролиза.

237. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли **KCN** и рассчитайте **pH** 0,01 н. раствора этой соли.

238. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли **NaF** и рассчитайте **pH** 0,01 М раствора этой соли.

239. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли **NaOCl** и рассчитайте **pH** 0,01 н. раствора этой соли.

240. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли **K₃PO₄** и рассчитайте **pH** 0,03 н. раствора этой соли, учитывая только первую степень гидролиза.

241. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли **NH₄NO₃** и рассчитайте **pH** раствора, в 1 л которого содержится 0,8 г этой соли.

242. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли **NaNO₂** и рассчитайте **pH** раствора, в 1 л которого содержится 0,01 эквивалента этой соли.

243. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли **Na₃PO₄** и рассчитайте **pH** раствора, в 1 л которого содержится 0,02 эквивалента этой соли, учитывая только первую степень гидролиза.

244. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли **Li₂CO₃** и рассчитайте **pH** 0,001 М раствора, учитывая только первую степень гидролиза.

245. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли **Li₂SO₃** и рассчитайте **pH** 0,02 н. раствора, учитывая только первую степень гидролиза.

246. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли **LiF** и рассчитайте **pH** раствора, в 1 л которого содержится 0,26 г этой соли.

247. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли **Na₂CO₃** и рассчитайте **pH** 0,002 н. раствора, учитывая только первую степень гидролиза.

248. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли HCOONa и рассчитайте pH раствора, в 1 л которого содержится 0,68 г этой соли.

249. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли NH_4NO_3 и рассчитайте pH раствора, в 1 л которого содержится 1 эквивалент соли.

250. В молекулярной и краткой ионной формах запишите уравнения реакций получения и гидролиза соли Li_2SO_3 и рассчитайте pH 0,02 н. раствора, учитывая только первую степень гидролиза.

11. Окислительно–восстановительные реакции

Химические реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления атомов одного или нескольких элементов, входящих в состав реагирующих веществ, называются **окислительно–восстановительными (ОВР)**.

Вещество, содержащее атомы элементов, **отдающих электроны** (степень окисления возрастает), называется **восстановителем**, а процесс – **процессом окисления**. Количественно восстановительная способность определяется **энергией ионизации** – энергией, необходимой для отрыва электрона от атома (или иона). Чем меньше энергия ионизации, тем ярче выражена восстановительная способность.

Вещество, содержащее атомы элементов, **принимающих электроны** (степень окисления уменьшается), называется **окислителем**, а процесс – **процессом восстановления**. Количественно окислительная способность определяется энергией **средства к электрону** – энергией, которая выделяется (реже поглощается) при присоединении электрона к атому или иону. Чем больше энергия средства к электрону, тем ярче выражена окислительная способность.

При составлении уравнений **ОВР**, происходящих в растворах электролитов, используется метод электронно–ионных схем, который отражает реальное состояние веществ в растворах и учитывает характер среды. В **кислых средах** избыточные ионы кислорода (O^{2-}) при восстановлении связываются с ионами водорода (H^+), с образованием воды, а необходимые для окисления ионы O^{2-} пополняются за счет молекул воды с выделением H^+ . В **щелочных средах** избыточные ионы (O^{2-}) связываются с молекулами воды с образованием гидроксид–ионов (OH^-), а недостающие для окисления ионы O^{2-} пополняются за счет ионов OH^- с выделением молекул воды.

В **нейтральных средах** в окислительно–восстановительном процессе участвуют только молекулы воды с выделением ионов H^+ при окислении и ионов OH^- при восстановлении.

Следует учесть, что при составлении ионных уравнений записываются только те ионы и молекулы, в которых атомы изменили степень окисления и определяют характер среды.

Рассмотрим примеры составления уравнений **ОВР** электронно–ионным методом в зависимости от характера среды.

Кислая среда

Запишем неполные молекулярные уравнения и определим степень окисления атомов, установив окислитель и восстановитель.



