

**Жмурко Г.П., Кабанова Е.Г., Казакова Е.Ф.,
Кузнецов В.Н., Филиппова С.Е., Штепа В.И., Яценко А.В.**

**ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ**

2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| Тема 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ..... | 5 |
| Основы классификации веществ..... | 5 |
| Количественные соотношения в химии..... | 5 |
| Способы выражения количественного состава растворов..... | 5 |
| Примеры решения задач..... | 6 |
| ЗАДАЧИ..... | 7 |
| Тема 2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ЭНТАЛЬПИЯ, | 9 |
| ЭНТРОПИЯ, ЭНЕРГИЯ ГИББСА. | 9 |
| Основные понятия химической термодинамики..... | 9 |
| Энтальпия процесса (реакции). Стандартная энтальпия образования вещества..... | 9 |
| Закон Гесса. Расчет энтальпии реакции..... | 10 |
| Термодинамическая вероятность. Энтропия вещества. Энтропия реакции..... | 11 |
| Самопроизвольные процессы и энергия Гиббса. Стандартная энергия Гиббса образования вещества. Стандартная энергия Гиббса реакции..... | 11 |
| Энергия Гиббса вещества в состоянии, отличном от стандартного..... | 12 |
| Примеры решения задач..... | 12 |
| ЗАДАЧИ..... | 18 |
| Тема 3. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ..... | 21 |
| Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ..... | 21 |
| Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса..... | 22 |
| Влияние катализатора на скорость реакции..... | 22 |
| Примеры решения задач..... | 23 |
| ЗАДАЧИ..... | 27 |
| Тема 4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ..... | 30 |
| Состояние химического равновесия..... | 30 |
| Константа равновесия..... | 30 |
| Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье..... | 31 |
| Расчет констант равновесия..... | 31 |
| Примеры решения задач..... | 32 |
| ЗАДАЧИ..... | 34 |
| Тема 5. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ..... | 36 |
| Сильные и слабые электролиты..... | 36 |
| Степень диссоциации и константа диссоциации слабого электролита..... | 36 |
| Кислоты и основания. Протолитические реакции..... | 36 |
| Ионное произведение воды. Водородный показатель рН..... | 37 |
| Расчет рН растворов кислот и оснований..... | 37 |

| | |
|--|----|
| Буферные растворы | 37 |
| Гидролиз солей. Константа и степень гидролиза. Расчет рН растворов солей..... | 38 |
| Равновесие осадок – раствор. Произведение растворимости (ПР)..... | 38 |
| Условия выпадения и растворения осадка. Образование коллоидных систем..... | 39 |
| Примеры решения задач..... | 39 |
| ЗАДАЧИ..... | 50 |
| Тема 6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. | 54 |
| Окислительно-восстановительные реакции (ОВР). Составление уравнений ОВР методом электронно-ионного баланса..... | 54 |
| Электродный потенциал. Стандартный электродный потенциал. Уравнение Нернста | 54 |
| Электродные потенциалы полуреакций с участием малорастворимых веществ .. | 55 |
| Использование электродных потенциалов для определения возможности протекания ОВР. Константа равновесия ОВР | 55 |
| Примеры решения задач..... | 55 |
| ЗАДАЧИ..... | 60 |
| Тема 7. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ | 62 |
| Комплексные соединения. Комплексообразователь, лиганды. Координационное число. | 62 |
| Образование комплексных частиц. Константа устойчивости..... | 62 |
| Реакции с участием комплексных соединений..... | 63 |
| Примеры решения задач..... | 63 |
| ЗАДАЧИ..... | 67 |
| Тема 8. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И СВОЙСТВА АТОМОВ. | 69 |
| Атомные орбитали. Электронная конфигурация и энергетическая диаграмма атома..... | 69 |
| Периодическая система и свойства атомов..... | 69 |
| Примеры решения задач..... | 70 |
| ЗАДАЧИ..... | 71 |
| Тема 9. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ. МЕТОД ГИЛЛЕСПИ | 73 |
| Образование химической связи. Перекрывание атомных орбиталей | 73 |
| Метод молекулярных орбиталей. Энергетические диаграммы двухатомных молекул | 73 |
| Геометрия молекул. Метод отталкивания электронных пар (метод Гиллеспи) | 74 |
| Описание химической связи в комплексных соединениях методом МО | 74 |
| Примеры решения задач..... | 74 |

| | |
|---|----|
| ЗАДАЧИ..... | 79 |
| Тема 10. ХИМИЯ <i>s</i> - и <i>p</i> -ЭЛЕМЕНТОВ | 81 |
| Свойства атомов <i>s</i> - и <i>p</i> -элементов..... | 81 |
| Свойства простых веществ и соединений элементов 17 группы..... | 81 |
| Свойства простых веществ и соединений элементов 16 группы..... | 82 |
| Свойства простых веществ и соединений элементов 15 группы..... | 82 |
| Свойства простых веществ и соединений элементов 14 группы..... | 83 |
| Свойства простых веществ и соединений элементов 13 группы..... | 84 |
| Свойства простых веществ и соединений элементов 1 и 2 групп | 84 |
| Фазовые диаграммы простых и сложных веществ..... | 85 |
| ЗАДАЧИ..... | 86 |
| Тема 11. ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ | 89 |
| Свойства атомов элементов | 89 |
| Свойства простых веществ | 89 |
| Свойства соединений переходных металлов | 90 |
| ЗАДАЧИ..... | 91 |

Тема 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Основы классификации веществ

Вопросы и задания

1. В чем отличие между химическим элементом и простым веществом?
2. Какие элементы входят в состав карбоната калия K_2CO_3 ? Из каких простых веществ можно получить карбонат калия K_2CO_3 ?
3. К каким классам веществ относятся соединения: K_2SO_4 , HCN , MgO , $NaHCO_3$, $MgOHCl$, $KAl(SO_4)_2$, P_2O_5 , H_2S , CH_3COONH_4 , SO_2 , Fe_2O_3 , $Al(OH)_3$, K_2CrO_4 , $NaHS$, $Co(OH)_2$, Mn_2O_7 . Назовите все соединения.
4. Какие свойства оксидов и гидроксидов называют кислотно-основными? Напишите реакции, иллюстрирующие кислотно-основные свойства SO_2 , $Al(OH)_3$, H_2SO_4 , Mn_2O_7 , Fe_2O_3 , $NH_3 \cdot H_2O$, HCN .

Количественные соотношения в химии

Вопросы и задания

5. В каких единицах измеряется количество вещества? Дайте определение моля.
6. Сколько молей атомов кислорода и водорода содержится в 1 моле воды?
7. Рассчитайте количество атомов углерода, которое содержится в 15 г карбоната кальция и в 15 л углекислого газа при нормальных условиях.
8. Сформулируйте закон сохранения массы, закон постоянства состава, закон Авогадро. Запишите уравнение Клапейрона-Менделеева.
9. Определите, сколько литров углекислого газа CO_2 при $25^\circ C$ и давлении 1 атм выделится при окислении на воздухе 25,2 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$.
10. Рассчитайте массу осадка $Ba_5(OH)(PO_4)_3$, который получится, если к раствору, содержащему 34,3 г $Ba(OH)_2$, добавить 16,4 г кристаллического Na_3PO_4 .

Способы выражения количественного состава растворов

Вопросы и задания

11. Как определяется массовая доля растворенного вещества?
12. Как определяется молярная концентрация раствора?
13. При температуре $20^\circ C$ и давлении 0,9 атм в 1 л воды растворили 690 л аммиака. Рассчитайте массовую долю аммиака в растворе и молярную концентрацию полученного раствора (плотность раствора $\rho = 0,88$ г/мл).

Примеры решения задач

- 1.** Какое количество вещества и сколько атомов водорода содержится в 9 г воды.

Решение:

Найдем молярную массу воды: $M(\text{H}_2\text{O}) = (1 \cdot 2) + 16 = 18 \text{ г}$.

Количество вещества в 9 г воды

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{9 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,5 \text{ моль}.$$

Число молекул воды в этом количестве вещества

$$N(\text{H}_2\text{O}) = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 0,5 = 3,011 \cdot 10^{23}.$$

В каждой молекуле воды два атома водорода, следовательно, число его атомов

$$N(\text{H}) = 3,011 \cdot 10^{23} \cdot 2 = 6,022 \cdot 10^{23}.$$

- 2.** Прореагировало 0,36 г водорода и 2,56 г кислорода. Сколько граммов воды получилось?

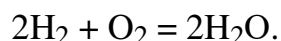
Решение:

Определим исходные количества водорода и кислорода:

$$n(\text{H}_2) = \frac{0,36 \text{ г}}{2 \text{ г/моль}} = 0,18 \text{ моль},$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{2,56 \text{ г}}{32 \text{ г/моль}} = 0,08 \text{ моль}.$$

Водород и кислород реагирует по реакции:



Из уравнения реакции видно, что водорода расходуется в два раза больше, чем кислорода. Тогда для того, чтобы прореагировало 0,18 молей водорода, необходимо 0,09 молей кислорода. Поскольку имеется только 0,08 молей кислорода, он находится в недостатке и количество молей получившейся воды должно быть рассчитано по его количеству. Согласно уравнению реакции из 0,08 молей кислорода получается 0,16 молей воды. Молярная масса воды 18 г, следовательно,

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль} \cdot 0,16 \text{ моль} = 2,88 \text{ г}.$$

- 3.** Взаимодействие оксида марганца(IV) с концентрированной соляной кислотой протекает в соответствии с уравнением



Определите, сколько литров газообразного хлора при давлении 0,9 атм и температуре 22°C выделится при взаимодействии 3,5 г MnO_2 с 20 мл 36% раствора соляной кислоты ($\rho = 1,18 \text{ г/мл}$).

Решение:

Определим, сколько граммов HCl содержится в 20 мл 36% раствора

$$m(\text{HCl}) = 0,36 \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} = 0,36 \cdot 20 \text{мл} \cdot 1,18 \text{г/мл} = 8,5 \text{ г.}$$

Затем рассчитаем, сколько молей MnO_2 и молей HCl введено в реакцию:

$$n(\text{MnO}_2) = \frac{3,5 \text{ г}}{87,94 \text{ г/моль}} = 0,04 \text{ моль};$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{8,5 \text{ г}}{36,5 \text{ г/моль}} = 0,23 \text{ моль}.$$

Из уравнения реакции видно, что для того, чтобы 0,04 моля MnO_2 прореагировало с соляной кислотой полностью, необходимо 0,16 молей HCl . В смеси реагентов присутствует 0,23 моля HCl , следовательно, соляная кислота находится в избытке, а MnO_2 в недостатке и по его количеству нужно вести дальнейшие расчеты.

Поскольку по уравнению реакции из 1 моля MnO_2 получается 1 моль Cl_2 , из 0,04 молей MnO_2 получается 0,04 моля Cl_2 .

Объем, который занимает 0,04 моля газообразного хлора при давлении 0,9 атм и температуре 22°C (295 К), определим по уравнению Клапейрона-Менделеева

$$V(\text{Cl}_2) = \frac{nRT}{p} = \frac{0,04 \text{ моль} \cdot 0,082 \text{ атм} \cdot \text{л/К} \cdot \text{моль} \cdot 295 \text{ К}}{0,9 \text{ атм}} = 1,075 \text{ л}.$$

- 4.** Сколько граммов 18% раствора хлорида калия KCl необходимо взять для приготовления 500 мл 0,05 М раствора KCl ?

Решение:

Молярная масса хлорида калия $M(\text{KCl}) = 74,5 \text{ г/моль}$.

Рассчитаем, сколько граммов KCl содержится в 500 мл (0,5 л) 0,05 М раствора

$$m = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 0,5 \text{ л} \cdot 74,5 \text{ г/моль} = 1,86 \text{ г}.$$

Определим, сколько граммов 18 % раствора содержит 1,86 г хлорида калия. Для этого воспользуемся формулой для расчета массовой доли ω растворенного вещества KCl :

$$\omega = \frac{m_{\text{KCl}}}{m_{\text{раствора}}},$$

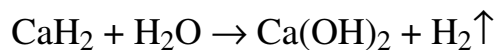
откуда

$$m_{\text{раствора}} = \frac{m_{\text{KCl}}}{\omega} = \frac{1,86}{0,18} = 10,33 \text{ г}.$$

ЗАДАЧИ

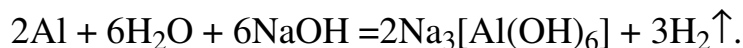
- 1.** Определите количество вещества в 16 г оксида серы(IV). Сколько атомов серы и атомов кислорода содержится в этом количестве SO_2 ?

2. Определите массу углерода, кислорода и водорода в 1 моле глюкозы $C_6H_{12}O_6$.
3. Сколько молей кислорода при $48^\circ C$ и давлении 738 мм рт.ст. занимает объем 23 л?
4. При обезвоживании 1,1 г кристаллогидрата хлорида бария $BaCl_2 \cdot xH_2O$ образуется 0,937 г безводной соли $BaCl_2$. Определите значение x в формуле кристаллогидрата.
5. Рассчитайте, сколько граммов кислорода и молей атомов водорода находятся в навеске гидрокарбоната натрия, содержащей 2,34 г углерода.
6. Какова масса 0,556 молей нитрата аммония? Сколько молей атомов азота содержится в данной массе?
7. Уравняйте реакцию:



и определите, сколько мл водорода при $25^\circ C$ и давлении 97 кПа выделится при взаимодействии с водой 2,1 г CaH_2 .

8. При взаимодействии алюминия с избытком раствора гидроксида натрия протекает реакция



Определите, сколько граммов алюминия прореагировало, если при температуре $20^\circ C$ и давлении 750 мм рт.ст. выделилось 80 мл водорода.

9. Рассчитайте, сколько граммов сульфида сурьмы(III) выпадет в осадок, если через раствор, содержащий 0,5 молей $SbCl_3$, пропустить 6 л сероводорода при давлении 98 кПа и температуре $18^\circ C$.
10. На нейтрализацию 20,78 мл 0,116 М соляной кислоты израсходовано 21,34 мл раствора гидроксида калия. Определите молярную концентрацию этого раствора KOH.
11. Какой объем 70%-го раствора серной кислоты ($\rho = 1,622$ г/мл) надо взять для приготовления 25 мл 2 М раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,121$ г/мл)?

Тема 2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, ЭНЕРГИЯ ГИББСА.

Основные понятия химической термодинамики

Вопросы и задания

1. Дайте определение системы и окружающей среды. Укажите, к какому типу систем можно отнести:
 - а) открытую пробирку, в которой идет реакция цинка с соляной кислотой?
 - б) воздушный шарик, надутый гелием?
 - в) стакан, в котором идет реакция между растворами BaCl_2 и Na_2SO_4 ?
 - г) плотно закрытый термос с горячей водой?
2. Назовите компоненты следующих систем и укажите, гетерогенные они или гомогенные:
 - а) разбавленный раствор соляной кислоты;
 - б) вода со льдом;
 - в) газированная вода;
 - г) апельсиновый сок с мякотью.
3. Назовите свойства, которыми описывают состояние термодинамической системы. Какие из них экстенсивные (зависят от объема системы), а какие интенсивные (не зависят от объема системы)?
4. Какое состояние вещества называют стандартным
 - а) для твердых, жидких и газообразных индивидуальных веществ;
 - б) для растворенных веществ.
5. Как выбирают стандартное состояние элемента?

Энтальпия процесса (реакции). Стандартная энтальпия образования вещества

Вопросы и задания

6. Дайте определение энтальпии процесса. Чему равны энтальпии приведенных реакций (считайте, что все реакции протекают при постоянном давлении):
 - а) $\text{Cl}_2(\text{г.}) + 2\text{KBr}(\text{к.}) = \text{Br}_2(\text{ж.}) + 2\text{KCl}(\text{к.}) + 86,2 \text{ кДж}$;
 - б) $2\text{NaNO}_3(\text{к.}) = 2\text{NaNO}_2(\text{к.}) + \text{O}_2(\text{г.}) - 218,4 \text{ кДж}$;
 - в) $\text{P}_4(\text{белый}) + 5\text{O}_2(\text{г.}) = \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{к.}) + 2984 \text{ кДж}$.
7. При определении тепловых эффектов реакций фиксируют изменение температуры калориметра.

- а) Если в результате реакции температура калориметра повысилась, экзо- или эндотермической является исследуемая реакция? Укажите знак энтальпии данной реакции.
- б) Если в результате реакции температура калориметра понизилась, с выделением или с поглощением теплоты протекает данная реакция? Укажите знак энтальпии данной реакции.

8. Энтальпии каких из нижеприведенных реакций являются энтальпиями образования веществ, находящихся в правых частях уравнений?

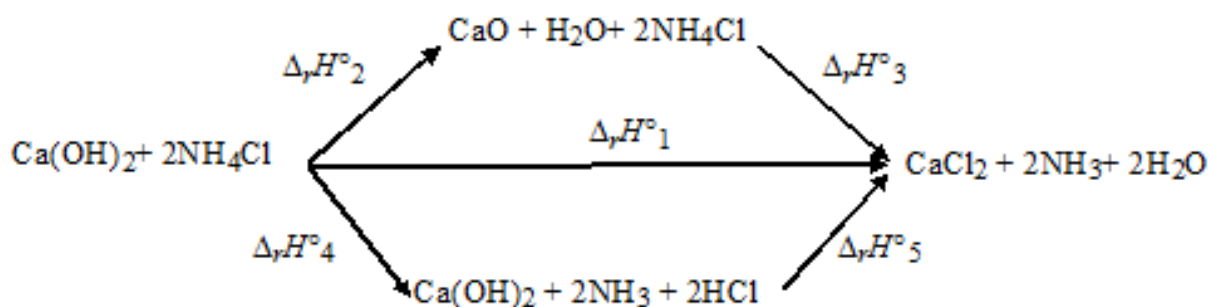
- а) $\text{H}_2\text{O}(\text{г.}) + \text{CaO}(\text{к.}) = \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{к.})$,
- б) $6\text{C}(\text{графит}) + 3\text{O}_2(\text{г.}) + 6\text{H}_2(\text{г.}) = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к.})$,
- в) $4\text{P}(\text{красный}) + 5\text{O}_2(\text{г.}) = \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{к.})$,
- г) $2\text{Na}(\text{к.}) + 2\text{O}_2(\text{г.}) + \text{S}(\text{г.}) = \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{к.})$,
- д) $4\text{Al}(\text{к.}) + 3\text{O}_2(\text{г.}) = 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к.})$?

При каких условиях эти энтальпии можно считать *стандартными* энтальпиями образования?

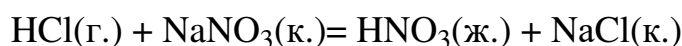
Закон Гесса. Расчет энтальпии реакции

Вопросы и задания

9. Приведенная ниже схема показывает три пути превращения гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и хлорида аммония NH_4Cl в хлорид кальция CaCl_2 и аммиак NH_3 . Сформулируйте закон Гесса и запишите его для данной схемы превращений:



10. Вычислите стандартную энтальпию реакции

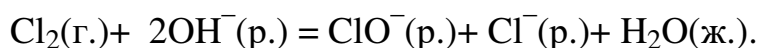


по известным стандартным энтальпиям следующих процессов:

- а) $\text{Na}_2\text{O}(\text{к.}) + 2\text{HCl}(\text{г.}) = 2\text{NaCl}(\text{к.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$, $\Delta_r H^\circ_{(a)} = -509,6$ кДж,
- б) $\text{Na}_2\text{O}(\text{к.}) + 2\text{NO}_2(\text{г.}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г.}) = 2\text{NaNO}_3(\text{к.})$, $\Delta_r H^\circ_{(б)} = -588,4$ кДж,
- в) $4\text{NO}_2(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) = 4\text{HNO}_3(\text{ж.})$, $\Delta_r H^\circ_{(в)} = -258,4$ кДж.

Какое следствие из закона Гесса нужно использовать для расчета?

11. По табличным значениям стандартных энтальпий образования рассчитайте энтальпию реакции:



Термодинамическая вероятность. Энтропия вещества. Энтропия реакции

Вопросы и задания

12. У какого из двух веществ, при условии, что количества этих веществ одинаковые, например, 1 моль, термодинамическая вероятность и энтропия больше:

- а) у жидкой воды или у водяного пара;
- б) у кристаллического NaNO_3 или у кристаллического FeS ;
- в) у газообразного кислорода при давлении 1 атм или у газообразного кислорода при давлении 0,1 атм?