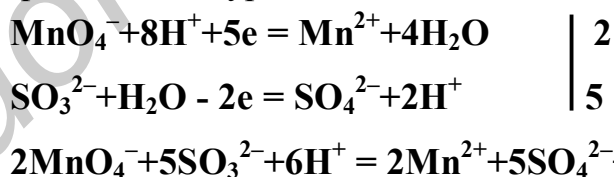
Запишем уравнение в краткой ионной форме в соответствии с вышеуказанным



Составим уравнения восстановления и окисления с учетом материального и электронного баланса:



Так как число электронов, отданное восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем, умножим первое уравнение на 2, а второе на 5 и запишем суммарное ионное уравнение окисления – восстановления:



На основании ионного уравнения запишем полное молекулярное уравнение:

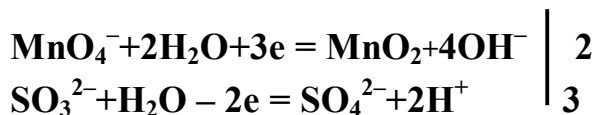


Нейтральная среда

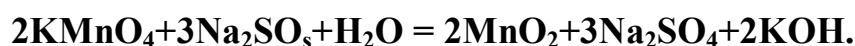
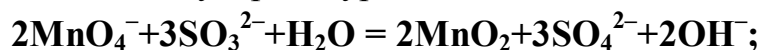
Аналогично составим уравнения **ОВР** для нейтральной среды:



Запишем реакции восстановления – окисления:



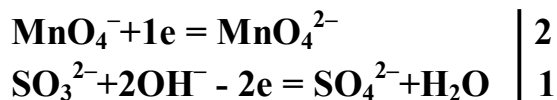
Суммарные ионные и молекулярные уравнения имеют вид:



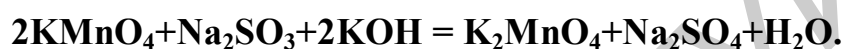
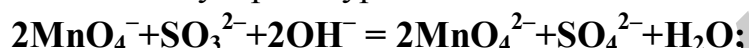
Щелочная среда



Запишем реакции восстановления – окисления:



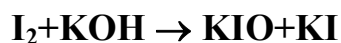
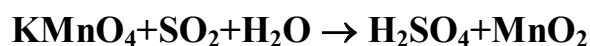
Суммарные ионные и молекулярные уравнения имеют вид:



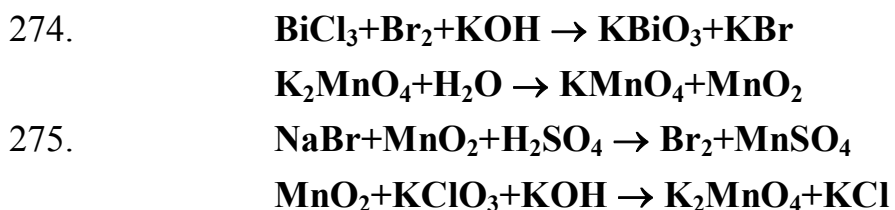
Таким образом, как видно из приведенных примеров, с увеличением pH среды окислительная способность KMnO_4 уменьшается: в кислой среде (pH < 7) Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+2} ; в нейтральной (pH = 7) Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+4} ; в щелочной среде (pH > 7) Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+6} .

Индивидуальные задания

На основании электронно–ионных схем составьте полные молекулярные уравнения окислительно–восстановительных реакций, установив восстановитель, окислитель и процессы окисления и восстановления.



257. $\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{MnSO}_4$
 $\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
258. $\text{KI} + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{I}_2$
 $\text{KClO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl}$
259. $\text{KBrO} + \text{MnCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KBr} + \text{MnO}_2$
 $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$
260. $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}$
 $\text{NO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{MnO}_2$
261. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4$
 $\text{NaCrO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{PbO}_2$
262. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
 $\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr}$
263. $\text{HNO}_3 + \text{Ca} \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$
 $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
264. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2$
 $\text{I}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaIO} + \text{NaI}$
265. $\text{HNO}_3 + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O}$
 $\text{P} + \text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$
266. $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{MnSO}_4$
 $\text{PH}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$
267. $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2$
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
268. $\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{NO}$
 $\text{KBrO} + \text{MnCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KBr} + \text{MnO}_2$
269. $\text{KClO}_3 + \text{CrCl}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{K}_2\text{CrO}_4$
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S}$
270. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{I}_2$
 $\text{S} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
271. $\text{KI} + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{I}_2 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
 $\text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S} + \text{MnO}_2$
272. $\text{KI} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{MnSO}_4$
 $\text{Br}_2 + \text{KNO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KBr} + \text{KNO}_3$
273. $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4$
 $\text{NaAsO}_2 + \text{I}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{NaI}$