13. Предскажите знак изменения энтропии в следующих процессах:

- а) $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{г.})$;
- б) $\text{NH}_3(\text{г.}) + \text{HCl}(\text{г.}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{к.})$;
- в) $\text{CO}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{р.})$;
- г) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г.}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{г.})$.

14. Напишите реакцию, энтропия которой является стандартной энтропией образования кристаллического сульфата калия. Вычислите стандартную энтропию образования $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{к.})$.

Самопроизвольные процессы и энергия Гиббса. Стандартная энергия Гиббса образования вещества. Стандартная энергия Гиббса реакции

Вопросы и задания

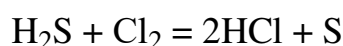
15. Критерием самопроизвольности процесса является энергия Гиббса. Как она связана с энтальпией и энтропией процесса?

16. Дайте определение стандартной энергии Гиббса образования простого и сложного вещества. Чему равна стандартная энергия Гиббса образования

- а) кислорода при 25 и 500°C,
- б) иода при 25 и 300°C,
- в) воды при 25 и 125°C?

17. Является ли реакция образования оксида магния самопроизвольной при стандартных условиях, если известно, что без нагревания магний с кислородом не взаимодействует.

18. Определите стандартную энергию Гиббса реакции:



при 25 и 700°C. Считайте, что при указанных температурах все участники реакции находятся в своих стандартных состояниях.

19. Напишите реакцию разложения карбоната кальция и определите температуру, выше которой она протекает самопроизвольно. Какой фактор, энтальпийный или энтропийный является благоприятным для протекания данной реакции?

Энергия Гиббса вещества в состоянии, отличном от стандартного.

Вопросы и задания

20. Напишите формулу, по которой можно вычислить энергию Гиббса образования вещества в состоянии, отличном от стандартного.

21. Укажите, чему равна активность

- газа, парциальное давление которого равно 0,5 атм;
- сахара в количестве 0,1 моль, растворенного в 1 л воды;
- чистого жидкого вещества при внешнем давлении 1 атм;
- чистого кристаллического вещества;
- растворителя в разбавленном растворе?

22. Чему равна активность аммиака:

- в 0,01 М водном растворе;
- в газовой смеси, содержащей 50 об.% H_2 , 30 об.% N_2 и 20 об.% NH_3 , при давлении 1 атм?

23. Для реакции: $\text{Ba}^{2+}(\text{p.}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{p.}) = \text{BaSO}_4(\text{к.})$ при 25°C определите:

- стандартную энергию Гиббса $\Delta_r G^\circ$. Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса.
- энергию Гиббса $\Delta_r G$ при концентрациях ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} в растворе равных $2,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса.

Примеры решения задач

1. Чему равны стандартные энтальпии образования графита и алмаза при температуре 298 К и давлении 1 атм, если известна стандартная энтальпия $\Delta_r H^\circ$ реакции:



Решение:

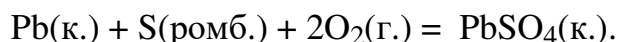
Наиболее устойчивой и распространенной модификацией углерода при температуре 298 К и давлении 1 атм является графит. Соответственно, стандартная энтальпия образования графита принимается равной нулю, $\Delta_f H^\circ(\text{C}(\text{графит})) = 0$.

Тогда, поскольку $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{C(алмаз)}) - \Delta_f H^\circ(\text{C(графит)})$,
 $\Delta_f H^\circ(\text{C(алмаз)}) = \Delta_r H^\circ + \Delta_f H^\circ(\text{C(графит)}) = 1,8 \text{ кДж/моль}$.

- 2.** Напишите уравнение реакции, энтальпия которой является энтальпией образования сульфата свинца при 298 К. Укажите значение стандартной энтальпии образования $\text{PbSO}_4(\text{к.})$.

Решение:

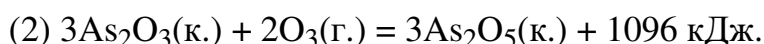
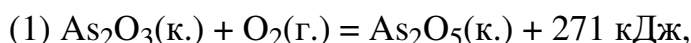
Уравнение реакции образования сульфата свинца из простых веществ при 298 К имеет вид:



Энтальпия этой реакции при давлении кислорода 1 атм (стандартное состояние кислорода) равна табличному значению стандартной энтальпии образования $\text{PbSO}_4(\text{к.})$

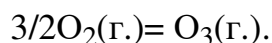
$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{PbSO}_4(\text{к.})) = -920,6 \text{ кДж/моль}.$$

- 3.** Вычислите стандартную энтальпию образования озона, используя тепловые эффекты реакций, измеренные при стандартных состояниях их участников:



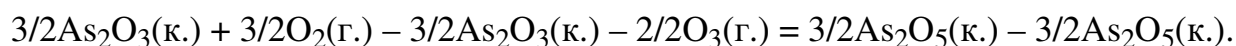
Решение:

Стандартной энтальпией образования озона является энтальпия реакции:

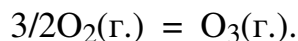


Уравнение этой реакции можно получить путем вычитания из уравнения (1), умноженного на 3/2, уравнения (2), умноженного на 1/2.

Докажем это:



Сократим подобные члены и получим нужное уравнение:



Согласно следствию из закона Гесса, энтальпия реакции образования озона из кислорода рассчитывается путем такого же комбинирования энтальпий реакций (1) и (2), т.е. значение энтальпии реакции (1) умножается на 3/2 и из него вычитается энтальпия реакции (2), умноженная на 1/2:

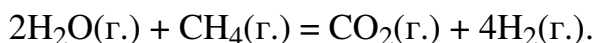
$$\Delta_f H^\circ(\text{O}_3) = 3/2\Delta_r H^\circ_1 - 1/2\Delta_r H^\circ_2.$$

Поскольку энтальпии реакций равны их тепловым эффектам с обратным знаком

$$\Delta_r H^\circ_1 = -271 \text{ кДж}, \quad \Delta_r H^\circ_2 = -1096 \text{ кДж}.$$

Тогда, $\Delta_f H^\circ(\text{O}_3) = 3/2 \cdot (-271) - 1/2 \cdot (-1096) = 141,5 \text{ кДж}$.

- 4.** Рассчитайте по табличным значениям $\Delta_f H^\circ$ стандартную энтальпию реакции



Решение:

Согласно следствию из закона Гесса энтальпию реакции можно рассчитать как разность сумм энтальпий образования продуктов реакции и сумм энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ_{\text{прод.}} - \sum \Delta_f H^\circ_{\text{исх.}} = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{г.})) + 4 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{H}_2(\text{г.})) - [2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г.})) + \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{г.}))].$$

Стандартная энтальпия образования $\text{H}_2(\text{г.})$ по определению равна нулю, табличные значения $\Delta_f H^\circ$ остальных веществ следующие:

| | $\text{CO}_2(\text{г.})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$ | $\text{CH}_4(\text{г.})$ |
|-------------------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль | -393,5 | -241,8 | -74,8 |

Тогда

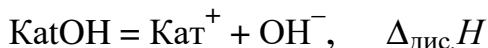
$$\Delta_r H^\circ = -393,5 - [2 \cdot (-241,8) + (-74,8)] = 164,9 \text{ кДж} > 0 \text{ (реакция эндотермическая)}$$

- 5.** При смешивании в калориметре 0,4 л 0,2 М раствора слабого основания КатОН и 12 мл 7 М раствора НСІ выделилось 4,4 кДж теплоты. Вычислите энтальпию диссоциации слабого основания.

Решение:

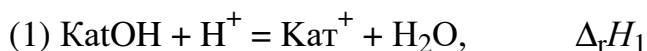
Обозначим энтальпию диссоциации слабого основания КатОН как $\Delta_{\text{дис.}}H$.

Уравнение реакции



может быть представлено как разность уравнений двух процессов:

нейтрализации слабого основания сильной кислотой



и взаимодействия ионов H^+ и OH^- :



Тогда согласно закону Гесса энтальпия реакции диссоциации $\Delta_{\text{дис.}}H^\circ$ рассчитывается по уравнению

$$\Delta_{\text{дис.}}H = \Delta H_1 - \Delta H_2.$$

Определим ΔH_1 . Поскольку реакция (1) протекала в калориметре при смешении растворов кислоты и основания, необходимо рассчитать, сколько молей основания и сколько молей кислоты было при этом взято:

$$n_{\text{осн.}} = 0,2 \text{ моль/л} \cdot 0,4 \text{ л} = 0,08 \text{ моль},$$

$$n_{\text{кисл.}} = 7 \text{ моль/л} \cdot 0,012 \text{ л} = 0,084 \text{ моль}.$$

Кислота была в избытке, поэтому расчет теплового эффекта реакции необходимо проводить по количеству молей $n_{\text{осн.}}$.

Составим пропорцию:

при нейтрализации 0,08 молей основания — выделяется 4,4 кДж теплоты

при нейтрализации 1 моля основания — выделяется Q_1 теплоты,

откуда

$$Q_1 = 4,4/0,08 = 55,0 \text{ кДж}, \quad \Delta H^\circ_1 = -55,0 \text{ кДж}.$$

Энтальпию второго процесса $\Delta_f H_2$ рассчитываем по табличным данным $\Delta_f H^\circ$:

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})) - \Delta_f H^\circ(\text{H}^+(\text{р.})) - \Delta_f H^\circ(\text{OH}^-(\text{р.})) = -285,8 - 0 + 230 = \\ &= -55,8 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

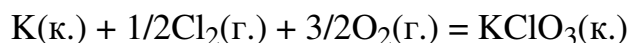
Тогда энтальпия диссоциации слабого основания КатОН равна

$$\Delta_{\text{дис.}} H = -55 + 55,8 = 0,8 \text{ кДж/моль}.$$

6. Рассчитайте стандартную энтропию образования хлората калия KClO_3 .

Решение:

Запишем реакцию образования хлората калия из простых веществ в стандартных состояниях:

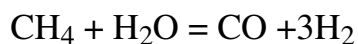


Рассчитаем стандартную энтропию этой реакции по табличным значениям стандартных энтропий веществ:

| | K(к.) | Cl ₂ (г.) | O ₂ (г.) | KClO ₃ (к.) |
|---|-------|----------------------|---------------------|------------------------|
| $S^\circ, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ | 64,7 | 239,2 | 205 | 143 |

$$\begin{aligned} \Delta_f S^\circ(\text{KClO}_3(\text{к.})) &= S^\circ(\text{KClO}_3(\text{к.})) - [S^\circ(\text{K}(\text{к.})) + 1/2S^\circ(\text{Cl}_2(\text{г.})) + 3/2S^\circ(\text{O}_2(\text{г.}))] = \\ &= 143 - (64,7 + 1/2 \cdot 239,2 + 3/2 \cdot 205) = -348,7 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

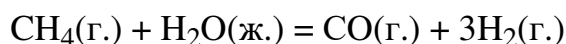
7. Пользуясь табличными термодинамическими данными, определите, является ли при стандартных состояниях всех участников самопроизвольной реакция



при 25°C? При 750°C?

Решение:

Запишем реакцию с указанием агрегатных состояний участников реакции при 25°C (298 К)



При 25°C (298 К) стандартную энергию Гиббса реакции можно рассчитать по табличным значениям стандартных энергий Гиббса образования веществ.

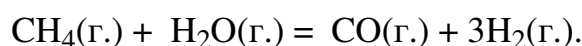
| | CH ₄ (г.) | H ₂ O(ж.) | CO(г.) | H ₂ (г.) |
|--|----------------------|----------------------|--------|---------------------|
| $\Delta_f G^\circ_{298}, \text{ кДж/моль}$ | -50,8 | -237,2 | -137,1 | 0 |

Тогда

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_f G^\circ(\text{CO}(\text{г.})) + 3\Delta_f G^\circ(\text{H}_2(\text{г.})) - \Delta_f G^\circ(\text{CH}_4(\text{г.})) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})) = \\ = 150,9 \text{ кДж.}$$

Энергия Гиббса больше нуля, поэтому при 25°C реакция не является самопроизвольной.

При 750°C (1023K) агрегатное состояние воды – газ, поэтому уравнение реакции выглядит так:



Для расчета энергии Гиббса этой реакции при 1023 К воспользуемся формулой

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - 1023 \cdot \Delta_r S^\circ.$$

Поскольку энтальпии и энтропии реакций мало зависят от температуры, для расчета $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ воспользуемся табличными значениями $\Delta_f H^\circ_{298}$ и S°_{298} (обратите внимание, что вода при данной температуре существует в виде газа)

| | CH ₄ (г.) | H ₂ O(г.) | CO(г.) | H ₂ (г.) |
|-------------------------------------|----------------------|----------------------|--------|---------------------|
| $\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль | -74,8 | -241,8 | -110,5 | 0 |
| S°_{298} , Дж/К·моль | 186,3 | 188,7 | 197,5 | 130,5 |

Получим

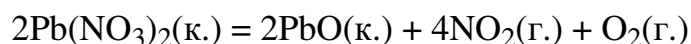
$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ(\text{CO}(\text{г.})) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2(\text{г.})) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{г.})) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г.})) = \\ = -110,5 + 74,8 + 241,8 = 206,1 \text{ кДж,}$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = S^\circ(\text{CO}(\text{г.})) + 3S^\circ(\text{H}_2(\text{г.})) - S^\circ(\text{CH}_4(\text{г.})) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г.})) = \\ = 197,5 + 3 \cdot 130,5 - 186,3 - 188,7 = 214 \text{ Дж/К,}$$

$$\Delta_r G^\circ_{1023} = 206100 - 1023 \cdot 214 = -12822 \text{ Дж} = -12,822 \text{ кДж.}$$

Энергия Гиббса меньше нуля, поэтому при 750°C реакция является самопроизвольной.

- 8.** Определите температуру, выше которой, при стандартных состояниях участников, реакция разложения нитрата свинца



протекает самопроизвольно.

Решение:

Реакция протекает самопроизвольно, если $\Delta_r G^\circ < 0$, или $\Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ < 0$.

Для расчета $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ используем табличные данные:

| | Pb(NO ₃) ₂ (к.) | PbO(к.) | NO ₂ (г.) | O ₂ (г.) |
|-------------------------------------|--|---------|----------------------|---------------------|
| $\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль | -451,8 | -219,3 | 33,4 | 0 |
| S°_{298} , Дж/К·моль | 217,9 | 66,1 | 240,2 | 205,0 |

Тогда

$$\Delta_r H^\circ = 2 \cdot (-219,3) + 4 \cdot 33,4 + 0 - 2 \cdot (451,8) = 597 \text{ кДж},$$

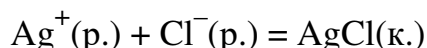
$$\Delta_r S^\circ = 2 \cdot 66,1 + 4 \cdot 240,2 + 205,0 - 2 \cdot 217,9 = 862,2 \text{ Дж/К}.$$

Подставим эти значения в неравенство $\Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ < 0$:

$$597000 - T \cdot 862,2 < 0 \Rightarrow T > 597000/862,2 = 692,4 \text{ К (419,4}^\circ\text{C)}.$$

При стандартных состояниях участников реакция разложения нитрата свинца будет самопроизвольной выше 419,4°C (в действительности карбонат свинца разлагается выше 250°C).

9. Для реакции



при 25°C определите:

а) стандартную энергию Гиббса $\Delta_r G^\circ$;

б) энергию Гиббса $\Delta_r G$ при концентрациях ионов Ag^+ и Cl^- в растворе, равных $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса.

Решение:

а) Рассчитаем стандартную энергию Гиббса реакции, используя табличные значения энергий Гиббса образования участников реакции:

| | AgCl(к.) | Ag ⁺ (п.) | Cl ⁻ (п.) |
|-------------------------------------|----------|----------------------|----------------------|
| $\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль | -109,8 | 77,1 | -131,3 |

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{AgCl}(\text{к.})) - \Delta_f G^\circ(\text{Ag}^+(\text{п.})) - \Delta_f G^\circ(\text{Cl}^-(\text{п.})) = -109,8 - (77,1 - 131,3) = -55,6 \text{ кДж}.$$

Стандартная энергия Гиббса отрицательная, следовательно, при стандартных состояниях всех участников, т.е. при концентрациях ионов Ag^+ и Cl^- в растворе 1 моль/л, реакция является самопроизвольной.

б) Сначала определим энергии Гиббса образования ионов Ag^+ и Cl^- при концентрациях $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Поскольку в разбавленных растворах активность иона можно принять равной его концентрации

$$\Delta_f G(\text{Ag}^+(\text{п.})) = \Delta_f G^\circ(\text{Ag}^+(\text{п.})) + RT \ln a(\text{Ag}^+(\text{п.})) = 77100 + 8,314 \cdot 298 \cdot \ln(10^{-5}) = 48576 \text{ Дж} = 48,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G(\text{Cl}^-(\text{п.})) = \Delta_f G^\circ(\text{Cl}^-(\text{п.})) + RT \ln a(\text{Cl}^-(\text{п.})) = -131300 + 8,314 \cdot 298 \cdot \ln(10^{-5}) = -159824 \text{ Дж} = -159,8 \text{ кДж/моль}.$$

Рассчитаем энергию Гиббса реакции при заданных концентрациях ионов:

$$\Delta_r G = \Delta_f G^\circ(\text{AgCl}(\text{к.})) - \Delta_f G(\text{Ag}^+(\text{п.})) - \Delta_f G(\text{Cl}^-(\text{п.})) = -109,8 - (48,6 - 159,8) = 1,4 \text{ кДж} > 0.$$

Энергия Гиббса положительная, поэтому при концентрациях ионов Ag^+ и Cl^- в растворе, равных $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, реакция $\text{Ag}^+(\text{p.}) + \text{Cl}^-(\text{p.}) = \text{AgCl}(\text{к.})$ самопроизвольно протекать не может.

ЗАДАЧИ

1. Стандартная энтальпия реакции $\text{I}_2(\text{к.}) = \text{I}_2(\text{г.})$ равна 62,4 кДж/моль. Укажите стандартные энтальпии образования кристаллического и газообразного иода при температуре 298 К и давлении 1 атм.
2. Напишите уравнения реакций, энтальпии которых при 298 К являются стандартными энтальпиями образования перечисленных веществ, и укажите значения этих энтальпий
 - а) для нитрата калия,
 - б) для фосфата кальция,
 - в) для этанола.

3. Определите количество теплоты, необходимое для разложения 45 г карбоната кальция, если энтальпия реакции:

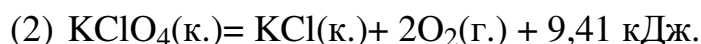
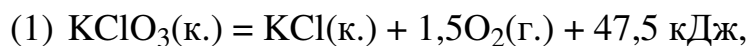


равна +178,2 кДж.

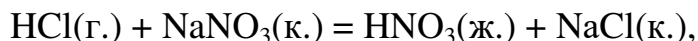
4. Энтальпия сгорания 1 моля ацетилена C_2H_2 с образованием углекислого газа и газообразной воды равна $-1254,8$ кДж/моль. Рассчитайте, какое количество теплоты выделилось, если при сгорании ацетилена образовалось 3,36 л CO_2 (н.у.).
5. По табличным термодинамическим данным рассчитайте энтальпию реакции восстановления железа оксидом углерода(II) из оксида железа(III) Fe_2O_3 .
6. Вычислите стандартную энтальпию реакции



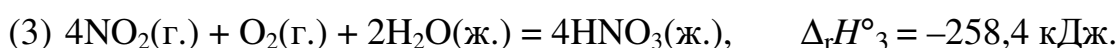
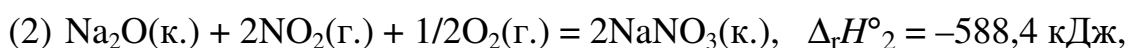
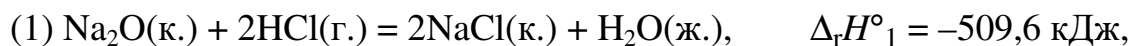
используя тепловые эффекты следующих реакций, измеренные при стандартных состояниях участников при 298 К:



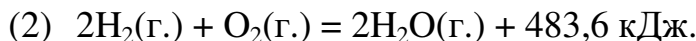
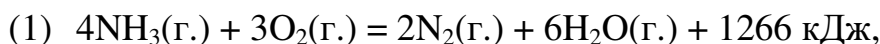
7. Вычислите стандартную энтальпию реакции:



используя энтальпии следующих реакций:



8. Известны тепловые эффекты следующих реакций, измеренные при стандартных состояниях их участников:

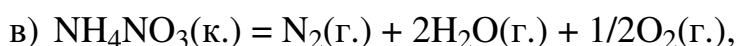
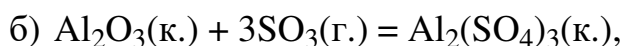
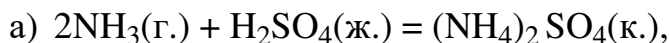


Рассчитайте из этих данных стандартную энтальпию образования аммиака.