12. Комплексные соединения

Молекулярные соединения, образующие комплексные ионы, способные к существованию как в растворе, так и в кристалле, называются **комплексными соединениями**. Центральное место в комплексном соединении занимает **комплексообразователь** – обычно положительно заряженный ион (чаще всего металл). Вокруг комплексообразователя расположены, или координированы, **лиганды** – ионы противоположного знака или нейтральные молекулы. Комплексообразователь и лиганды образуют **внутреннюю сферу** комплексного соединения. Ионы, не вошедшие во внутреннюю сферу, составляют **внешнюю сферу** комплексного соединения. Внутренняя сфера отделяется от внешней квадратными скобками.

Число, показывающее, сколько лигандов удерживает комплексообразователь, называется **координационным числом**. Оно принимает, как правило, только четные значения: **2, 4, 6, 8**.

Типичными комплексообразователями являются **d**-элементы периодической таблицы. Катионы этих элементов имеют переходные от 8 к 18 электронные уровни и легко поляризуют анионы и полярные молекулы, образуя комплексные ионы. К ним относятся: Ag^+ , Au^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} и др.

Важнейшими лигандами являются либо нейтральные молекулы, имеющие дипольный характер, H_2O , NH_3 , CO , NO и т.д., либо ионы – Cl^- , Br^- , I^- , CO_3^{2-} , CN^- , NO_2^- , OH^- и т.д. **Комплексообразователь и лиганды** связаны между собой ковалентными связями, образованными по **донорно–акцепторному механизму**.

Ионами внешней сферы являются ионы щелочных и щелочно-земельных металлов, аммония и др. Некоторые комплексные соединения не имеют внешней сферы – у них отрицательный заряд ионов, входящих во внутреннюю сферу, равен положительному заряду комплексообразователя. Например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ и др.

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов **комплексообразователя и лигандов**.

Название комплексных соединений - всегда сначала называют анион (в именительном падеже), а затем катион (в родительном падеже).

Если в соединение входит **комплексный катион**, то сначала называют **лиганды** – **нейтральные молекулы**, входящие в комплекс. При этом NH_3 называют **аммин** (его называют первым), H_2O – **аква** (называют после аммиака). Если **лигандов** несколько, то сперва называют их число на греческом языке: 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса. Затем называют **лиганды** – **ионы**, входящие в комплекс (обычно кислотные остатки), добавляя к ним окончание - **о**. Например, циано (CN^-), хлоро (Cl^-), нитро (NO_2^-), оксо (O^{2-}), гидроксо (OH^-), тициано (CNS^-), тио (S^{2-}) и т. д. Наконец, следует название комплексообразователя (русское название элемента), а в скобках показывают его степень окисления. **Например:**

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

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраамминмеди (II);

$[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ – хлорид пентаамминхлороплатины (IV).

Если в соединение входит **комплексный анион**, то сначала называют **лиганды** - **нейтральные молекулы**, затем **лиганды** – **ионы** с введением в наименование греческих числительных, после чего называют **комплексообразователь**, используя латинское название элемента с добавлением слога – **ат**, а перед названием элемента в скобках указывается степень его окисления. В конце называется **катион внешней сферы** в родительном падеже. **Например:**

$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ – дицианоаргентат (I) калия;

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

$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]$ – диамминтетрароданохромат (III) аммония.

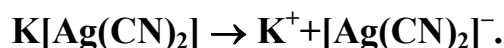
Название **нейтральных комплексов** (внешняя сфера у таких комплексов отсутствует) составляется из названий **лигандов** (в указанной выше последовательности) и обычных русских названий центральных атомов в именительном падеже, степень окисления при этом опускается. **Например:**

$[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ – диамминтетрахлороплатина;

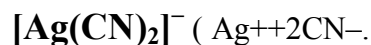
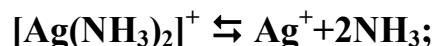
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ – триамминтринитрокобальт.