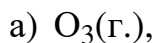
9. При смешивании в калориметре 0,25 л 0,15 М раствора одноосновной слабой кислоты и 7 мл 6 М раствора КОН выделилось 2,09 кДж теплоты. Вычислите энтальпию диссоциации одноосновной слабой кислоты, если известно, что энтальпия нейтрализации сильной кислоты сильным основанием равна $-55,8 \text{ кДж/моль}$.

10. При взаимодействии 150 мл 0,2 М раствора плавиковой кислоты HF с 25 мл 1 М раствора гидроксида натрия NaOH выделилось 1718 Дж теплоты. Рассчитайте энтальпию реакции нейтрализации HF.

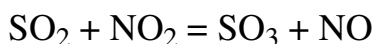
11. Предскажите знак и затем вычислите изменение энтропии в реакциях:



12. Рассчитайте для следующих веществ энтропию образования при 298 К:



13. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса реакции



а) при 25°C и стандартных состояниях всех участников;

б) при 50°C и стандартных состояниях всех участников.

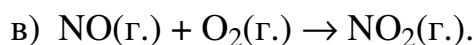
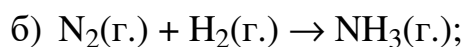
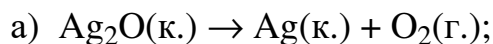
14. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса процесса окисления аммиака до оксида азота(II) и воды

а) при 25°C и стандартных состояниях всех участников.

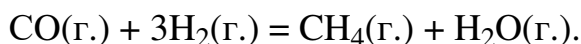
б) при 450°C и стандартных состояниях всех участников?

15. Пользуясь табличными термодинамическими данными, определите, является ли при 25°C и стандартных состояниях участников процесс разложения пероксида водорода на воду и кислород самопроизвольным.

16. Считая, что все участники реакции находятся в стандартных состояниях, определите температуру, выше или ниже которой, возможно самопроизвольное протекание процессов:



17. Может ли при стандартных состояниях всех участников и температуре 700°C самопроизвольно протекать реакция



Может ли измениться направление протекания этой реакции при изменении температуры? Если да, определите эту температуру.

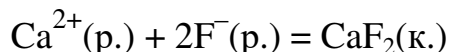
18. Может ли самопроизвольно происходить восстановление вольфрама водородом из оксида вольфрама(VI) при 300°C и стандартных состояниях участников? Если нет, рассчитайте, при какой температуре этот процесс станет самопроизвольным?

19. Может ли гидроксид магния самопроизвольно разлагаться на оксид и воду

а) при температуре 200°C и стандартных состояниях всех участников реакции?

б) при температуре 200°C и парциальном давлении паров воды $0,07$ атм?

20. Для реакции:



при температуре 298 К определите

а) стандартную энергию Гиббса $\Delta_r G^\circ$. Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса.

б) энергию Гиббса $\Delta_r G$ при концентрациях ионов Ca^{2+} и F^{-} равных $2,0 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-6}$ соответственно. Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса.

Тема 3. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ.

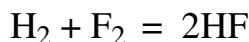
Вопросы и задания

- Нарисуйте график изменения концентраций реагентов А и В от времени для гипотетической реакции: $A + 2B = C$. С помощью этого графика покажите, как определяется скорость реакции.
- Дайте определение скорости гомогенной и гетерогенной реакций. Какова размерность скорости гомогенной реакции? Гетерогенной реакции?
- Одинаково или различно время растворения 10 г цинка в избытке соляной кислоты,
 - если цинк взят в виде кусочка?
 - если цинк взят в виде порошка?
- Одинакова или различна скорость реакции цинка с избытком соляной кислоты
 - если цинк взят в виде кусочка?
 - если цинк взят в виде порошка?
- Скорость образования CO_2 по реакции:

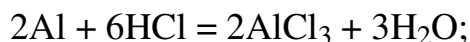
$$2KMnO_4 + 5K_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 = 10CO_2 + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4$$
 при определенных условиях (концентрациях реагентов, температуре) равна 0,0010 моль/л·с. Чему при этом равна скорость расходования $KMnO_4$? Скорость образования K_2SO_4 ?
- Определите порядок реакции по веществам А и В и запишите кинетическое уравнение для реакции

$$2A + B = 3C + D,$$
 если известно, что при увеличении концентрации вещества А в 2 раза и неизменной концентрации вещества В скорость реакции возрастает в 4 раза. А при увеличении концентрации вещества В в 3 раза и неизменной концентрации вещества А скорость реакции не изменяется. Почему важно условие о неизменности концентрации одного из веществ?
- Вычислите константу скорости реакции из задания 6, если при концентрациях веществ А и В равных 0,1 моль/л скорость реакции равна 0,001 моль/л·мин. Укажите размерность константы скорости.
- Какая реакция называется элементарной? Сложной?
- Можно ли без экспериментальных исследований сказать, является ли реакция элементарной или сложной, если известно

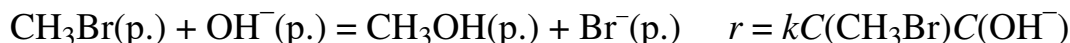
а) уравнение реакции, например,



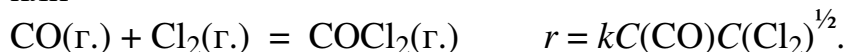
или



б) кинетическое уравнение, например,



или



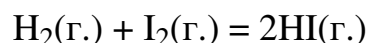
Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса

Вопросы и задания

10. Запишите уравнение Аррениуса. Используя кривые распределения молекул по энергиям (кривые Больцмана) при двух температурах, объясните, почему скорость реакции увеличивается с повышением температуры.

11. Запишите уравнение Аррениуса в логарифмическом виде и покажите, что зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры является линейной.

12. Энергия активации реакции



равна 165,5 кДж/моль. Вычислите

а) долю активных молекул при 250 и 500°C.

б) во сколько раз изменится скорость реакции при повышении температуры с 250 до 500°C?

13. Нарисуйте энергетический профиль

а) экзотермической реакции;

б) эндотермической реакции.

Обозначьте на рисунках энергии активации и энтальпии реакций.

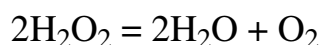
14. Рассчитайте, во сколько раз изменятся скорости реакций с энергиями активации 50 и 100 кДж/моль при повышении температуры с 20 до 40°C. Для какой реакции скорость сильнее зависит от температуры — с меньшей или с большей энергией активации?

Влияние катализатора на скорость реакции

Вопросы и задания

15. Используя энергетический профиль реакции, объясните, почему в присутствии катализатора скорость реакции увеличивается.

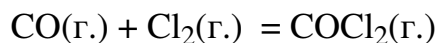
16. Реакция:



катализируется дихроматом калия, при этом энергия активации снижается с 71 кДж/моль до 55 кДж/моль. Вычислите, во сколько раз в присутствии катализатора возрастает скорость реакции, если предэкспоненциальный множитель реакции считать неизменным.

Примеры решения задач

1. При изучении реакции



было обнаружено, что увеличение концентрации хлора в 1,6 раза при постоянной концентрации СО приводит к возрастанию скорости реакции в 2,02 раза.

а) Определите порядок реакции по хлору.

б) Вычислите во сколько раз изменится скорость реакции, если концентрация Cl_2 уменьшится в 1,4 раза?

Решение

а) Запишем кинетическое уравнение реакции:

$$r = k \cdot C_{\text{CO}}^{\alpha} \cdot C_{\text{Cl}_2}^{\beta}.$$

Для того чтобы определить порядок реакции по хлору, найдем отношение скоростей реакций (r_2 и r_1) при двух разных концентрациях Cl_2 : $C_2(\text{Cl}_2)$ и $C_1(\text{Cl}_2)$ ($C_2(\text{Cl}_2) > C_1(\text{Cl}_2)$). При этом в числителе и знаменателе сократятся одинаковые значения константы скорости k и концентраций СО ($C_2(\text{CO}) = C_1(\text{CO})$), получим:

$$\frac{r_2}{r_1} = \left(\frac{C_2(\text{Cl}_2)}{C_1(\text{Cl}_2)} \right)^{\beta}.$$

Прологарифмируем уравнение:

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \beta \ln \left(\frac{C_2(\text{Cl}_2)}{C_1(\text{Cl}_2)} \right)$$

и выразим из него величину β :

$$\beta = \ln[(r_2/r_1)] / \ln[(C_2(\text{Cl}_2)/C_1(\text{Cl}_2))].$$

Так как при увеличении концентрации хлора в 1,6 раза скорость реакции увеличивается в 2,02 раза, то

$$\beta = \ln(2,02) / \ln(1,6) = 1,5.$$

б) Учитывая, что порядок реакции по хлору равен 1,5, рассчитаем, во сколько раз изменится скорость реакции при уменьшении концентрации хлора в 1,4 раза (обозначим эту скорость r_3):

$$(r_1/r_3) = (1/(1/1,4))^{1,5} = 1,66.$$

Скорость реакции уменьшится в 1,66 раза.

2. Для некоторой реакции получены следующие значения скорости в зависимости от концентрации одного из реагентов реакции:

| | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| C , ммоль/л | 47,62 | 45,45 | 43,48 | 41,67 |
| r , ммоль/л·мин | 0,114 | 0,103 | 0,095 | 0,087 |

Графическим методом определите порядок реакции по этому реагенту.

Решение:

Запишем кинетическое уравнение реакции, связывающее ее скорость r с концентрацией C реагента,

$$r = kC^\alpha.$$

Логарифмируя его, получим:

$$\ln r = \ln k + \alpha \cdot \ln C.$$

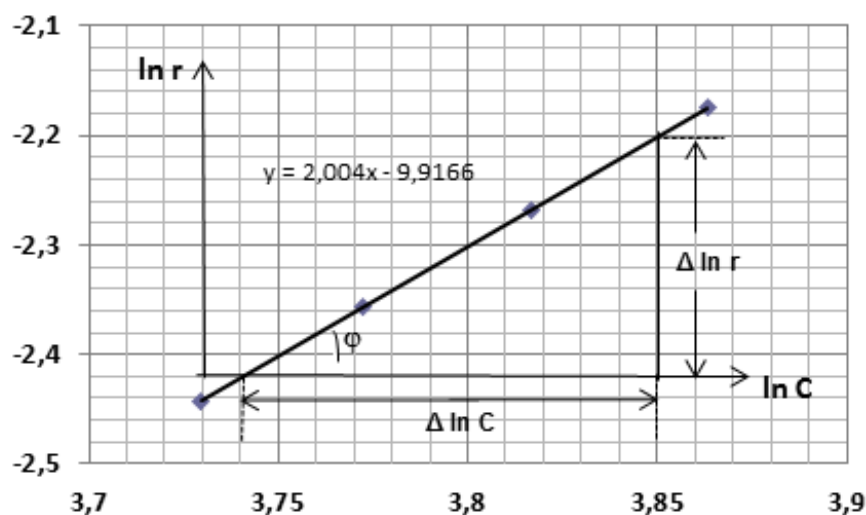
Поскольку k и соответственно $\ln k$ не зависят от концентраций реагирующих веществ, полученное уравнение является уравнением прямой,

$$y = \alpha x + B,$$

где $y = \ln r$, $B = \ln k$, а α – угловой коэффициент этой прямой, равный порядку реакции по реагенту.

Построим график по следующим точкам:

| | | | | |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| $\ln C$, | 3,863 | 3,817 | 3,772 | 3,730 |
| $\ln r$ | -2,175 | -2,268 | -2,357 | -2,442 |

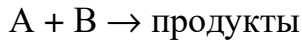


Рассчитаем угловой коэффициент наклона полученной прямой

$$\frac{\Delta \ln r}{\Delta \ln C} = \frac{(-2,2 - (-2,42))}{3,85 - 3,74} = \frac{0,22}{0,11} = 2.$$

Порядок реакции по одному из реагентов равен 2.

3. По приведенным данным зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ для гипотетической реакции:



определите порядки реакции по реагентам А и В, общий порядок реакции, константу скорости и вид кинетического уравнения.

| № опыта | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------|------|------|------|------|------|
| c_A , моль/л | 0,10 | 0,20 | 0,30 | 0,30 | 0,30 |
| c_B , моль/л | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,20 | 0,30 |
| r , моль·л·с | 0,20 | 0,40 | 0,60 | 2,40 | 5,40 |

Решение:

Для определения порядка реакции по реагенту А сравним результаты 1 и 2 опытов. В этих опытах концентрация В одинаковая, поэтому изменение скорости реакции происходит только из-за изменения концентрации реагента А. Возрастание концентрации реагента А в два раза приводит к увеличению скорости реакции также в два раза, следовательно, порядок реакции по реагенту А равен 1.

Для определения порядка реакции по реагенту В сравним результаты 4 и 5 опытов. Концентрация реагента А в этих опытах одинаковая, то есть скорость реакции изменяется только из-за изменения концентрации реагента В. Возрастание концентрации реагента В в 1,5 раза приводит к увеличению скорости реакции в

$$\frac{r_5}{r_4} = \frac{5,40}{2,40} = 2,25 \text{ раза.}$$

Обозначим порядок реакции по В через β , тогда

$$\frac{r_5}{r_4} = \frac{k \cdot 0,3 \cdot 0,3^\beta}{k \cdot 0,3 \cdot 0,2^\beta} = \left(\frac{0,3}{0,2}\right)^\beta = 1,5^\beta = 2,25.$$

Прологарифмируем полученное выражение:

$$\beta \ln 1,5 = \ln 2,25$$

и получим из него величину β :

$$\beta = \ln(2,25)/\ln(1,5) = 2.$$

Порядок реакции по реагенту В равен 2.

Кинетическое уравнение реакции имеет вид $r = k \cdot c_A \cdot c_B^2$.

Суммарный порядок реакции $n = 1 + 2 = 3$.

Для определения константы скорости реакции подставим в кинетическое уравнение значения концентраций реагентов и значение скорости из любого опыта, например, первого.

Получим:

$$k = \frac{0,20 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}}{0,10 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 0,10^2 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}\right)^2} = 200 \frac{\text{Л}^2}{\text{МОЛЬ}^2 \cdot \text{С}}.$$

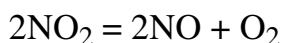
4. Чему равна доля молекул, имеющих энергию 123 кДж/моль и более, в газовой смеси, температура которой 300°C?

Решение:

Согласно распределению Больцмана, при тепловом равновесии доля молекул с энергией, равной или превышающей определенную энергию E_a равна $e^{-E_a/RT}$ (см. рис. 3.4 на с. 54 учебника). В данном случае доля активных молекул равна $e^{-(123000/8,314 \cdot (300+273))} = 6,12 \cdot 10^{-12}$.

Иначе говоря, энергией, равной или большей 123 кДж/моль, в газовой смеси при 300°C обладает примерно $6 \cdot 10^{-10}$ % от общего числа молекул газа.

5. Для протекающей в газовой фазе реакции



получены следующие кинетические данные:

| | | | | | |
|------------------|-----|------|------|------|------|
| k , л/(моль·с) | 7,8 | 10,0 | 14,0 | 18,0 | 24,0 |
| t , °C | 400 | 410 | 420 | 430 | 440 |

Определите энергию активации реакции

- алгебраическим методом, используя данные второго и пятого опыта;
- графическим методом с использованием всех данных.

Рассчитайте предэкспоненциальный множитель A реакции.

Решение:

- а) Для алгебраического определения энергии активации используем формулу

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1},$$

в которую подставим значения температур в Кельвинах и константы скорости второго и пятого опытов:

$$E_a = \frac{8,314 \cdot 683 \cdot 713}{713 - 683} \ln \frac{24}{10} = 118200 \text{ Дж/моль} = 118,2 \text{ кДж/моль}.$$

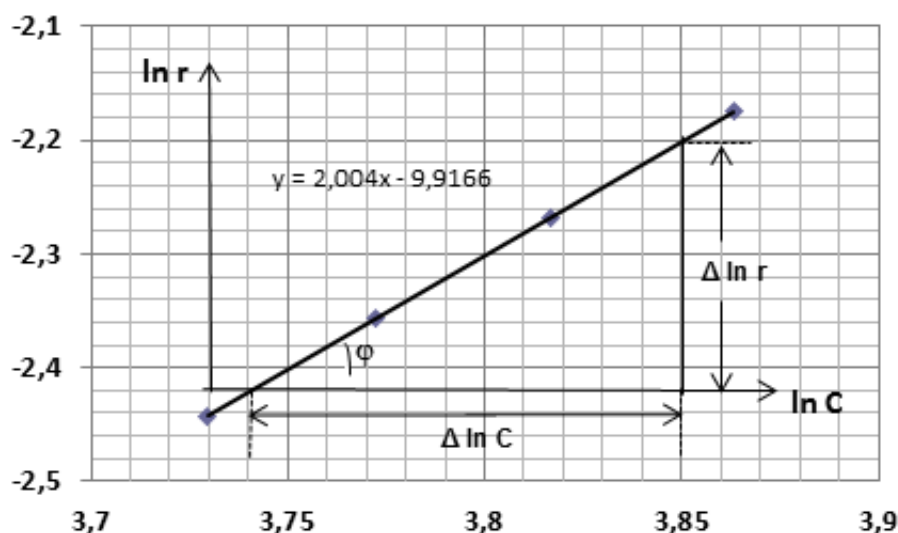
- б) Для определения энергии активации графическим методом используем логарифмическую форму уравнения Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}.$$

В координатах $\ln k - 1/T$ это уравнение является уравнением прямой, угловой коэффициент которой равен $-E_a/R$.

Построим прямую по следующим точкам:

| | | | | | |
|---------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\ln k$ | 2,05 | 2,30 | 2,64 | 2,89 | 3,18 |
| $1/T$ | $1,486 \cdot 10^{-3}$ | $1,464 \cdot 10^{-3}$ | $1,443 \cdot 10^{-3}$ | $1,422 \cdot 10^{-3}$ | $1,403 \cdot 10^{-3}$ |



Рассчитаем угловой коэффициент как отношение катета $\Delta \ln k$ к катету $\Delta 1/T$ в выбранном треугольнике:

$$\frac{\Delta \ln k}{\Delta 1/T} = \frac{(2,8-2,2)}{(1,43-1,474) \cdot 10^{-3}} = -13,64 \cdot 10^3.$$

Поскольку полученное значение равно $-E_a/R$,

$$E_a = -(-13,64 \cdot 10^3 \cdot 8,314) = 113402 \text{ Дж/моль} = 113,4 \text{ кДж/моль}.$$

Предэкспоненциальный множитель реакции рассчитаем по одной из точек графика, например, точки с координатами: $\ln k = 2,8$, $1/T = 1,43 \cdot 10^{-3}$

$$\ln A = \ln k + (E_a/R) \cdot (1/T) = 2,8 + (13,64 \cdot 10^3 \cdot 1,43 \cdot 10^{-3}) = 22,31; \quad A = 5 \cdot 10^9$$

- 6.** Энергия активации разложения иодоводорода HI равна 165 кДж/моль. В присутствии некоторого катализатора она снижается до 120 кДж/моль. Во сколько раз при этом увеличивается скорость реакции при 200°C, если предэкспоненциальный множитель останется неизменным?

Решение:

Обозначим энергию активации реакции без катализатора через E_a^{ucx} , а энергию активации реакции в присутствии катализатора через $E_a^{кат}$.

Тогда в присутствии катализатора скорость реакции возрастает в

$$\frac{e^{-\frac{E_a^{кат}}{RT}}}{e^{-\frac{E_a^{ucx}}{RT}}} = e^{-\frac{(E_a^{кат} - E_a^{ucx})}{RT}} = e^{-\frac{(120000 - 165000)}{8,31 \cdot 473}} = 9,4 \cdot 10^4 \text{ раза}.$$

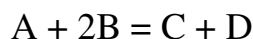
ЗАДАЧИ

1. При изучении кинетики реакции



было обнаружено, что увеличение концентрации вещества А в 1,4 раза при постоянной концентрации вещества В приводит к возрастанию скорости реакции в 2 раза. Определите порядок реакции по веществу А. Во сколько раз изменится скорость реакции при уменьшении концентрации вещества А в 2 раза?

2. Скорость реакции



при повышении концентрации вещества А в 2 раза и неизменной концентрации вещества В увеличивается в 1,5 раза, а при повышении концентрации вещества В в два раза при неизменной концентрации вещества А, увеличивается в 2 раза. Определите порядок реакции по каждому из реагентов и общий порядок реакции.

3. При кинетическом исследовании протекающей в растворе реакции

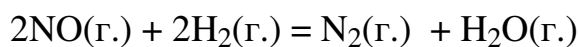


были получены следующие данные:

| Концентрации реагентов, моль/л | | r , моль/л·с |
|--------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| HgCl_2 | $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | |
| 0,010 | 0,020 | $3,12 \cdot 10^{-8}$ |
| 0,035 | 0,020 | $1,09 \cdot 10^{-7}$ |
| 0,020 | 0,030 | $1,40 \cdot 10^{-7}$ |

Определите порядок реакции по каждому реагенту и константу скорости. Запишите кинетическое уравнение реакции. Рассчитайте скорость этой реакции при концентрациях дихлорида ртути HgCl_2 и оксалат-ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ равных 0,015 моль/л каждая.

4. Для реакции

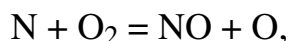


при некоторой температуре получены следующие экспериментальные данные:

| Концентрации реагентов, моль/л | | r , моль/л·с |
|--------------------------------|--------------|----------------------|
| NO | H_2 | |
| 0,10 | 0,10 | $1,23 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,10 | 0,20 | $2,46 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,30 | 0,10 | $4,92 \cdot 10^{-3}$ |

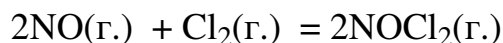
Определите порядок реакции по каждому реагенту, общий порядок реакции, константу скорости и запишите кинетическое уравнение.

5. Чему равна доля молекул, имеющих энергию 150 кДж/моль и более, в газовой смеси, температура которой 500°C?
6. Константы скорости протекающей в газовой фазе реакции:



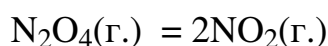
при 637 и 313°C равны соответственно $1,77 \cdot 10^8$ и $1,63 \cdot 10^7$ л/(моль·с). Вычислите энергию активации и предэкспоненциальный множитель реакции. Укажите порядок данной реакции.

7. Энергия активации реакции:



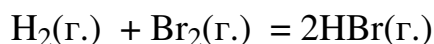
равна 15,5 кДж/моль. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции при повышении температуры с 30 до 100°C?

8. Во сколько раз изменится скорость реакции:



при повышении температуры от 30 до 50°C, если энергия активации реакции равна 54,4 кДж/моль?

9. Энергия активации реакции:



равна 170 кДж/моль. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции при повышении температуры от 230 до 250°C?

10. Константа скорости реакции пиролиза (термического разложения) метана зависит от температуры следующим образом:

| | | | | | | |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $t, ^\circ\text{C}$ | 735 | 800 | 976 | 1008 | 1061 | 1113 |
| $k, \text{с}^{-1}$ | $1,2 \cdot 10^{-7}$ | $6,0 \cdot 10^{-7}$ | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $3,2 \cdot 10^{-5}$ | $8,0 \cdot 10^{-5}$ | $1,9 \cdot 10^{-4}$ |

Определите энергию активации реакции

а) алгебраическим методом, используя данные второго и четвертого опытов;

б) графическим методом с использованием всех данных.

Рассчитайте предэкспоненциальный множитель A этой реакции.

11. В присутствии катализатора энергия активации некоторой реакции снижается на 30 кДж. Во сколько раз при этом возрастает скорость реакции при 100°C?

12. Энергия активации гидролиза сахарозы без катализатора равна 110 кДж/моль. Фермент инвертаза увеличивает скорость этой реакции в человеческом организме в $6,5 \cdot 10^{11}$ раз. Вычислите энергию активации реакции в присутствии фермента, считая, что предэкспоненциальный множитель при этом не изменяется.

Тема 4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Состояние химического равновесия

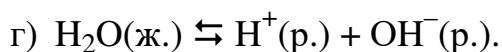
Вопросы и задания

- Какие реакции называются обратимыми?
- Можно ли утверждать, что когда обратимая реакция достигает состояния равновесия
 - ее скорость равна нулю?
 - скорости составляющих ее прямой и обратной реакций равны нулю?
- Сформулируйте условия химического равновесия.
- Какие из перечисленных ниже систем находятся в состоянии химического равновесия:
 - закрытая бутылка с газированной водой;
 - железный гвоздь, лежащий в стакане с водой при комнатной температуре;
 - колба с водой, на дне которой длительное время находится соль BaSO_4 ;
 - герметичный реактор, нагретый до 800°C , в котором находится CaCO_3 ;
 - реактор, в котором при комнатной температуре и в присутствии железа находится смесь газов N_2 , H_2 и NH_3 ;
 - реактор, в котором при температуре 450°C и в присутствии железа находится смесь газов N_2 , H_2 и NH_3 .

Константа равновесия

Вопросы и задания

- Количественной характеристикой химического равновесия является константа равновесия.
 - Как записывается выражение для константы равновесия?
 - Из каких термодинамических данных можно рассчитать константу равновесия?
 - Из каких кинетических данных можно рассчитать константу равновесия? Всегда ли это можно сделать?
- Запишите выражения для констант равновесия следующих реакций:
 - $2\text{SO}_2(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г.}),$
 - $2\text{Hg}(\text{ж.}) + \text{Cl}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{к.}),$
 - $\text{HCOOH}(\text{р.}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{р.}) + \text{HCOO}^-(\text{р.}),$

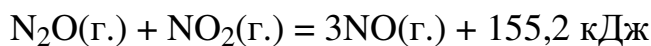


7. Почему парциальные давления газов при записи констант равновесия выражают в атмосферах, а не в единицах системы СИ — паскалях?
8. Для некоторой реакции константа равновесия равна K_1 , чему равна константа равновесия обратной ей реакции?

Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье

Вопросы и задания

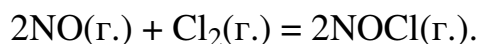
9. Что подразумевают под смещением химического равновесия? Какие внешние воздействия смещают равновесие? Сформулируйте принцип Ле Шателье.
10. В каком направлении сместится равновесие протекающей в закрытом сосуде реакции



- а) при добавлении N_2O ,
- б) при уменьшении общего давления в системе,
- в) при понижении температуры реакционной смеси?

Изменится ли при перечисленных воздействиях константа равновесия?

11. В реакторе протекает экзотермическая реакция



Как изменятся парциальные давления газов в равновесной смеси:

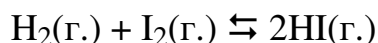
- а) при увеличении температуры,
- б) при уменьшении давления,
- в) при введении катализатора?

Изменится ли при перечисленных воздействиях константа равновесия? Скорости прямой и обратной реакций?

Расчет констант равновесия

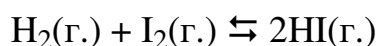
Вопросы и задания

12. По термодинамическим данным вычислите константы равновесия реакции



при 298 и 600 К. В какую сторону смещается равновесие реакции при увеличении температуры?

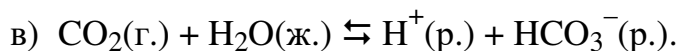
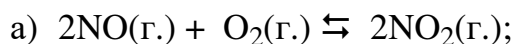
13. Для элементарной обратимой реакции



константы скорости прямой реакции при 298 и 600 К равны $1,6 \cdot 10^{-18}$ и $6,2 \cdot 10^{-4}$ соответственно. А константы скорости обратной реакции при этих же температурах – $2,3 \cdot 10^{-21}$ и $6,5 \cdot 10^{-6}$. Рассчитайте из этих данных константы равновесия реакции при 298 и 600 К и сравните полученные значения с рассчитанными по термодинамическим данным в задании 12.

Примеры решения задач

1. Запишите выражения для констант равновесия следующих реакций:

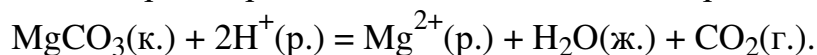


Решение:

Поскольку активности газообразных веществ равны их парциальным давлениям в атм, выражение для константы равновесия реакции (а) имеет вид:

$$K_a = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{NO}}^2}.$$

В константу равновесия входят концентрации (активности) только тех частиц, которые непосредственно участвуют в реакции. Поэтому для реакции (б), протекающей в растворе, необходимо составить сокращенное ионное уравнение:



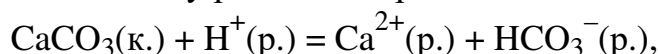
Тогда

$$K_b = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{Mg}^{2+}}}{C_{\text{H}^+}^2}.$$

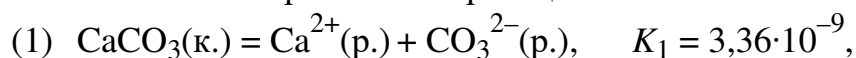
При записи константы равновесия реакции (в) учитываем, что активность воды, являющейся растворителем, равна 1:

$$K_v = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{p_{\text{CO}_2}}.$$

2. Вычислите константу равновесия реакции:

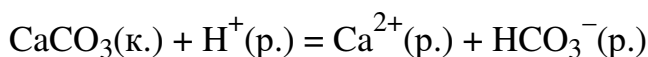


если известны константы равновесия реакций:



Решение:

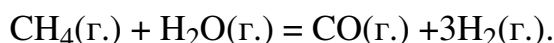
Поскольку уравнение реакции



может быть получено путем вычитания из уравнения реакции (1) уравнения реакции (2), то константа равновесия реакции рассчитывается делением константы равновесия первой реакции на константу равновесия второй реакции:

$$K = \frac{K_1}{K_2} = 3,36 \cdot 10^{-9} / 4,84 \cdot 10^{-11} = 69,4.$$

- 3.** По термодинамическим данным рассчитайте при 750°C константу равновесия реакции



Решение:

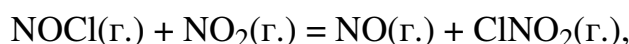
Из формулы $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ получим

$$\ln K = -\Delta_r G^\circ / RT.$$

Стандартная энергия Гиббса этой реакции рассчитана в примере 7 (тема 2) и равна -12822 Дж, тогда

$$\ln K = -(-12822 / 8,314 \cdot 1023) = 1,5, \quad K = e^{1,5} = 4,5.$$

- 4.** Вычислите при 600 К константу равновесия элементарной реакции



если для прямой реакции энергия активации $E_{a(\text{пр.})}$ равна 52,15 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель $A_{\text{пр.}}$ равен $3,97 \cdot 10^{-12}$; для обратной реакции энергия активации $E_{a(\text{обр.})}$ и предэкспоненциальный множитель $A_{\text{обр.}}$ равны 28,75 кДж/моль и $2,3 \cdot 10^{-12}$ соответственно.

Решение:

Для элементарной реакции константа равновесия K равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций

$$K = \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}}.$$

Вычислим константы скоростей прямой и обратной реакций по уравнению Аррениуса:

$$k_{\text{пр.}} = A_{\text{пр.}} \cdot e^{-E_{a(\text{пр.})} / RT} = 3,97 \cdot 10^{-12} \cdot e^{-52150 / 8,314 \cdot 600} = 1,14 \cdot 10^{-16},$$

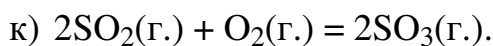
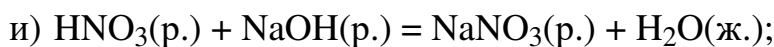
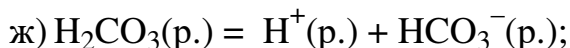
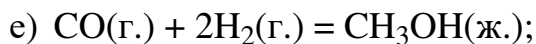
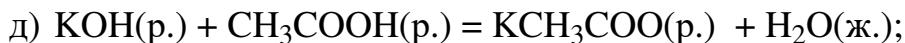
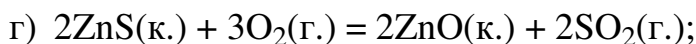
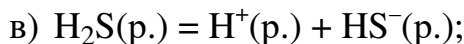
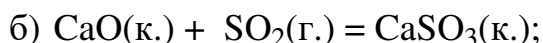
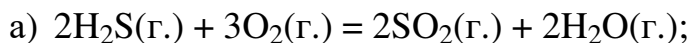
$$k_{\text{обр.}} = A_{\text{обр.}} \cdot e^{-E_{a(\text{обр.})} / RT} = 2,3 \cdot 10^{-12} \cdot e^{-28750 / 8,314 \cdot 600} = 7,22 \cdot 10^{-15}.$$

Тогда константа равновесия K

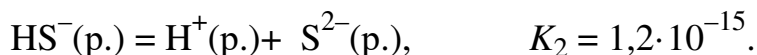
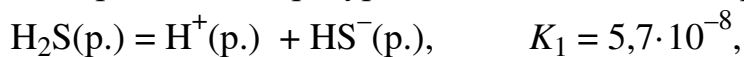
$$K = \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}} = \frac{1,14 \cdot 10^{-16}}{7,22 \cdot 10^{-15}} = 0,0158.$$

ЗАДАЧИ

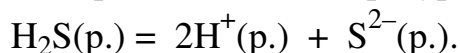
1. Напишите выражения для констант равновесия следующих реакций:



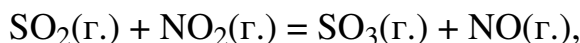
2. При стандартной температуре известны константы равновесия реакций



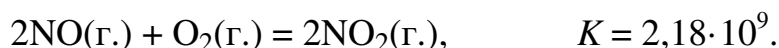
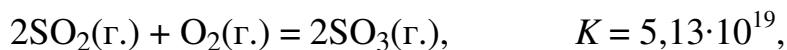
Рассчитайте при этой же температуре константу равновесия реакции



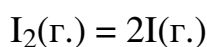
3. Рассчитайте константу равновесия реакции при 350 К



если при этой температуре известны константы равновесия реакций:



4. Константа равновесия реакции



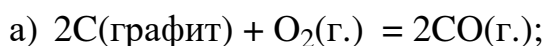
при 730°C равна $3,8 \cdot 10^{-3}$. Рассчитайте при той же температуре константу равновесия и стандартную энергию Гиббса обратной реакции $2\text{I}(\text{г.}) = \text{I}_2(\text{г.})$.

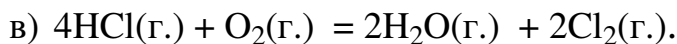
5. Для реакции



при 25°C стандартная энтальпия $\Delta_r H^\circ$ и стандартная энтропия $\Delta_r S^\circ$ равны 90,2 кДж/моль и 12,4 Дж/моль·К соответственно. Вычислите константы равновесия реакции при температуре 25 и 500°C. В каком направлении смещается равновесие реакции при повышении температуры?

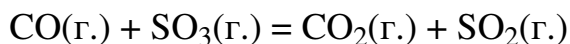
6. Рассчитайте при 550 и 400 К константы равновесия следующих реакций:





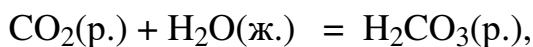
В каком направлении смещается равновесие каждой из реакций при понижении температуры?

7. При 400°C константа равновесия реакции



равна $4,8 \cdot 10^{14}$. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса $\Delta_r G^\circ$ при этой температуре и сравните полученный результат с $\Delta_r G^\circ$, рассчитанной по табличным данным $\Delta_f H^\circ_{298}$ и S°_{298} участников реакции.

8. Вычислите константу равновесия элементарной реакции



если константы скорости прямой и обратной реакции при 25°C равны $4,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и 15 с^{-1} соответственно.

9. Константа равновесия реакции



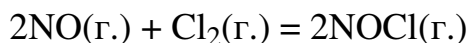
при 25°C равна $3,0 \cdot 10^{36}$, а при 40°C равна $1,26 \cdot 10^{35}$. Рассчитайте по этим данным энтальпию $\Delta_r H^\circ$ и энтропию $\Delta_r S^\circ$ реакции.

10. Для элементарной обратимой реакции



при температуре 533 К константа скорости прямой реакции $k_{\text{пр.}}$ равна $3,12 \cdot 10^{-9}$, а константа скорости обратной реакции $k_{\text{обр.}}$ – $2,11 \cdot 10^{-8}$. Рассчитайте константу равновесия этой реакции при 493 К, если энергия активации прямой и обратной реакций равны 218 и 140 кДж/моль, соответственно. В какую сторону смещается равновесие реакции при понижении температуры?

11. Для элементарной обратимой реакции



при 300 К константа скорости прямой реакции $k_{\text{пр.}}$ равна 9,21. Вычислите константу равновесия реакции при этой температуре, если энергия активации обратной реакции $E_{\text{a(обр.)}}$ равна 90,9 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель обратной реакции $A_{\text{обр.}}$ равен $6,75 \cdot 10^{10}$.

Тема 5. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Сильные и слабые электролиты.

Вопросы и задания

1. Дайте определение электролита. Какие электролиты называют сильными, а какие слабыми? Приведите примеры сильных и слабых электролитов.
2. Напишите все реакции, которые протекают при растворении в воде KBr , $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, HCl , NH_3 , KOH , HNO_2 , H_2S .
3. Разрушение молекулы $HI(g)$ с образованием свободных ионов $H^+(g)$ и $I^-(g)$ требует затраты значительной энергии (1314 кДж/моль), а реакция растворения $HI(g)$ в воде с образованием гидратированных ионов $H^+(p.)$ и $I^-(p.)$ протекает с выделением теплоты (28,5 кДж/моль). Объясните, почему.

Степень диссоциации и константа диссоциации слабого электролита

Вопросы и задания

4. Что такое степень диссоциации электролита? В каких пределах может изменяться степень диссоциации?
5. Чему равна степень диссоциации CH_3COOH в 0,001 М растворе, если равновесные концентрации ионов H^+ и CH_3COO^- равны $1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л?
6. В растворе, содержащем в литре 1 моль муравьиной $HCOOH$ и 0,01 молей соляной HCl кислот, концентрации ионов равны: $C(H^+) = 0,0192$ моль/л, $C(Cl^-) = 0,01$ моль/л, $C(HCOO^-) = 0,0092$ моль/л. Чему равны степени диссоциации соляной и муравьиной кислот в этом растворе?
7. Вычислите степень диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH в 0,05 М и 0,00005 М растворах, если константа ее диссоциации равна $1,8 \cdot 10^{-5}$. Как изменяется степень диссоциации уксусной кислоты при разбавлении?

Кислоты и основания. Протолитические реакции

Вопросы и задания

8. Дайте определение кислоты и основания по Аррениусу и по Бренстеду-Лоури.
9. Какие из следующих веществ: CH_3COOH , $NaOH$, $Al(CH_3COO)_3$, NH_4Cl , NH_3 или частиц, находящихся в их водных растворах, являются кислотами и основаниями в рамках теории Аррениуса? Теории Бренстеда-Лоури?
10. Какие реакции называют протолитическими? Напишите протолитические реакции

- а) диссоциации CH_3COOH ,
- б) диссоциации NH_3 ,
- в) взаимодействия CH_3COOH с NH_3 .

11. Какие вещества называют амфолитами? Приведите примеры амфолитов и напишите реакции их автопротолиза.