В водных растворах комплексные соединения диссоциируют полностью и при диссоциации образуют комплексные ионы:





Комплексные ионы в свою очередь подвергаются вторичной диссоциации:



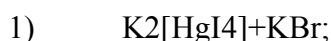
Применяя закон действующих масс к обратимым процессам, получим выражения для констант нестойкости комплексных ионов:

$$K_{\text{нест}} = [Ag^+][NH_3]^2 / [[Ag(NH_3)_2]^+] = 6,8 \cdot 10^{-8} \text{ при } 298 \text{ К};$$

$$K_{\text{нест}} = [Ag^+][CN^-]^2 / [[Ag(CN)_2]^-] = 1,0 \cdot 10^{-21} \text{ при } 298 \text{ К}.$$

Константа нестойкости комплексного иона характеризует прочность внутренней сферы комплексного соединения. Из приведенных примеров видно, что более прочен второй комплексный ион.

Пример 1. Установить, в каком случае произойдет взаимодействие между растворами электролитов:



Решение. Запишем предполагаемое уравнение реакции (1):



Сравним значения $K_{\text{нест}}$ комплексных ионов:

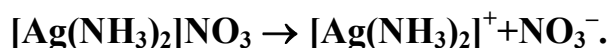
$$K_{\text{нест}}[HgI_4]^{2-} = 1,5 \cdot 10^{-30};$$

$$K_{\text{нест}}[HgBr_4]^{2-} = 1 \cdot 10^{-21}.$$

Следовательно, реакция (1) невозможна в прямом направлении, она возможна только в обратном направлении, поскольку $K_{\text{нест}}[HgI_4]^{2-} < K_{\text{нест}}[HgBr_4]^{2-}$.

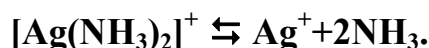
Пример 2. Вычислить концентрацию ионов Ag^+ в 0,1 М растворе $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, содержащем в избытке 1 моль/л NH_3 .

Решение. Соединение $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ диссоциирует полностью ($\alpha = 1$) по следующей схеме:



Следовательно, $[[Ag(NH_3)_2]^+] = [NO_3^-] = 0,1$ моль/л.

Запишем уравнение диссоциации образовавшегося комплексного иона



и выражение для константы нестойкости

$$K_{\text{нест}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2 / [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = 9,3 \cdot 10^{-8} \text{ при } 298 \text{ К.}$$

При добавлении к равновесной системе 1 моль NH_3 равновесие сместится влево, т.е. в сторону недиссоциированных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Концентрация ионов Ag^+ уменьшится, значение же $K_{\text{нест}}$ не изменится. Обозначив новую концентрацию ионов Ag^+ через x , получим

$$9,3 \cdot 10^{-8} = \frac{x(2x + 1)^2}{0,1 - x}.$$

Так как значение x слишком мало по сравнению с **0,1** и **1**, то можно упростить:

$$9,3 \cdot 10^{-8} = \frac{x}{0,1}, \text{ откуда}$$

$$x = 9,3 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-1} = 9,3 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Ответ. $[\text{Ag}^+] = 9,3 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Индивидуальные задания

276. Запишите формулу комплексного соединения, в котором комплексообразователь $\text{Cu}(\text{II})$, лиганды ионы CN^- , координационное число равно 4. Назовите это соединение, запишите уравнение диссоциации и выражение для константы нестойкости комплексного аниона.

277. Напишите формулу комплексной соли нитрата **диамминоаргентума**. Назовите комплексообразователь, лиганды и величину координационного числа. Запишите уравнение диссоциации комплексного катиона и выражение для константы нестойкости.

278. Запишите формулу комплексной соли гексацианоферрата (III) калия (красная кровяная соль), уравнения диссоциации и выражение для константы нестойкости комплексного аниона. Укажите комплексообразователь и лиганды.

279. Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Определите степень окисления и координационные числа комплексообразователей. Составьте полные формулы комплексных соединений и дайте их названия.

280. Из сочетания частиц Co^{3+} , NH_3 , K^+ составьте формулы комплексных соединений, указав комплексообразователь, лиганды, величину координационного числа. Дайте их названия. Запишите уравнения диссоциации комплексных ионов и выражения для констант нестойкости.

281. Запишите формулу гексацианоферрата (II) калия, уравнения диссоциации соли, комплексного аниона и выражение для константы нестойкости. Укажите комплексообразователь, лиганды и величину координационного числа.

282. Запишите уравнение взаимодействия гидроксида цинка с раствором гидроксида натрия с образованием комплексной соли тетрагидроксицинката натрия. Какие свойства проявляет $Zn(OH)_2$ в этой реакции? Укажите комплексообразователь, лиганды, величину координационного числа и запишите выражение для константы нестойкости комплексного аниона.