Ионное произведение воды. Водородный показатель pH

Вопросы и задания

12. Что такое ионное произведение воды? Чему равны концентрации ионов H^+ и OH^- в чистой воде при стандартных условиях?
13. Как и почему величина ионного произведения воды зависит от температуры? Вычислите концентрации ионов H^+ и OH^- в чистой воде при 10 и 80°C.
14. Дайте определение pH. В каких пределах может находиться его значение? При каких значениях pH при комнатной температуре среда раствора считается кислой? Щелочной? Нейтральной?
15. Чему равен pH чистой воды при 10 и 80°C? Становится ли при нагревании реакция воды более кислой, более щелочной, или же остается нейтральной?

Расчет pH растворов кислот и оснований

Вопросы и задания

16. Вычислите pH
- а) 0,045 М раствора HCl ,
 - б) 0,035 М раствора NaOH .
17. Используя результаты, полученные в задании 7, вычислите pH 0,05 М и 0,00005 М растворов CH_3COOH . Как изменяется pH раствора уксусной кислоты при разбавлении?
18. Определите концентрацию раствора аммиака, pH которого равен 11,48.
19. Влияет ли изменение температуры на pH раствора
- а) сильной кислоты? слабой кислоты?
 - б) сильного основания? слабого основания?
- Ответ обоснуйте.

Буферные растворы

Вопросы и задания

20. Какие растворы называют буферными? Назовите их важнейшие свойства. Напишите состав ацетатного и аммиачного буферных растворов.
21. Рассчитайте pH растворов, полученных при сливании

- а) 0,5 л 0,5 М CH_3COOH и 1 л 0,5 М NaCH_3COO ;
 б) 1 л 0,8 М NH_3 и 1 л 0,4 М NH_4Cl .

Гидролиз солей. Константа и степень гидролиза. Расчет pH растворов солей

Вопросы и задания

22. Какие реакции называют гидролизом?
23. Укажите ионы, которые вступают в протолитические реакции с молекулами воды в растворах солей: KNO_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, NH_4F , K_2S . Напишите эти реакции и укажите среду растворов перечисленных солей.
24. Запишите выражение для константы гидролиза аниона NO_2^- . Рассчитайте константу гидролиза (константа диссоциации HNO_2 равна $5,6 \cdot 10^{-4}$).
25. Рассчитайте степень гидролиза иона NO_2^- в 0,1 М растворе KNO_2 при 25°C . Рассчитайте pH 0,1 М раствора KNO_2 при стандартной температуре. Как изменится степень гидролиза и pH при понижении температуры?
26. Запишите выражение для константы гидролиза катиона Cu^{2+} по первой ступени. Рассчитайте константу гидролиза (константа диссоциации $\text{Cu}(\text{OH})_2$ по второй ступени равна $3,4 \cdot 10^{-7}$).
27. Рассчитайте степень гидролиза по первой ступени иона Cu^{2+} в 0,1 М растворе CuCl_2 . Рассчитайте pH 0,1 М раствора CuCl_2 . Как изменится степень гидролиза и pH при разбавлении раствора?
28. Почему гидролиз цианида аммония NH_4CN происходит обратимо, а метасиликата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$ – необратимо, хотя обе соли образованы одним и тем же основанием и почти одинаково слабыми кислотами?
29. Напишите уравнения следующих реакций:
- а) $\text{FeCl}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 б) $\text{CrCl}_3 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

Равновесие осадок – раствор. Произведение растворимости (ПР)

Вопросы и задания

30. Дайте определение ПР. Напишите уравнения процессов растворения и выражения для ПР PbF_2 и Ag_2SO_4 .
31. При 25°C насыщенный раствор PbF_2 в чистой воде содержит $4,04 \cdot 10^{-3}$ моль/л ионов F^- . Чему равна растворимость (моль/л) PbF_2 в чистой воде? Рассчитайте произведение растворимости PbF_2 при 25°C .

32. Определите растворимость PbF_2 при 25°C в $0,05 \text{ M}$ растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Сравните полученное значение с растворимостью PbF_2 в чистой воде (задание 31).

Условия выпадения и растворения осадка. Образование коллоидных систем

Вопросы и задания

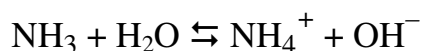
33. Сформулируйте условия выпадения и растворения осадка. Будет ли выпадать осадок PbF_2 при смешении равных объемов $0,01 \text{ M}$ растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и NaF ?
34. Определите, при какой концентрации ионов F^- начнется выпадение осадка PbF_2 из $0,005 \text{ M}$ раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при добавлении к нему насыщенного раствора NaF (изменением объема раствора при добавлении NaF можно пренебречь).
35. Если при сливании равных объемов $0,01 \text{ M}$ растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и NaF осадок PbF_2 образует коллоидную систему, то каким будет строение коллоидной частицы и знак ее электрического заряда. Какие ионы можно использовать для того, чтобы вызвать коагуляцию этого коллоидного раствора?

Примеры решения задач

1. Степень диссоциации аммиака в $0,001 \text{ M}$ растворе равна $12,5\%$. Рассчитайте концентрацию ионов OH^- в этом растворе и константу диссоциации аммиака.

Решение:

Запишем реакцию диссоциации аммиака и выражение для константы равновесия этого процесса:



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Из уравнения реакции видно, что равновесная концентрация гидроксид-ионов равна равновесной концентрации ионов аммония. Согласно определению степени диссоциации

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = \alpha C = 0,125 \cdot 0,001 = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Равновесная концентрация молекул NH_3 в $0,001 \text{ M}$ растворе:

$$[\text{NH}_3] = C - \alpha C = 0,001 - 0,000125 = 0,000875 \text{ моль/л.}$$

Подставим полученные значения в выражение для константы диссоциации и получим ее значение

$$K = \frac{(1,25 \cdot 10^{-4})^2}{8,75 \cdot 10^{-4}} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

- 2.** Вычислите степень диссоциации муравьиной кислоты HCOOH в 0,8 М и 0,0008 М растворах.

Решение:

Константа диссоциации муравьиной кислоты HCOOH $K = 1,78 \cdot 10^{-4}$. Проверим, можно ли для расчета ее степени диссоциации в растворах заданной концентрации воспользоваться упрощенной формулой

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

В 0,8 М растворе

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{0,8}} = 0,015 (1,5\%),$$

а в 0,0008 М

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{0,0008}} = 0,472 (47,2\%).$$

Как видно из этих результатов, для 0,8 М раствора расчет по упрощенной формуле применим, так как полученная величина $\alpha = 0,015 (1,5\%)$ намного меньше 1.

Степень диссоциации HCOOH в 0,0008 М растворе, рассчитанная по упрощенной формуле, составляет 0,472 (47,2%). Таким значением α нельзя пренебрегать в выражении, связывающем константу и степень диссоциации слабого электролита (см. уравнение 6.3 на стр. 107 учебника). Поэтому для получения правильного значения α нужно найти положительное значение корня квадратного уравнения:

$$0,0008\alpha^2 + 1,8 \cdot 10^{-4}\alpha - 1,8 \cdot 10^{-4} = 0,$$

$$\alpha = \frac{-1,8 \cdot 10^{-4} + \sqrt{(1,8 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,0008}}{2 \cdot 0,0008} = 0,375 (37,5\%).$$

Таким образом, степень диссоциации муравьиной кислоты в 0,0008 М растворе $\alpha = 0,373 (37,3\%)$. Этот результат существенно отличается от результата, полученного по упрощенной формуле (47,2%).

- 3.** К литру 0,1 М раствора уксусной кислоты CH_3COOH добавили 0,01 моля хлороводорода HCl . Вычислите концентрацию ацетат-ионов и степень диссоциации CH_3COOH в полученном растворе. Изменением объема при растворении HCl можно пренебречь.

Решение:

Соляная кислота – сильный электролит и диссоциирует в растворе полностью



За счет ее диссоциации создается концентрация ионов H^+ , равная концентрации кислоты, т.е. 0,01 моль/л.

Уксусная кислота – слабый электролит, который диссоциирует обратимо



Концентрации ионов H^+ и CH_3COO^- , возникающие при диссоциации CH_3COOH , равны $0,1\alpha$, где α – степень диссоциации уксусной кислоты в полученном растворе. Соответственно, концентрация непродиссоциировавших молекул уксусной кислоты

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - 0,1\alpha = 0,1(1-\alpha).$$

Запишем выражение для константы диссоциации уксусной кислоты:

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

из которого видно, что

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

Константа диссоциации уксусной кислоты $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$, концентрация молекул уксусной кислоты $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1(1-\alpha)$, а концентрация ионов H^+ в полученном растворе равна сумме концентраций этих ионов, возникающих за счет диссоциации соляной и уксусной кислот, т.е.

$$[\text{H}^+] = (0,01 + 0,1\alpha) = 0,1(0,1 + \alpha).$$

Подставим эти выражения в формулу для расчета концентрации ионов $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ и получим

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 \cdot (1-\alpha)}{0,1(0,1 + \alpha)} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot (1-\alpha)}{(0,1 + \alpha)}.$$

Поскольку уксусная кислота является слабой, к тому же равновесие ее диссоциации, согласно принципу Ле Шателье, смещается влево из-за присутствия в растворе сильной кислоты HCl , очевидно, что ее степень диссоциации α должна быть мала, так что можно считать, что $(0,1 + \alpha) \approx 0,1$ и $(1-\alpha) \approx 1$.

Отсюда

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-4}.$$

Так как концентрация ионов CH_3COO^- в полученном растворе равна $0,1\alpha$,

$$\alpha = 1,8 \cdot 10^{-4} / 0,1 = 1,8 \cdot 10^{-3} (0,18\%).$$

Как видно из полученного результата, в присутствии сильной кислоты степень диссоциации уксусной кислоты и, соответственно, ее вклад в концентрацию ионов H^+ пренебрежимо малы.

4. Рассчитайте pH 0,002 М раствора HNO_3 .

Решение:

Активность ионов водорода в разбавленных растворах сильных электролитов принимается равной их концентрации:

$$a_{H^+} = C_{H^+} = C_{HNO_3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Тогда

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg(2 \cdot 10^{-3}) = 2,70.$$

5. Определите pH 0,05 М раствора NaOH при температуре 60°C.

Решение:

Концентрация ионов $[OH^-]$ в 0,05 М растворе NaOH равна 0,05 моль/л.

При температуре 60°C ионное произведение воды $K_B = 9,5 \cdot 10^{-14}$, а концентрация ионов H^+

$$[H^+] = 9,5 \cdot 10^{-14} / 0,05 = 1,9 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л, } pH = -\lg 1,9 \cdot 10^{-12} = 11,7.$$

6. Определите pH 0,1 М раствора уксусной кислоты и рассчитайте, как он изменится, если к 1 л 0,1 М CH_3COOH добавить 0,01 моля HCl. Изменением объема при добавлении HCl можно пренебречь.

Решение:

Запишем уравнение диссоциации уксусной кислоты и выражение для ее константы диссоциации



$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}.$$

Поскольку, как это видно из уравнения диссоциации, концентрации ионов H^+ и CH_3COO^- равны, равновесная концентрация уксусной кислоты

$$[CH_3COOH] = C_{CH_3COOH} - [CH_3COO^-] = C_{CH_3COOH} - [H^+].$$

Уксусная кислота является слабой и диссоциирует в незначительной степени, поэтому можно записать, что

$$[CH_3COOH] \cong C_{CH_3COOH}.$$

Тогда константу диссоциации можно представить следующим образом:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}.$$

Откуда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,34 \cdot 10^{-3}, \quad \text{pH} = 2,87.$$

В присутствии сильной кислоты степень диссоциации слабой значительно уменьшается (пример 3), поэтому концентрация ионов $[\text{H}^+]$ в растворе определяется исключительно ионами H^+ , возникающими при полной диссоциации сильной кислоты. Вследствие этого

$$[\text{H}^+] \cong C_{\text{HCl}} = 0,01 \text{ М}, \quad \text{pH} = 2.$$

При добавлении к 1 л 0,1 М CH_3COOH 0,01 моля HCl pH раствора уменьшится с 2,87 до 2.

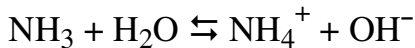
- 7.** Определите константу и $\Delta_r G_{298}^\circ$ диссоциации аммиака, если pH его 0,01 М раствора при 25°C равен 10,62.

Решение:

По известному значению pH найдем концентрацию гидроксид-ионов в растворе

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-(14-\text{pH})} = 10^{-3,38} = 4,17 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

По уравнению диссоциации аммиака



видно, что

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 4,17 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} - [\text{NH}_4^+] = 0,01 - 4,17 \cdot 10^{-4} = 9,58 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Подставим эти значения в выражение для константы диссоциации NH_3 :

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(4,17 \cdot 10^{-4})^2}{9,58 \cdot 10^{-3}} = 1,82 \cdot 10^{-5}.$$

Константа равновесия связана со стандартной энергией Гиббса реакции соотношением

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K.$$

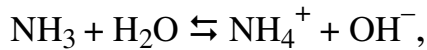
Подставляя значения R , T и K , находим $\Delta_r G_{298}^\circ$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln(1,82 \cdot 10^{-5}) = +27040 \text{ Дж} = 27,04 \text{ кДж.}$$

- 8.** Определите pH буферного раствора, полученного смешением 300 мл 0,8 М раствора NH_3 и 500 мл 0,6 М раствора NH_4Cl . Как изменится pH полученного раствора, если добавить к нему 0,1 моля кристаллического гидроксида калия?

Решение:

В буферном растворе, образованном слабым основанием и его солью, протекают реакции:



pH такого раствора рассчитывают по формуле:

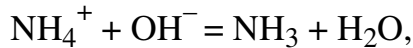
$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{NH}_3} + \lg \frac{C_o}{C_c} \quad \text{или} \quad \text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{NH}_3} + \lg \frac{n_o}{n_c}.$$

Рассчитаем, сколько молей основания и соли находится в полученном растворе:

$$n(\text{NH}_3) = 0,8 \cdot 0,3 = 0,24 \text{ моль}, \quad n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,6 \cdot 0,5 = 0,3 \text{ моль},$$

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,24}{0,3} = 9,16.$$

Добавление в буферный раствор 0,1 моля щелочи приводит к реакции



ведущей к увеличению количества аммиака в буферном растворе на 0,1 моль.

Количество соли при этом уменьшается также на 0,1 моль

$$n(\text{NH}_3) = 0,24 + 0,1 = 0,34 \text{ моль}, \quad n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,3 - 0,1 = 0,2 \text{ моль},$$

соответственно pH буферного раствора становится равным

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,34}{0,2} = 9,48, \text{ то есть возрастает с } 9,16 \text{ до } 9,48.$$

- 9.** Напишите уравнения гидролиза следующих солей и укажите среду их растворов: CrCl_3 , Na_2CO_3 , NH_4CN .

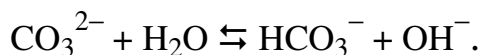
Решение:

Соль CrCl_3 образована катионом слабого основания $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и анионом сильной кислоты HCl . В растворе этой соли гидратированные катионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ вступают в протолитическое равновесие с молекулами воды (реакция гидролиза):



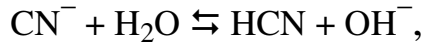
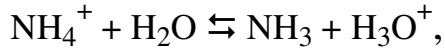
В результате этой реакции образуются ионы H_3O^+ , поэтому среда раствора кислая.

Соль Na_2CO_3 образована сильным основанием NaOH и слабой кислотой H_2CO_3 , поэтому в протолитическое равновесие с молекулами воды вступают анионы CO_3^{2-} :



Реакция среды щелочная.

Соль NH_4CN образована слабым основанием NH_3 и слабой кислотой HCN . В этом случае в протолитических равновесиях с молекулами воды участвует и катион, и анион:



и pH раствора определяется преобладающим процессом.

Сравним константы диссоциации циановодородной кислоты и аммиака: $K_{\text{HCN}} = 6,16 \cdot 10^{-10}$, а $K_{\text{NH}_3} = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Чем меньше константа диссоциации слабого электролита, тем больше константа и, соответственно, степень гидролиза. Так как $K_{\text{NH}_3} \gg K_{\text{HCN}}$ в большей степени протекает гидролиз аниона CN^- , в результате чего раствор соли NH_4CN имеет щелочную среду.

- 10.** Рассчитайте константу и степень гидролиза ионов Cr^{3+} по первой ступени в 0,1 М растворе, если константа диссоциации $\text{Cr}(\text{OH})_3$ по третьей ступени равна $1,6 \cdot 10^{-10}$. Как изменится степень гидролиза при разбавлении раствора соли в 10 раз? Как изменится степень гидролиза при повышении температуры до 80°C ?

Решение:

Константа гидролиза по первой ступени иона Cr^{3+} вычисляется по формуле

$$K_{\Gamma 1} = \frac{K_{\text{В}}}{K_{\text{Cr}(\text{OH})_3}} = \frac{10^{-14}}{1,6 \cdot 10^{-10}} = 6,25 \cdot 10^{-5}.$$

Константа гидролиза K_{Γ} и степень гидролиза h связаны друг с другом соотношением

$$K_{\Gamma} = \frac{h^2 C}{1-h}.$$

Так как константа гидролиза $K_{\Gamma} = 6,25 \cdot 10^{-5} \ll 1$, для расчета степени гидролиза можно воспользоваться упрощенной формулой

$$h \approx \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}} = \sqrt{\frac{6,25 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 2,5 \cdot 10^{-2} (2,5 \%).$$

При разбавлении в 10 раз концентрация ионов $\text{C}_{\text{Cr}^{3+}}$ станет равной 0,01 М, тогда

$$h = \sqrt{\frac{6,25 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 7,9 \cdot 10^{-2} (7,9 \%),$$

т.е. она возрастает в $\frac{7,9 \cdot 10^{-2}}{2,5 \cdot 10^{-2}} \approx 3,2$ раза.

При повышении температуры константа гидролиза возрастает, так как ионное произведение воды увеличивается (при 80°C $K_{\text{в}} = 25 \cdot 10^{-14}$), а константа диссоциации $\text{Cr}(\text{OH})_3$ по третьей ступени с ростом температуры практически не изменяется. Тогда

$$K_{\Gamma}(80^\circ\text{C}) = \frac{25 \cdot 10^{-14}}{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,56 \cdot 10^{-3},$$

откуда

$$h = \sqrt{\frac{1,56 \cdot 10^{-3}}{0,1}} = 0,125 \text{ (12,5\%)}.$$

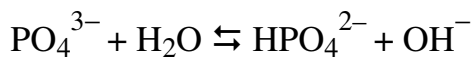
При повышении температуры до 80°C степень гидролиза возросла

$$\text{в } \frac{0,125}{0,025} = 5 \text{ раз.}$$

11. Определите степень гидролиза по первой ступени и pH 0,1 М раствора Na_3PO_4 .

Решение:

Запишем уравнение гидролиза фосфат-ионов PO_4^{3-} по первой ступени и рассчитаем соответствующую этому процессу константу:



$$K_{\Gamma 1} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д}}(\text{HPO}_4^{2-})} = \frac{10^{-14}}{4,79 \cdot 10^{-13}} = 0,209.$$

Сначала попробуем рассчитать степень гидролиза по упрощенной формуле:

$$h \approx \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{\text{PO}_4^{3-}}}} = \sqrt{\frac{0,209}{0,1}} = 1,45 (> 100 \%).$$

Из полученного результата следует, что использование упрощенной формулы для расчета h некорректно, поэтому определить степень гидролиза можно, только решив квадратное уравнение

$$h^2 C(\text{PO}_4^{3-}) + hK_{\Gamma} - K_{\Gamma} = 0.$$

После подстановки известных значений $C(\text{PO}_4^{3-})$ и K_{Γ} уравнение приобретает вид:

$$0,1h^2 + 0,209h - 0,209 = 0,$$

$$h = \frac{-0,209 + \sqrt{(0,209)^2 - 4 \cdot 0,1 \cdot (-0,209)}}{2 \cdot 0,1} = 0,74.$$

Решение этого уравнения дает значение $h = 0,74$ (74%), которое в отличие от полученного по сокращенной формуле имеет физический смысл (<100%).

Чтобы определить рН раствора, найдем концентрацию гидроксид-ионов и рОН

$$[\text{OH}^-] = h \cdot C(\text{PO}_4^{3-}) = 0,36 \cdot 0,1 = 0,036 \text{ моль/л}, \quad \text{pOH} = -\lg 0,036 = 1,44.$$

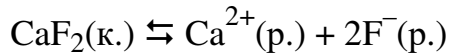
Откуда

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,44 = 12,56.$$

- 12.** Произведение растворимости соли CaF_2 при 25°C равно $3,45 \cdot 10^{-11}$. Вычислите ее растворимость (моль/л).

Решение:

Произведение растворимости CaF_2 – это константа равновесия процесса растворения:



$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2.$$

Из уравнения реакции видно, что каждый моль растворенной соли дает 1 моль катионов Ca^{2+} и 2 моля анионов F^- . Следовательно, если принять растворимость CaF_2 в воде при стандартной температуре за x , то концентрация $[\text{Ca}^{2+}]$ будет тоже равна x , а $[\text{F}^-] = 2x$.

Тогда

$$\text{ПР} = (x) \cdot (2x)^2 = 4x^3 = 3,45 \cdot 10^{-11},$$

откуда

$$x = \sqrt[3]{\frac{3,45 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2,05 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

т.е. растворимость CaF_2 в воде равна $2,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

- 13.** Будет ли выпадать осадок CaF_2 при смешивании равных объемов $0,001 \text{ M}$ растворов CaCl_2 и NaF , если $\text{ПР}(\text{CaF}_2)$ равно $3,45 \cdot 10^{-11}$?

Решение:

Соли CaCl_2 и NaF в растворах диссоциируют полностью, поэтому концентрации ионов Ca^{2+} и F^- совпадают с концентрациями соответствующих солей, которые с учетом разбавления в 2 раза составляют $0,001/2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Тогда произведение концентраций ионов Ca^{2+} и F^- в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, будет равно:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{F}^-}^2 = (5 \cdot 10^{-4}) \cdot (5 \cdot 10^{-4})^2 = 1,25 \cdot 10^{-10}.$$

Полученное значение больше, чем $\text{ПР}(\text{CaF}_2) = 3,45 \cdot 10^{-11}$. Следовательно, осадок CaF_2 должен выпадать.

- 14.** Во сколько раз растворимость (моль/л) CaF_2 в 0,01 М растворе CaCl_2 меньше, чем в чистой воде? $\text{ПР}(\text{CaF}_2) = 3,45 \cdot 10^{-11}$.

Решение:

Обозначим растворимость CaF_2 в 0,01 М растворе CaCl_2 за y . Соответственно, концентрация ионов Ca^{2+} , образующихся при диссоциации CaF_2 , также равна y . Однако общая концентрация ионов Ca^{2+} в растворе складывается из числа ионов, образующихся как при растворении CaF_2 , так и при диссоциации CaCl_2 . Поэтому можно записать:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,01 + y.$$

Концентрация ионов $[\text{F}^-]$ равна $2y$.

Подставив значения $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{F}^-]$ в выражение для ПР, получим

$$\text{ПР} = (0,01 + y) \cdot (2y)^2.$$

Растворимость CaF_2 в воде равна $2,05 \cdot 10^{-4}$. В присутствии одноименных ионов она будет еще меньше (принцип Ле Шателье!), поэтому в первом сомножителе величиной y можно пренебречь и записать

$$\text{ПР} = (0,01) \cdot (2y)^2 = 0,04 \cdot y^2 = 3,45 \cdot 10^{-11},$$

откуда можно определить значение y :

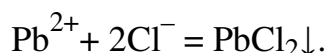
$$y = \sqrt{\frac{3,45 \cdot 10^{-11}}{4 \cdot 10^{-2}}} = 2,94 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Растворимость CaF_2 в 0,01 М растворе CaCl_2 меньше, чем его растворимость в чистой воде в $\frac{2,05 \cdot 10^{-4}}{2,94 \cdot 10^{-5}} \approx 7$ раз.

- 15.** При какой концентрации хлорид-ионов начнется выпадение осадка PbCl_2 , если к 0,01 М раствору $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ приливать концентрированную соляную кислоту? Изменением объема раствора при добавлении HCl можно пренебречь.

Решение:

Запишем реакцию образования осадка PbCl_2 :



Осадок выпадает, когда произведение концентраций ионов в растворе в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции образования осадка, оказывается больше произведения растворимости:

$$C_{\text{Pb}^{2+}} \cdot C_{\text{Cl}^-}^2 > \text{ПР}(\text{PbCl}_2).$$

Выразим из этого неравенства концентрацию ионов Cl^- :

$$C_{\text{Cl}^-} > \sqrt{\frac{\text{ПР}(\text{PbCl}_2)}{C_{\text{Pb}^{2+}}}}$$

Подставив в полученное выражение концентрацию ионов Pb^{2+} , равную концентрации $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, и табличное значение $\text{ПР}(\text{PbCl}_2)$, равное $1,7 \cdot 10^{-5}$, получим:

$$C_{\text{Cl}^-} > \sqrt{\frac{1,7 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 0,041 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, выпадение осадка PbCl_2 начнется, когда концентрация хлорид-ионов в растворе станет больше 0,041 моль/л.

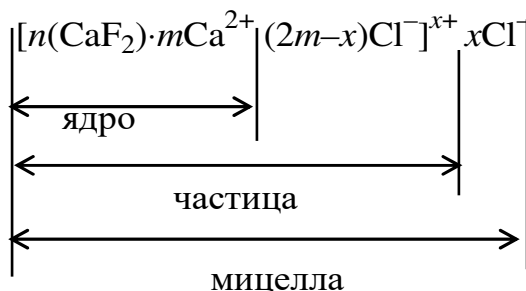
- 16.** Если при сливании равных объемов 0,001 М растворов CaCl_2 и NaF осадок CaF_2 образует коллоидную систему, то каким будет строение коллоидной частицы и знак ее электрического заряда? Какие ионы можно использовать для того, чтобы вызвать коагуляцию этого коллоидного раствора?

Решение:

В задании 13 было показано, что условие выпадения осадка при сливании равных объемов 0,001 М растворов CaCl_2 и NaF выполняется.

$$C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{F}^-}^2 = 1,25 \cdot 10^{-10} > \text{ПР}(\text{CaF}_2) = 3,45 \cdot 10^{-11}.$$

Выпадающие в осадок кристаллы CaF_2 могут образовывать коллоидные частицы, строение которых представляется следующим образом. Поверхность кристалла CaF_2 достраивается ионами, которые, с одной стороны, входят в состав ядра, а с другой стороны – присутствуют в растворе в избытке. В нашем случае это ионы Ca^{2+} . В результате кристалл со слоем прочно связанных с ним ионов Ca^{2+} (ядро коллоидной частицы) приобретает положительный заряд. Этот заряд притягивает к себе *противоионы* – анионы Cl^- (так как эти ионы тоже присутствуют в растворе в избытке). Однако не все противоионы прочно связаны с коллоидной частицей – часть из них благодаря тепловому движению удаляется от нее на значительное расстояние. Поэтому коллоидная частица, как и ее ядро имеет (хотя и меньший по величине) положительный заряд. При сближении частиц возникают силы отталкивания, которые препятствуют их слипанию. Заряженная частица вместе с слабо связанными с ней противоионами называется *мицеллой*.



Для того чтобы вызвать коагуляцию полученного в данных условиях коллоидного раствора CaF_2 , следует добавить к нему отрицательно заряженные ионы, например, SO_4^{2-} или PO_4^{3-} .

ЗАДАЧИ

1. Степень диссоциации синильной кислоты HCN в 0,05 М растворе равна $1,1 \cdot 10^{-4}$. Определите концентрацию ионов H^+ в этом растворе и константу диссоциации HCN .
2. Степень диссоциации аммиака в 0,4 М растворе равна 0,67%. Определите равновесные концентрации всех частиц, присутствующих в растворе.
3. Вычислите степень диссоциации HCOOH в 0,5 и 0,0005 М растворах. Как изменяется (во сколько раз увеличивается или уменьшается) степень диссоциации муравьиной кислоты при разбавлении?
4. Вычислите степень диссоциации аммиака в 0,02 и 0,0002 М растворах. Как изменяется (во сколько раз увеличивается или уменьшается) степень диссоциации аммиака при разбавлении?
5. Вычислите концентрацию азотистой кислоты HNO_2 , при которой ее степень диссоциации равна 6%.
6. Вычислите концентрацию водного раствора аммиака NH_3 , при которой концентрация гидроксид-ионов равна $3,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
7. К 1 л 0,01 М раствора плавиковой кислоты HF добавили 0,025 моля HCl . Вычислите концентрацию фторид-ионов и степень диссоциации HF в полученном растворе. Изменением объема при растворении HCl можно пренебречь.
8. К 1 л 0,5 М раствора аммиака добавили 2 г кристаллического NaOH . Вычислите концентрацию гидроксид-ионов и степень диссоциации аммиака в этом растворе. Изменением объема при растворении NaOH можно пренебречь.
9. Вычислите концентрации ионов H^+ и OH^- в чистой воде при 50°C .
10. Чему равен рН нейтрального раствора при температуре человеческого тела?
11. Вычислите рН
 - а) 0,02 М раствора HCl ,
 - б) 0,06 М раствора NaOH .
12. Вычислите рН
 - а) 0,025 М раствора CH_3COOH ,
 - б) 0,35 М раствора NH_3 .

13. Определите концентрацию раствора плавиковой кислоты HF, pH которого равен 2,28.
14. Определите pH раствора, полученного смешением 300 мл 0,01 М муравьиной кислоты HCOOH и 500 мл 0,001 М соляной кислоты HCl.
15. Определите pOH раствора, полученного смешением 800 мл 0,2 М аммиака NH₃ и 200 мл 0,2 М гидроксида калия KOH.
16. Сколько граммов кристаллического ацетата калия нужно добавить к 1 л 0,5 М уксусной кислоты, чтобы получить раствор с pH равным 4,7? Изменением объема при добавлении KCH₃COO можно пренебречь.
17. Сколько молей газообразного аммиака нужно растворить в 1 литре 0,5 М NH₄Cl, чтобы получить раствор с pH равным 9,33? Изменением объема раствора при растворении аммиака можно пренебречь.
18. Вычислите, на какую величину изменится pH раствора, в 1 л которого содержится 0,6 моля HCOOH и 0,6 моля KНСOO, если растворить в нем 0,1 моля газообразного HCl. Изменением объема при растворении HCl можно пренебречь.
19. Вычислите, сколько граммов кристаллического KOH нужно добавить к 1 л раствора, в котором содержится 0,8 молей NH₃ и 0,8 молей NH₄NO₃ для того чтобы его pH увеличился на 0,22. Изменением объема при растворении кристаллического KOH можно пренебречь.
20. Пользуясь табличными термодинамическими данными, вычислите энтальпию диссоциации плавиковой кислоты. В каком направлении смещается равновесие ее диссоциации при охлаждении раствора?
21. Пользуясь табличными термодинамическими данными, рассчитайте константу диссоциации аммиака в водном растворе при температуре 60°C.
22. Напишите уравнения реакций, определяющих среду (кислую, нейтральную или щелочную) следующих солей:
 - а) ZnCl₂, NH₄NO₃, Na₂S;
 - б) Cr₂(SO₄)₃, KCN, NaCH₃COO.
23. Рассчитайте константы гидролиза и степени гидролиза ионов в 0,01 М растворах следующих солей:
 - а) ZnCl₂, NH₄NO₃, Na₂S;
 - б) Cr₂(SO₄)₃, KCN, NaCH₃COO.
24. Рассчитайте pH 0,01 М растворов следующих солей:
 - а) ZnCl₂, NH₄NO₃, Na₂S;
 - б) Cr₂(SO₄)₃, KCN, NaCH₃COO.

25. Определите степень и константу гидролиза аниона в 0,1 М растворе формиата натрия HCOONa , если рН этого раствора 8,37.
26. Степень гидролиза катиона по первой ступени в 0,04 М растворе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ составляет 26,6%. Определите константу гидролиза катиона по первой ступени и рН раствора соли.
27. Известно, что рН 0,05 М раствора соли Na_2SO_3 равен 9,95. Вычислите константу равновесия реакции
- $$\text{HSO}_3^- = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+.$$
28. В 1 л воды при 25°C можно растворить $2,42 \cdot 10^{-3}$ г BaSO_4 . Найдите произведение растворимости BaSO_4 .
29. Определите произведение растворимости гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, если рН его насыщенного раствора равен 8,59.
30. Определите концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе оксалата серебра $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 25°C.
31. Рассчитайте растворимость BaF_2 в растворе, содержащем 0,005 моль/л NaF .
32. Вычислите значение ПР PbI_2 при 25°C по табличным термодинамическим данным.
33. Энтальпия и энтропия реакции растворения кристаллического CaSO_4 равны соответственно $-17,8$ кДж и $-145,4$ Дж/К,. Определите из этих данных произведение растворимости и растворимость CaSO_4 в воде при 50°C.
34. Будет ли выпадать осадок Ag_2SO_4 при смешивании равных объемов 0,01 М растворов AgNO_3 и Na_2SO_4 ?
35. При каком значении рН должно начаться осаждение $\text{Cd}(\text{OH})_2$ при постепенном добавлении концентрированной щелочи к 0,005М раствору CdSO_4 ? Изменением объема раствора можно пренебречь.
36. При какой концентрации ионов Ag^+ начнется выпадение осадка AgCl , если к 0,0005 М раствору хлорида натрия добавлять кристаллический AgNO_3 ? Изменением объема раствора можно пренебречь.
37. Напишите уравнение реакции, возможной при взаимодействии сульфида цинка ZnS с избытком

а) соляной кислоты,

б) уксусной кислоты.

Вычислите значения констант равновесия. Какой вывод можно сделать о возможности самопроизвольного протекания этих реакций?

38. Если при смешении 100 мл 10^{-5} М раствора CoCl_2 и 200 мл 10^{-4} М раствора NaOH получившийся осадок $\text{Co}(\text{OH})_2$ образует коллоидную систему, то каким будет строение мицеллы и знак электрического заряда коллоидной частицы?
39. Если при смешении 100 мл 0,01 М раствора NaI и 300 мл 0,01 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ осадок PbI_2 образует коллоидную систему, то каким будет строение мицеллы и знак электрического заряда коллоидной частицы?

Тема 6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР). Составление уравнений ОВР методом электронно-ионного баланса

Вопросы и задания

- Какие реакции называют окислительно-восстановительными? Дайте определение окислителя и восстановителя.
- Составьте полуреакции следующих процессов и укажите среди них процессы окисления и процессы восстановления:
 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ (в кислой среде),
 - $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$ (в щелочной среде),
 - $\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2(\text{p.})$,
 - $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$ (в щелочной среде).
- Используя уравнения полуреакций из задания 2, составьте ионные и молекулярные уравнения реакций:

$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{p.}) + \text{HBr}(\text{p.}) \rightarrow$$

$$\text{KMnO}_4(\text{p.}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{p.}) + \text{KOH}(\text{p.}) \rightarrow$$

Электродный потенциал. Стандартный электродный потенциал. Уравнение Нернста

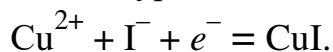
Вопросы и задания

- Дайте определение стандартного электродного потенциала E° . Запишите полуреакции из задания 2 как процессы восстановления и выпишите из таблиц их стандартные электродные потенциалы.
- Напишите уравнение Нернста для каждой полуреакции из задания 4.
- Для каких полуреакций из задания 4 потенциалы зависят от pH среды? Какому значению pH соответствуют их стандартные значения?
- Рассчитайте электродный потенциал процесса восстановления дихромат-иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ до иона Cr^{3+} при $\text{pH} = 3$ и концентрациях ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и Cr^{3+} в растворе равных 1 моль/л. Сравните полученное значение со стандартной величиной $E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}$. Изменилась или нет окислительная способность дихромат-иона?

Электродные потенциалы полуреакций с участием малорастворимых веществ

Вопросы и задания

8. Напишите уравнение Нернста для полуреакции



Рассчитайте ее стандартный электродный потенциал, если электродный потенциал $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ = 0,153 \text{ В}$, а $\text{ПР}(\text{CuI}) = 1,27 \cdot 10^{-12}$. Сравните полученное значение с табличным потенциалом $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^\circ$.

9. Рассчитайте электродный потенциал свинцовой пластинки в насыщенном растворе PbCl_2 , если $\text{ПР}(\text{PbCl}_2) = 6,27 \cdot 10^{-9}$, а $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\circ = -0,1262 \text{ В}$. Почему рассчитанное значение не равно стандартному электродному потенциалу $E_{\text{PbCl}_2/\text{Pb}}^\circ = -0,2675 \text{ В}$?

Использование электродных потенциалов для определения возможности протекания ОВР. Константа равновесия ОВР

Вопросы и задания

10. Определите возможность протекания реакции дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с бромоводородной кислотой HBr

а) при стандартной температуре и стандартных состояниях всех ее участников;

б) при стандартной температуре и следующих концентрациях ионов и молекул: $C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = C_{\text{Br}_2} = 0,1 \text{ М}$; $C_{\text{Cr}^{3+}} = C_{\text{H}^+} = C_{\text{Br}^-} = 0,01 \text{ М}$.

11. Запишите выражение для константы равновесия реакции задания 10 и рассчитайте ее значение при 298 К.

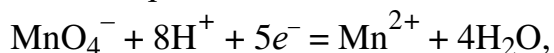
Примеры решения задач

1. Составьте уравнение реакции, протекающей при пропускании сероводорода H_2S через раствор перманганата калия KMnO_4 , подкисленный серной кислотой.

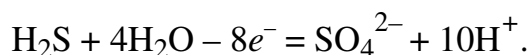
Решение:

В кислой среде перманганат-ионы MnO_4^- восстанавливаются до ионов Mn^{2+} , а сероводород окисляется сильными окислителями до сульфат-ионов SO_4^{2-} .

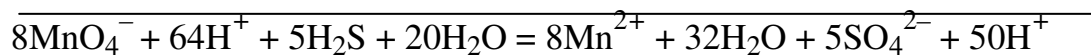
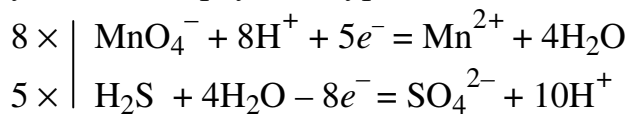
Уравнение процесса восстановления:



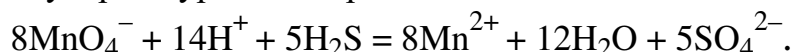
уравнение процесса окисления:



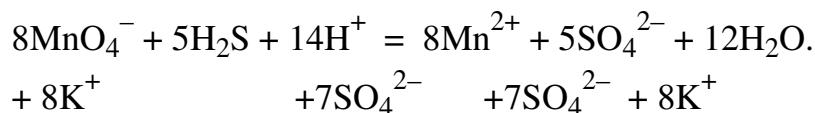
Для достижения баланса по числу принимаемых и отдаваемых электронов умножим первую полуреакцию на 8, а вторую – на 5, а затем сложим их



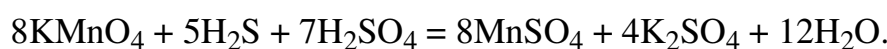
После сокращения ионов H^+ и молекул H_2O получим краткое ионно-молекулярное уравнение реакции:



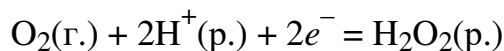
Для того чтобы перейти к молекулярному уравнению, к левой и правой частям краткого ионно-молекулярного уравнения добавим необходимое число ионов K^+ и SO_4^{2-} , которые входили в состав исходных веществ – перманганата калия и серной кислоты:



Объединив ионы в молекулы, получим полное молекулярное уравнение реакции:



2. Вычислите электродный потенциал процесса:



при концентрации пероксида водорода 2 моль/л, парциальном давлении кислорода 0,2 атм и рН равном 5. Стандартный электродный потенциал этого процесса $E^\circ = +0,695 \text{ В}$.