283. Напишите формулы комплексных соединений:
а) тетрааквафосфатохрома; б) диамминдихлороплатины;
в) диамминтетрацианокобальта. В каждом из комплексов укажите комплексообразователь, его заряд и лиганды.

284. Напишите формулы комплексных соединений, составленных из следующих частиц: Ag^+ , NH_3 , NO_2^- , Cu^{2+} , CN^- , K^+ , Cl^- . Приведите их названия и определите заряды комплексных ионов.

285. Запишите формулы комплексных соединений: а) дихлорид тетрааквоцинка; б) тетрагидроксицинкат натрия. Укажите комплексообразователь, его заряд и координационное число. Запишите уравнения диссоциации и выражения для констант нестойкости.

286. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $K_2[PtCl_6]$, $K[Ag(CN)_2]$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

287. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число сурьмы в соединениях: $Rb[SbBr_6]$, $K[SbCl_6]$, $Na[Sb(SO_4)_2]$. Напишите уравнения диссоциации их в водных растворах.

288. Составьте формулы следующих комплексных соединений серебра: $AgCl \cdot 2NH_3$, $AgCN \cdot KCN$, $AgNO_2 \cdot NaNO_2$. Координационное число серебра равно двум. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

289. Из сочетания частиц Co^{3+} , NH_3 , NO_2^- , K^+ составьте формулы комплексных соединений, одна из которых $[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$.

290. Определите заряд следующих комплексных ионов: $[Cr(H_2O)_4Cl_2]$, $[HgBr_4]$, $[Fe(CN)_6]$, если комплексообразователями являются: Cr^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} . Напишите формулы комплексных соединений с указанными ионами.

291. Определите заряд комплексных ионов: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, если комплексообразователи: Cr^{3+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} . Напишите формулы комплексных соединений с указанными ионами.

292. Из сочетания частиц: Cr^{3+} , H_2O , Cl^- и K^+ составьте формулы комплексных соединений хрома, одна из которых $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Напишите уравнения их диссоциации в водных растворах.

293. Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Определите степень окисления и координационное число комплексообразователя.

294. Составьте формулы следующих комплексных соединений $\text{Pt}(+2)$, координационное число которых равно 4: $\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{KCl}$, $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Напишите уравнения их диссоциации в водных растворах.

295. Составьте формулы следующих комплексных соединений кобальта: $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$. Координационное число $\text{Co}(+3)$ равно 6. Напишите уравнения их диссоциации в водных растворах.

296. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ соответственно равны $6,2 \cdot 10^{-36}$, $1,0 \cdot 10^{-37}$, $1,0 \cdot 10^{-44}$. Какой из указанных ионов является более прочным? Напишите выражения для констант нестойкости ионов и формулы соединений, содержащих эти ионы.

297. Напишите формулу комплексного иона, комплексообразователь в котором - ион Fe^{3+} , а лиганды - ионы F^- , координационное число равно 6. Каков заряд этого иона?

298. Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяется в избытке щелочи, образуя гидроксосоединение с координационным числом, равным 6. Какова формула этого соединения? Напишите уравнение этой реакции.

299. При взаимодействии каких молекул образовалось комплексное соединение $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$? Напишите уравнение этой реакции и уравнение диссоциации соединения в водном растворе.

300. Напишите формулу комплексного иона, в котором комплексообразователем является ион Cu^{2+} , лигандами - молекулы воды, координационное число равно 4. Напишите уравнение диссоциации этого соединения и выражение для константы нестойкости.

Литература

1. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высш. шк., 2000.
2. Фролов В.В. Химия. – М.: Высш. шк., 1986.
3. Глинка Н.П. Общая химия/Под ред. В.А. Рабиновича. – Л.: Химия, 1983.
4. Угай Я.А. Неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1989.
5. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Химия, 1988.
6. Боднарь И.В., Молочко А. П., Соловей Н.П. Лабораторный практикум по курсу «Химия» для студентов первого курса дневной, вечерней и заочной форм обучения. – Мн.: БГУИР, 2001.
7. Боднарь И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. Методическое пособие к решению задач по курсу «Химия». Раздел «Растворы электролитов. Электрохимические процессы и явления» для студентов заочного обучения. – Мн.: БГУИР, 2001.
8. Методические указания и индивидуальные задания для практических занятий по курсу «Физическая химия». Раздел «Растворы электролитов. Электрохимические процессы и явления». – Мн.:БГУИР, 1995.