Решение:

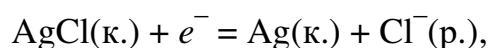
Запишем для указанного процесса уравнение Нернста:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{p(\text{O}_2) \cdot C(\text{H}^+)^2}{C(\text{H}_2\text{O}_2)}.$$

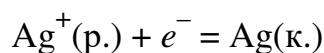
Подставим в уравнение значение E° и численные значения остальных величин, заданных в условии задачи. Учтем, что при рН = 5 $C(\text{H}^+) = 10^{-5}$ моль/л:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = 0,695 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,2 \cdot (10^{-5})^2}{2} = 0,371 \text{ В}.$$

3. Вычислите стандартный электродный потенциал процесса:



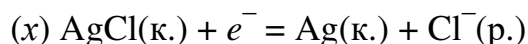
если стандартный электродный потенциал процесса:



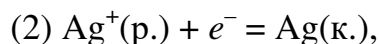
равен +0,7996 В, а произведение растворимости AgCl составляет $1,77 \cdot 10^{-10}$.

Решение:

Поскольку уравнение процесса



можно представить как сумму уравнений двух других процессов:



стандартная энергия Гиббса $\Delta_r G^\circ(x)$ рассчитывается как сумма $\Delta_r G^\circ(1)$ и $\Delta_r G^\circ(2)$.

Для вычисления стандартной энергии Гиббса процесса (1) воспользуемся формулой

$$\Delta_r G^\circ(1) = -RT \ln K.$$

Так как K процесса (1) равна $\text{PP}(\text{AgCl})$

$$\Delta_r G^\circ(1) = -RT \ln \text{PP}(\text{AgCl}) = -8,314 \cdot 298 \ln(1,77 \cdot 10^{-10}) = +55,6 \text{ кДж.}$$

Стандартную энергию Гиббса процесса (2) вычисляем по значению его стандартного электродного потенциала:

$$\Delta_r G^\circ(2) = -nFE^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = -1 \cdot 96495 \cdot 0,7996 = -77,1 \text{ кДж.}$$

Рассчитываем стандартную энергию Гиббса процесса (x):

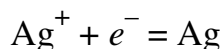
$$\Delta_r G^\circ(x) = \Delta_r G^\circ(1) + \Delta_r G^\circ(2) = +55,6 - 77,1 = -21,5 \text{ кДж}$$

и значение его стандартного электродного потенциала:

$$E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{nF} = -\frac{-21500}{1 \cdot 96485} = 0,223 \text{ В.}$$

Полученное значение хорошо совпадает с табличным значением 0,222 В.

- 4.** Рассчитайте электродный потенциал серебряной пластинки в насыщенном растворе хлорида серебра, если стандартный электродный потенциал процесса:



равен +0,7996 В, а произведение растворимости AgCl составляет $1,77 \cdot 10^{-10}$.

Решение:

Запишем уравнение Нернста для полуреакции восстановления ионов серебра:

$$E = E^\circ + 0,059 \lg C(\text{Ag}^+)$$

Определим концентрацию ионов Ag^+ в насыщенном растворе AgCl. Поскольку равновесные концентрации ионов Ag^+ и Cl^- в этом растворе равны, можно записать

$$\text{PP} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]^2$$

откуда

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5}.$$

Подставив полученное значение концентрации ионов серебра в уравнение Нернста, получим электродный потенциал серебра в насыщенном растворе AgCl

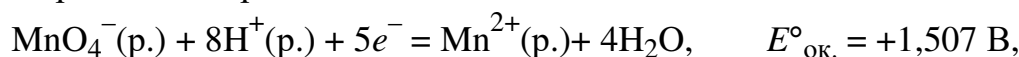
$$E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} = 0,7996 + 0,059 \ln(1,33 \cdot 10^{-5}) = 0,512 \text{ В.}$$

Данное значение заметно отличается от стандартного потенциала $E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ}$ равного 0,222 В. Это связано с тем, что стандартная величина определяется при концентрации хлорид-ионов 1 моль/л.

- 5.** Рассчитайте разность стандартных электродных потенциалов реакции окисления хлорид-иона в растворе соляной кислоты до хлора перманганатом калия и сделайте вывод о возможности ее самопроизвольного протекания. Запишите выражение для константы равновесия реакции и рассчитайте ее значение.

Решение:

Запишем полуреакции, составляющие данный процесс, и выпишем из таблиц их стандартные электродные потенциалы:



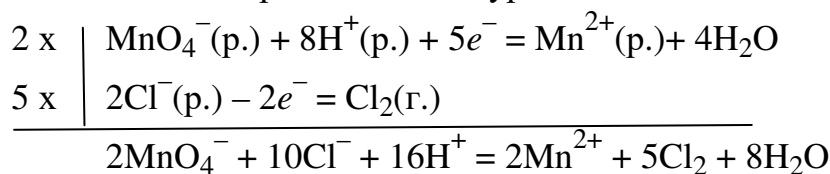
Поскольку в таблицах приведены потенциалы восстановления, для второй реакции находим в таблице потенциал обратного процесса и записываем его без изменения знака.

Тогда, разность стандартных электродных потенциалов реакции

$$\Delta E^{\circ} = E_{\text{ок.}}^{\circ} - E_{\text{вос.}}^{\circ} = 1,507 - 1,36 = 0,147 \text{ В.}$$

Разность электродных потенциалов положительная, поэтому при стандартных состояниях участников реакция протекает самопроизвольно.

Для того чтобы записать выражение для константы равновесия реакции необходимо составить ее краткое ионное уравнение:



$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 p(\text{Cl}_2)^5}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{Cl}^-]^{10} [\text{H}^+]^{16}}.$$

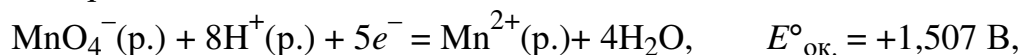
Поскольку общее число электронов, которое переносится в данной реакции от восстановителя к окислителю равно 10:

$$K = 10^{\frac{nE^{\circ}}{0,059}} = 10^{\frac{10 \cdot 0,147}{0,059}} = 10^{24,92} = 8,2 \cdot 10^{24}.$$

- 6.** Определите возможность окисления хлорид-ионов в растворе соляной кислоты до хлора перманганатом калия при $pH = 2$ и следующих концентрациях остальных участников процесса: $C(\text{MnO}_4^-) = 0,01$ моль/л, $C(\text{Mn}^{2+}) = 0,01$ моль/л, $p(\text{Cl}_2) = 0,01$ атм, $C(\text{Cl}^-) = 0,01$ моль/л.

Решение:

Запишем уравнения Нернста для полуреакций, составляющих процесс, и рассчитаем реальные значения их потенциалов:



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,507 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{C(\text{MnO}_4^-) \cdot C(\text{H}^+)^8}{C(\text{Mn}^{2+})} = 1,318 \text{ В},$$

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,36 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{p(\text{Cl}_2)}{C(\text{Cl}^-)^2} = 1,419 \text{ В}.$$

Вычитая из электродного потенциала окислителя (перманганат-иона) потенциал восстановителя (хлорид-иона), найдем разность электродных потенциалов при заданных условиях:

$$\Delta E = 1,318 - 1,419 = -0,101 \text{ В}.$$

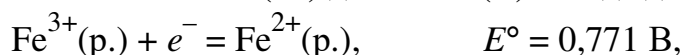
Полученное отрицательное значение свидетельствует о том, что при заданных концентрациях реагентов самопроизвольное протекание реакции невозможно.

- 7.** Смешали равные объемы следующих растворов: $0,0008 \text{ М FeCl}_3$, $0,4 \text{ М FeCl}_2$, $0,04 \text{ М KI}$ и $0,001 \text{ М I}_2$. Напишите уравнение реакции, которая будет самопроизвольно протекать в полученном растворе.

Решение:

При смешивании равных объемов растворов четырех веществ концентрация каждого из них станет меньше первоначальной в четыре раза: $C(\text{FeCl}_3) = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C(\text{FeCl}_2) = 0,1$ моль/л, $C(\text{KI}) = 0,01$ моль/л и $C(\text{I}_2) = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Выпишем из таблиц стандартные электродные потенциалы полуреакций восстановления железа(III) до железа(II) и иода до иодид-иона:

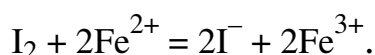


Затем по уравнению Нернста вычислим электродные потенциалы полуреакций с учетом реальных концентраций участников процесса:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{2 \cdot 10^{-4}}{0,1} = 0,612 \text{ В},$$

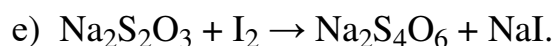
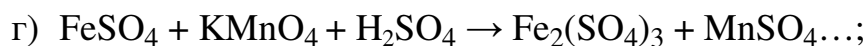
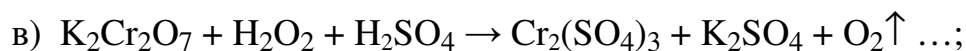
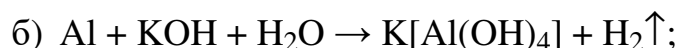
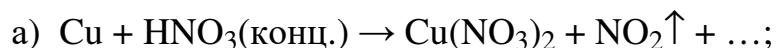
$$E_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,65 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{(0,01)^2} = 0,66 \text{ В}.$$

В самопроизвольно протекающей реакции $\Delta E > 0$, т.е. электродный потенциал окислителя больше потенциала восстановителя. В данных условиях реальный потенциал $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}$ больше, чем потенциал $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$, следовательно, самопроизвольно протекает реакция, в которой иод является окислителем, а ионы Fe^{2+} – восстановителем:



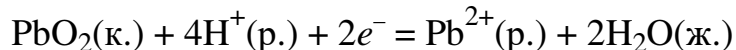
ЗАДАЧИ

1. Методом ионно-электронного баланса составьте краткие ионно-молекулярные уравнения следующих реакций, протекающих в водном растворе¹:



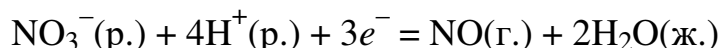
2. Электродный потенциал медной пластинки, помещенной в раствор соли меди(II), равен +0,2829 В. Определите концентрацию ионов меди в этом растворе.

3. Вычислите электродный потенциал полуреакции



при концентрации ионов Pb^{2+} 0,05 моль/л и pH 1,5.

4. Вычислите электродный потенциал полуреакции



при $C(\text{NO}_3^-)$ 0,1 моль/л, парциальном давлении NO 0,2 атм и pH 2,0.

5. Известны стандартные электродные потенциалы полуреакций:



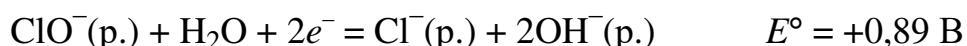
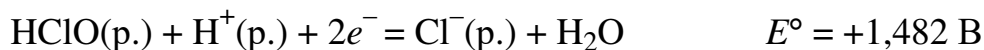
¹Если среди исходных веществ нет ни кислоты, ни основания, то реакция происходит в нейтральной среде.



Вычислите по этим данным произведение растворимости AgBr.

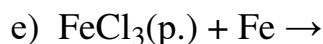
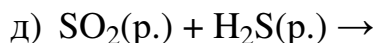
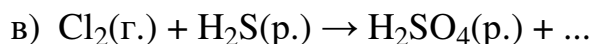
6. Вычислите электродный потенциал серебряной пластинки в насыщенном растворе хромата серебра.

7. По известным значениям стандартных электродных потенциалов полуреакций



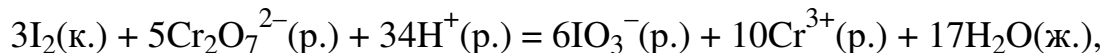
вычислите константу диссоциации хлорноватистой кислоты.

8. Составьте уравнения и вычислите разности стандартных электродных потенциалов реакций, протекающих при взаимодействии следующих веществ:



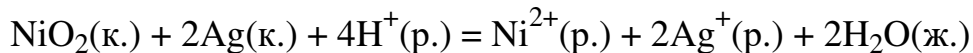
Запишите выражения для констант равновесия реакций и вычислите их значения.

9. Рассчитайте разность электродных потенциалов реакции:



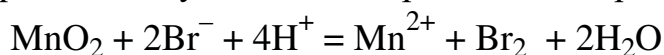
если концентрации ионов в растворе равны: $C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,01$ моль/л, $C(\text{Cr}^{3+}) = 0,001$ моль/л, $C(\text{H}^+) = 0,1$ моль/л, $C(\text{IO}_3^-) = 0,0001$ моль/л. Сделайте вывод о возможности протекания реакции.

10. Стандартная разность электродных потенциалов реакции



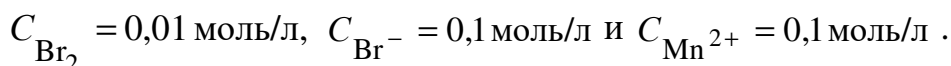
составляет 2,48 В. Рассчитайте разность потенциалов этой реакции при $\text{pH} = 5$ и концентрациях ионов Ni^{2+} и Ag^+ , равных 0,01 моль/л.

11. Определите, будет ли самопроизвольно протекать реакция



а) при стандартных состояниях всех участников;

б) при $\text{pH} = 2$ и следующих концентрациях участников:



Тема 7. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные соединения. Комплексообразователь, лиганды. Координационное число.

Вопросы и задания

- По каким признакам среди всех химических веществ выделяют класс координационных (комплексных) соединений?
- Укажите в приведенных соединениях: $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
 - комплексную частицу и ее заряд,
 - комплексообразователь и его заряд,
 - координационное число иона-комплексообразователя,
 - лиганды и их названия.

Назовите перечисленные соединения.
- Напишите химические формулы
 - хлорид дихлоротетраамминхрома(III);
 - гексанитрокобальтат(II) калия;
 - дицианоаргентат(I) динитротетраамминиридия(III).
- Какое геометрическое строение могут иметь комплексы с КЧ= 6? С КЧ= 4? С КЧ= 2?

Образование комплексных частиц. Константа устойчивости

- Запишите реакции ступенчатого образования комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Для каждой ступени напишите выражение для константы равновесия.
- Напишите выражения для констант устойчивости β комплексных частиц $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Укажите координационное число меди в этих комплексных частицах.
- Рассчитайте константы устойчивости комплексных частиц $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, если известны ступенчатые константы образования $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: $K_1 = 1,4 \cdot 10^4$, $K_2 = 3,2 \cdot 10^3$, $K_3 = 7,3 \cdot 10^2$, $K_4 = 1,4 \cdot 10^2$.
- Определите концентрации ионов Cu^{2+} и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в 0,01 М растворе соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, который содержит также 1 моль/л аммиака NH_3 .

Реакции с участием комплексных соединений

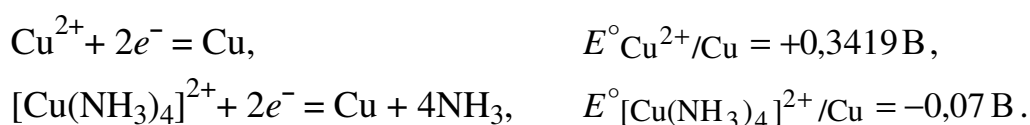
Вопросы и задания

9. Запишите выражение для константы равновесия протекающей в растворе реакции и определите, в каком направлении смещено ее равновесие:



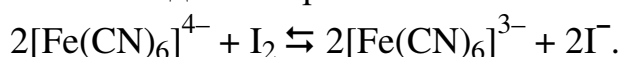
10. При какой концентрации ионов S^{2-} выпадет осадок CuS , если к 1 л 0,01 М раствора $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, в котором содержится также 0,11 моль аммиака, приливать насыщенный раствор Na_2S . (Изменением объема можно пренебречь.)

11. Известны стандартные электродные потенциалы процессов



Вычислите по этим данным константу устойчивости комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

12. По табличным данным рассчитайте ΔE° и ΔG° реакции



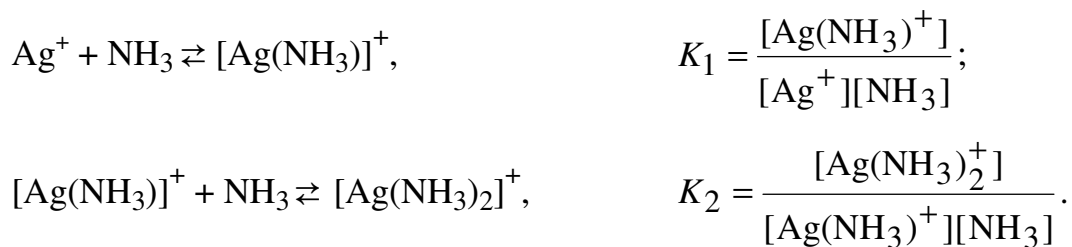
Сделайте вывод о возможности ее самопроизвольного протекания при стандартных состояниях участников.

Примеры решения задач

1. Известны константы устойчивости комплексных частиц $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ ($\beta_1 = 1,8 \cdot 10^3$) и $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ($\beta_2 = 1,1 \cdot 10^7$). Определите ступенчатые константы K_1 и K_2 процесса образования комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Решение:

Ступенчатые константы образования комплексной частицы – это константы равновесия последовательных процессов присоединения лигандов к комплексообразователю:



Константа устойчивости комплексной частицы β равна произведению всех последовательных ступенчатых констант ее образования:



Следовательно, $K_1 = \beta_1 = 1,8 \cdot 10^3$, а

$$K_2 = \frac{\beta_2}{K_1} = \frac{1,1 \cdot 10^7}{1,8 \cdot 10^3} = 6,1 \cdot 10^3.$$

- 2.** Вычислите концентрацию ионов Fe^{2+} в 0,1 М растворе гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, содержащем также 0,01 моль/л KCN.

Решение:

Запишем выражение для константы устойчивости комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, табличное значение которой равно $1,0 \cdot 10^{37}$:

$$\beta([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6} = 1,0 \cdot 10^{37}.$$

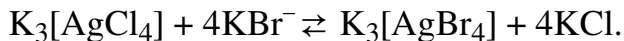
Выразим из него концентрацию ионов Fe^{2+} :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{CN}^-]^6 \cdot \beta}.$$

Так как константа устойчивости β очень велика, то в присутствии дополнительного количества цианид-ионов, образовавшихся при диссоциации KCN, распад комплексных частиц протекает в незначительной степени. Поэтому можно принять, что равновесная концентрация ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ равна исходной концентрации комплексной соли (0,1 моль/л), а равновесная концентрация цианид-ионов равна исходной концентрации KCN (0,01 моль/л). Подставим эти числа в уравнение и вычислим концентрацию ионов Fe^{2+} :

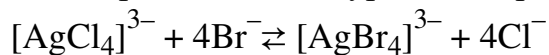
$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{0,1}{(0,01)^6 \cdot 1,0 \cdot 10^{37}} = 1,0 \cdot 10^{-26} \text{ моль/л.}$$

- 3.** Запишите выражение для константы равновесия и определите, в каком направлении смещено равновесие, протекающей в водном растворе, реакции



Решение:

Запишем краткое ионное уравнение реакции:



и выражение для ее константы равновесия:

$$K = \frac{[\text{AgBr}_4^{3-}][\text{Cl}^-]^4}{[\text{AgCl}_4^{3-}][\text{Br}^-]^4}.$$

Умножив числитель и знаменатель на равновесную концентрацию ионов серебра, получим:

$$K = \frac{[\text{AgBr}_4^{3-}][\text{Cl}^-]^4 \cdot [\text{Ag}^+]}{[\text{AgCl}_4^{3-}][\text{Br}^-]^4 \cdot [\text{Ag}^+]} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^4 \cdot [\text{AgBr}_4^{3-}]}{[\text{AgCl}_4^{3-}][\text{Br}^-]^4[\text{Ag}^+]} = \frac{\beta([\text{AgBr}_4]^{3-})}{\beta([\text{AgCl}_4]^{3-})}.$$

Подставив табличные значения констант устойчивости β соответствующих комплексов, найдем значение K :

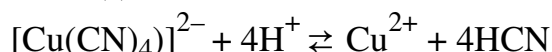
$$K = \frac{1,6 \cdot 10^9}{8,3 \cdot 10^5} = 1,9 \cdot 10^3.$$

Константа равновесия больше единицы, следовательно, равновесие смещено вправо, в сторону образования бромидного комплекса серебра.

- 4.** Определите, будет ли разрушаться цианидный комплекс меди $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ при добавлении сильной кислоты.