Приложения

Приложение 1

Относительные электроотрицательности (ОЭО) атомов

Н							
2,1							
Li	Be	B	C	N	O	F	
0,98	1,5	2,0	2,5	3,07	3,5	4,0	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
0,93	1,2	1,6	1,9	2,2	2,6	3,0	
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	
0,91	1,04	1,8	2,0	2,1	2,5	2,8	
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	
0,89	0,99	1,5	1,7	1,8	2,1	2,6	

Приложение 2

Зависимость степени ионности связи от разности относительной электроотрицательности (Δ ОЭО) атомов

Δ ОЭО	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,3
Степень ионности, %	6	18	34	54	64	82	89

**Константы диссоциации некоторых слабых электролитов
в водных растворах при 298 К**

Электролит	K_D
Азотистая кислота HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$
Аммония гидроксид NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Кремниевая кислота H_2SiO_3	1) $2,2 \cdot 10^{-10}$ 2) $1,6 \cdot 10^{-16}$
Муравьиная кислота HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Сернистая кислота H_2SO_3	1) $1,6 \cdot 10^{-2}$ 2) $6,3 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная кислота H_2S	1) $6,0 \cdot 10^{-8}$ 2) $1,0 \cdot 10^{-14}$
Угольная кислота H_2CO_3	1) $4,5 \cdot 10^{-7}$ 2) $4,7 \cdot 10^{-11}$
Уксусная кислота CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Фосфорная кислота H_3PO_4	1) $7,5 \cdot 10^{-3}$ 2) $6,3 \cdot 10^{-8}$ 3) $1,3 \cdot 10^{-12}$
Фтороводородная кислота HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$
Циановодородная кислота HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$
Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1) $5,4 \cdot 10^{-2}$ 2) $5,4 \cdot 10^{-5}$

Коэффициенты активности (f) ионов при различных значениях ионной силы

Ионная сила раствора I	Заряд иона Z			Ионная сила раствора I	Заряд иона Z		
	± 1	± 2	± 3		± 1	± 2	± 3
0,001	0,98	0,78	0,73	0,1	0,81	0,44	0,16
0,002	0,97	0,74	0,56	0,2	0,80	0,41	0,14
0,005	0,95	0,66	0,55	0,3	0,81	0,42	0,14
0,01	0,92	0,60	0,47	0,4	0,82	0,45	0,17
0,02	0,90	0,53	0,37	0,5	0,84	0,50	0,21
0,05	0,84	0,50	0,21				

**Константы нестойкости ($K_{\text{нест}}$) некоторых комплексных ионов
в водных растворах при 298 К**

Схема диссоциации комплексного иона	Константа нестойкости $K_{\text{нест}}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$9,3 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NO}_2^-$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{AgBr}_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{Br}^-$	$7,8 \cdot 10^{-8}$
$[\text{AgI}_4]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 4\text{I}^-$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
$[\text{AlF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$	$1,44 \cdot 10^{-20}$
$[\text{AuCl}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 6\text{Cl}^-$	$5,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 2\text{CN}^-$	$5,0 \cdot 10^{-39}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$7,75 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	$3,0 \cdot 10^{-33}$
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-19}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{NH}_3$	$2,24 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,14 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$5,0 \cdot 10^{-28}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{HgBr}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$2,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$2,48 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$1,12 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1,86 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$3,46 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$	$3,6 \cdot 10^{-14}$

Учебное издание

**Боднарь Иван Васильевич,
Молочко Александра Павловна,
Соловей Нина Петровна**

ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

для студентов факультета заочного, вечернего
и дистанционного обучения всех специальностей БГУИР

В 2-х частях

Часть 1

Редактор Т.А. Лейко
Корректор Е.Н. Батурчик

Подписано в печать 01.06.2004.

Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная.

Печать ризографическая.

Усл. печ. л. 4,77.

Уч.-изд. л. 4,5.

Тираж 800 экз.

Заказ 620.

Издатель и полиграфическое исполнение: Учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
Лицензия на осуществление издательской деятельности №02330/0056964 от 01.04.2004.
Лицензия на осуществление полиграфической деятельности №02330/0133108 от 30.04.2004.
220013, Минск, П. Бровка, 6

Библиотека БГУИР