Решение:

Запишем краткое ионное уравнение реакции взаимодействия цианидного комплекса меди с сильной кислотой:



и выражение для константы равновесия реакции:

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{HCN}]^4}{[\text{H}^+]^4[\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}]}$$

Умножив числитель и знаменатель на концентрацию ионов CN^- в четвертой степени, получим:

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{HCN}]^4 [\text{CN}^-]^4}{[\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}][\text{H}^+]^4 [\text{CN}^-]^4} = \frac{1}{\beta([\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}]) \cdot K_{\text{д}}(\text{HCN})^4} =$$

$$= \frac{1}{2,0 \cdot 10^{27} \cdot (6,16 \cdot 10^{-10})^4} = 3,4 \cdot 10^9.$$

Большое значение константы равновесия свидетельствует о том, что равновесие реакции смещено вправо и сильная кислота должна разрушать комплекс.

- 5.** К 0,1 М раствору $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, содержащему также 1 моль/л NH_3 , добавляют насыщенный раствор NaI . Пренебрегая изменением объема раствора, рассчитайте, при какой концентрации иодид-ионов должно начаться осаждение AgI .

Решение:

Запишем константу устойчивости комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и выразим из нее концентрацию свободных ионов серебра:

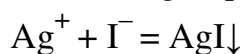
$$\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2},$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{\beta \cdot [\text{NH}_3]^2}.$$

Подставив табличное значение константы устойчивости комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ($\beta = 1,1 \cdot 10^7$), заданную концентрацию аммиака (1 моль/л) и концентрацию ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, равную 0,1 моль/л, получим

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,1}{1,1 \cdot 10^7 \cdot 1^2} = 9,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Осаждение AgI в результате протекания реакции:



должно начаться, когда произведение концентраций ионов Ag^+ и I^- станет больше произведения растворимости AgI :

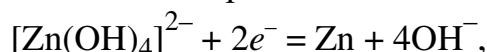
$$C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{I}^-) > \text{ПР}(\text{AgI}) = 8,52 \cdot 10^{-17}.$$

Решив это неравенство относительно $C(\text{I}^-)$, получим:

$$C(\text{I}^-) > \frac{\text{ПР}}{C(\text{Ag}^+)} > \frac{8,52 \cdot 10^{-17}}{9,1 \cdot 10^{-9}} > 9,4 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Необходимая для образования осадка концентрация ионов I^- достигается при добавлении очень небольшого количества NaI .

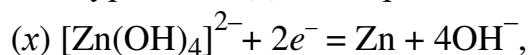
6. Вычислите электродный потенциал процесса:



если известны $E^\circ \text{Zn}^{2+} / \text{Zn} = -0,76 \text{ В}$ и $\beta([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}) = 6,3 \cdot 10^{14}$.

Решение:

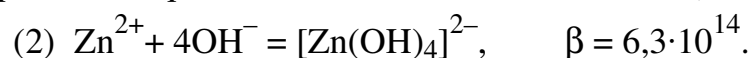
Уравнение полуреакции (x), электродный потенциал которой нужно определить,



получается при вычитании из уравнения полуреакции восстановления ионов Zn^{2+}



уравнения реакции образования комплексного иона $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$



Поэтому стандартная энергия Гиббса реакции (x) равна разности стандартных энергий Гиббса реакций (1) и (2):

$$\Delta_r G^\circ_{298}(x) = \Delta_r G^\circ_{298}(1) - \Delta_r G^\circ_{298}(2).$$

Вычислим стандартные энергии Гиббса процессов (1) и (2):

$$\Delta_r G^\circ_{298}(1) = -nF\Delta E^\circ = -2 \cdot 96485 \cdot (-0,76) = 146657 \text{ Дж},$$

$$\Delta_r G^\circ_{298}(2) = -RT \ln K = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln 6,3 \cdot 10^{14} = -84427 \text{ Дж}.$$

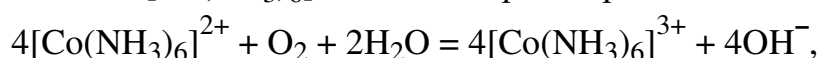
Тогда

$$\Delta_r G^\circ_{298}(x) = 146657 + 84427 = 231084 \text{ Дж},$$

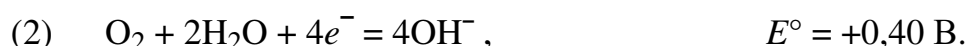
$$E^\circ [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] / \text{Zn} = -\frac{\Delta_r G^\circ_{298}(x)}{nF} = -\frac{231085}{2 \cdot 96485} = -1,2 \text{ В}.$$

(Табличное значение $E^\circ [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] / \text{Zn} = -1,22 \text{ В}$)

7. Рассчитайте $\Delta_r G^\circ$ и константу равновесия реакции окисления кислородом воздуха ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ в водном растворе



если известны стандартные электродные потенциалы следующих полуреакций:



Сделайте вывод о возможности протекания этой реакции.

Решение:

В этой реакции комплексные ионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ являются восстановителем, а кислород – окислителем. Вычислим стандартную разность электродных потенциалов реакции: $\Delta E^\circ = E^\circ(2) - E^\circ(1) = 0,40 - 0,11 = 0,29 \text{ В}$.

Положительное значение ΔE° свидетельствует о том, что при стандартных состояниях всех участников реакция должна протекать самопроизвольно. Рассчитаем энергию Гиббса и константу равновесия реакции при 298 К:

$$\Delta_r G^\circ = -nF\Delta E^\circ = -4 \cdot 96,485 \cdot 0,29 = -111,92 \text{ кДж}.$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ_{298}}{RT}} = 5,6 \cdot 10^{18}.$$

ЗАДАЧИ

1. Вычислите константы устойчивости β комплексных частиц $[\text{Hg}(\text{SCN})_3]^-$ и $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$, если известны ступенчатые константы образования $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$: $K_1 = 7,6 \cdot 10^8$, $K_2 = 4,8 \cdot 10^7$, $K_3 = 6,9 \cdot 10^2$, $K_4 = 79$.
2. Рассчитайте концентрацию ионов Zn^{2+} в 0,01 М растворе $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$, содержащем также 0,02 моль/л KCN.
3. Вычислите концентрацию всех ионов, присутствующих в 0,05 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащем также 0,5 моль/л NH_3 .
4. Определите, возможно ли протекание в растворах следующих реакций:

- а) $K[Ag(CN)_2] + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]CN + KCN$;
 б) $K_2[Ni(CN)_4] + 2AgNO_3 = 2K[Ag(CN)_2] + Ni(NO_3)_2$;
 в) $Na_4[Co(SCN)_6] + FeCl_3 = Na_3[Fe(SCN)_6] + CoCl_2 + NaCl$.

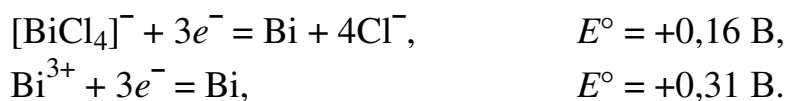
5. Определите, в каком направлении смещено равновесие следующих реакций, протекающих в растворах:

- а) $[Ag(NH_3)_2]Br + 2HNO_3 = AgBr + 2NH_4NO_3$;
 б) $K_3[Fe(CN)_6] + 3KOH = Fe(OH)_3\downarrow + 6KCN$;
 в) $Na_2[Hg(CN)_4] + H_2S = HgS\downarrow + 2HCN + 2NaCN$.

6. В 0,01 М растворе $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, содержащем также 10 моль/л аммиака, постепенно растворяют кристаллический NaBr. Вычислите, при какой концентрации бромид-ионов должно начаться образование осадка AgBr.

7. К 0,05 М раствору $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, содержащему также 1 моль/л NH_3 , постепенно добавляют концентрированный раствор NaOH. При каком pH начнется выпадение осадка $Cu(OH)_2$?

8. Определите константу устойчивости комплекса $[BiCl_4]^-$, если известны стандартные электродные потенциалы следующих полуреакций:



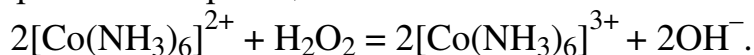
9. Рассчитайте стандартный электродный потенциал полуреакции $[AlF_6]^{3-} + 3e^- = Al + 6F^-$,

используя табличные значения $E^\circ_{Al^{3+}/Al}$ и $\beta(AlF_6^{3-})$.

10. Рассчитайте стандартный электродный потенциал полуреакции $Co^{2+} + 2e^- = Co$,

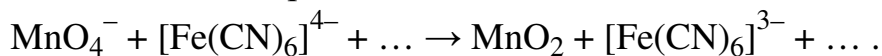
используя табличные значения $E^\circ_{Co(NH_3)_6^{2+}/Co}$ и $\beta(Co(NH_3)_6^{2+})$.

11. Вычислите стандартную разность электродных потенциалов ΔE° и константу равновесия реакции



Сделайте вывод о возможности ее самопроизвольного протекания.

12. Допишите уравнение протекающей в водном растворе окислительно-восстановительной реакции:



Вычислите ΔE этой реакции при 298 К, pH = 7 и стандартных состояниях остальных участников. Сделайте вывод о возможности ее самопроизвольного протекания в указанных условиях.

Тема 8. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И СВОЙСТВА АТОМОВ.

Атомные орбитали. Электронная конфигурация и энергетическая диаграмма атома

Вопросы и задания

1. Что такое атомная орбиталь (АО)?
2. Что подразумевают, когда говорят, что «электрон находится на орбитали»? Означает ли это, что электрон занимает какое-то определенное положение в пространстве?
3. Почему энергии орбиталей имеют отрицательный знак?
4. Что такое граничная поверхность орбитали? Изобразите схемы граничных поверхностей *s*-, *p*- и *d*-орбиталей.
5. На рисунках граничных поверхностей АО указывают знаки "+" и "-". Что они означают?
6. Расположите следующие АО многоэлектронного атома в порядке возрастания их энергий: *4s*, *3p*, *4f*, *3d*, *5p*, *4d*, *4p*.
7. Расположите следующие АО многоэлектронного атома в порядке их заполнения: *4s*, *3p*, *4f*, *3d*, *5p*, *4d*, *4p*. Почему ответ на этот вопрос не совпадает с ответом на вопрос 6?
8. Запишите электронные конфигурации атомов с номерами 25 и 35. Укажите валентные электроны этих атомов. В каких группах периодической системы находятся эти элементы?
9. Постройте энергетические диаграммы атома Cl и иона Cr³⁺.

Периодическая система и свойства атомов

Вопросы и задания

10. Как связана электронная конфигурация атома элемента с его положением в Периодической системе?
11. Сформулируйте основные отличия металлов от неметаллов. В какой части Периодической системы находятся металлы? В какой – неметаллы?
12. Что такое энергия ионизации? У какого элемента она больше:
 - а) S или F?
 - б) Al или Mg?
 - в) K или Rb?
13. Что такое сродство к электрону? У какого атома оно больше:
 - а) Br или I?
 - б) K или Cl?
 - в) F или Ne?
14. Что такое электроотрицательность? Расставьте в порядке уменьшения электроотрицательности χ следующие элементы: Cs, O, P, S, Sr.

15. Как определяют ковалентный радиус элемента? Какой из атомов имеет больший ковалентный радиус:

- а) Na или Mg, б) P или Cl, в) Al или Ga?

Примеры решения задач

1. Расположите $4p$ -, $4s$ -, $3d$ - и $4d$ -орбитали многоэлектронного атома в порядке увеличения их энергии. В какой последовательности происходит их заполнение электронами?

Решение:

Энергия АО увеличивается с увеличением номера энергетического уровня (главного квантового числа), а в пределах уровня – в порядке возрастания орбитального квантового числа, т.е. в следующей последовательности:

$$E(3d) < E(4s) < E(4p) < E(4d)$$

Однако заполнение электронами начинается с орбитали $4s$, так как при переходе электрона с $4s$ на $3d$ -орбиталь общая энергия атома возрастает из-за усиления межэлектронного отталкивания

2. Запишите электронную конфигурацию атома S и иона Fe^{3+} . Подчеркните у атома серы валентные электроны.

Решение:

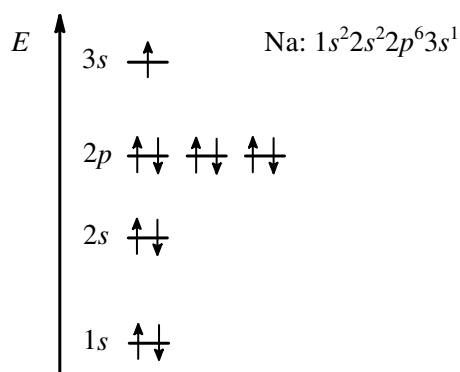
В атоме серы 16 электронов. Конфигурация атома $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^4}$.

В катионе Fe^{3+} на три электрона меньше, чем в атоме железа, имеющем конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. При образовании катиона d -металла от атома в первую очередь отрываются внешние s -электроны, а лишь затем – d -электроны, поэтому ион Fe^{3+} имеет конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$.

3. Постройте схематическую энергетическую диаграмму АО атома натрия.

Решение:

Электронная конфигурация атома натрия – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Изобразим на схеме атомные орбитали в порядке увеличения их энергии. Затем разместим на этих орбиталях электроны:



- 4.** Расставьте в порядке возрастания первой энергии ионизации следующие элементы: Cl, F, Na.

Решение:

Хлор и фтор находятся в одной группе. С ростом атомного номера в группах непереходных элементов происходит уменьшение энергии ионизации, поэтому $I_1(\text{F}) > I_1(\text{Cl})$. Натрий находится в начале третьего периода, а хлор – в конце его. В периодах с увеличением атомного номера наблюдается тенденция к увеличению энергии ионизации, поэтому $I_1(\text{Cl}) > I_1(\text{Na})$. Таким образом, $I_1(\text{Na}) < I_1(\text{Cl}) < I_1(\text{F})$.

- 5.** Расставьте в порядке убывания их электроотрицательности следующие элементы: Cl, F, Ge, P.

Решение:

Электроотрицательность *s*- и *p*-элементов убывает при движении по периодам справа налево, а по группам – сверху вниз, поэтому $\chi(\text{F}) > \chi(\text{Cl}) > \chi(\text{P}) > \chi(\text{Ge})$

- 6.** Какой атом имеет больший размер: N или F?

Решение:

По периоду радиус атома уменьшается, т.к. заряд ядра растет, а число энергетических уровней не изменяется. Поэтому радиус атома фтора меньше, чем атома азота. Табличные значения ($r(\text{F}) = 64$ пм, $r(\text{N}) = 71$ пм) подтверждают этот вывод.

- 7.** Прокомментируйте изменение радиусов атомов элементов 4 группы:

| Элемент | Ti | Zr | Hf |
|---------------|-----|-----|-----|
| <i>r</i> , пм | 136 | 154 | 152 |

Решение:

В группах переходных металлов радиус атома *4d*-металла больше, чем атома *3d*-элемента той же группы, но атом *5d*-элемента имеет приблизительно такой же размер, как и *4d*- (в разных группах он может быть немного меньше или немного больше). Причиной такого изменения радиусов является *лантаноидное сжатие* — уменьшение размеров атомов при прохождении семейства лантаноидов из-за возрастания заряда ядра при заполнении глубоко лежащей *4f*-оболочки.

ЗАДАЧИ

- 1.** Расположите орбитали многоэлектронного атома *5d*, *6s*, *4f* и *6p*
- в порядке возрастания их энергии,
 - в порядке их заполнения.

2. Запишите электронную конфигурацию атома с номером 17. Подчеркните валентные электроны. В какой группе Периодической системы находится этот элемент?
3. Запишите электронную конфигурацию атома с номером 23. Подчеркните валентные электроны. В какой группе Периодической системы находится этот элемент?
4. Запишите электронные конфигурации ионов
 - а) Ca^{2+} , Br^- ;
 - б) Rb^+ , S^{2-} .
5. Приведите примеры двух анионов и двух катионов, имеющих такую же электронную конфигурацию, как и атом аргона.
6. Напишите электронную конфигурацию иона, который получается в результате отрыва двух электронов от атома, ядро которого содержит 29 протонов.
7. Постройте энергетические диаграммы АО атомов
 - а) алюминия, хлора, ванадия;
 - б) титана, фосфора, кобальта.
8. Постройте энергетические диаграммы АО ионов
 - а) Mg^{2+} , F^- , O^{2-} ;
 - б) S^{2-} , K^+ , Mn^{2+} .
9. Постройте энергетические диаграммы АО третьего и четвертого энергетических уровней ионов V^{2+} и Cu^{2+} .
10. Расставьте в порядке уменьшения первой энергии ионизации следующие элементы: Ga, K, O, P, S, Si.
11. Сравните энергию ионизации атома Cl с энергией ионизации иона Cl^- . Какая из них больше?
12. Расставьте в порядке уменьшения электроотрицательности следующие элементы: Al, F, K, Mg, N, P.
13. Расставьте в порядке увеличения ковалентного радиуса следующие элементы: Al, Ca, Cl, F, K, Mg.

Тема 9. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ. МЕТОД ГИЛЛЕСПИ

Образование химической связи. Перекрывание атомных орбиталей

Вопросы и задания

1. Перечислите виды химической связи. Чем они отличаются друг от друга? Приведите примеры веществ, в которых реализуются каждый из видов химической связи.
2. Перечислите основные характеристики ковалентной химической связи.
3. Почему перекрывание атомных орбиталей является необходимым условием образования химической связи? Какие типы перекрывания атомных орбиталей возникают при образовании химической связи? Чем они отличаются друг от друга?
4. Схематически изобразите возможные перекрывания s -орбитали одного атома с d -орбиталями другого атома при которых получается σ -связь. (Примите линию, соединяющую атомы, за ось x).
5. Может ли образовываться π -связь при перекрывании следующих атомных орбиталей:
 - а) p_y и d_{xy} ;
 - б) p_x и $d_{x^2-y^2}$?
6. Среди приведенных ниже комбинаций атомных орбиталей выберите те, перекрывание которых не приводит к образованию химической связи, т.е. являются неэффективными:
 - а) p_y и d_{xy} ;
 - б) s и p_y ;
 - в) p_x и $d_{x^2-y^2}$;
 - г) p_z и d_{xy} .

Метод молекулярных орбиталей. Энергетические диаграммы двухатомных молекул

7. Что такое молекулярная орбиталь? Как ее описывают в методе МО-ЛКАО?
8. Опишите образование молекулы H_2 методом МО-ЛКАО.
9. Сравните энергетические диаграммы молекулы H_2 с энергетическими диаграммами ионов H_2^+ и H_2^- .
 - а) Определите во всех частицах кратность связи;
 - б) Сравните прочность связи в H_2 , H_2^+ и H_2^- .
10. Постройте энергетические диаграммы молекул Li_2 , B_2 , O_2 и F_2 .
 - а) Определите во всех молекулах кратность связи;
 - б) Охарактеризуйте магнитные свойства молекул.

11. Постройте энергетические диаграммы молекул LiH, HF и иона ClO⁻.
- Определите кратность связи в частицах;
 - Охарактеризуйте магнитные свойства частиц;
 - Какая из частиц имеет самый большой дипольный момент?

Геометрия молекул. Метод отталкивания электронных пар (метод Гиллеспи)

Вопросы и задания

12. Сформулируйте правила, на основании которых предсказывают геометрию молекул методом Гиллеспи?
13. Нарисуйте фигуры и многогранники, к углам которых направлены области повышенной электронной плотности, если вокруг центрального атома располагаются две, три, четыре, пять и шесть электронных пар.
14. Предскажите геометрическое строение молекул PH₃, ICl₃, BCl₃, SeF₆.
15. Влияет ли на геометрию молекул наличие двойных связей в молекуле? Определите геометрию молекул CS₂, SO₃ и иона SO₃²⁻.

Описание химической связи в комплексных соединениях методом МО

Вопросы и задания

16. Постройте энергетическую диаграмму АО иона-комплексообразователя в соединении [Cr(NH₃)₆]Cl₃. Отметьте орбитали этого иона, которые участвуют в перекрывании σ-типа с орбиталями лигандов.
17. Постройте энергетическую диаграмму МО комплексного иона [Cr(NH₃)₆]³⁺. Отметьте на энергетической диаграмме энергию расщепления Δ.
18. Что такое спектрохимический ряд лигандов? Приведите по два примера лигандов сильного и слабого поля.
19. Постройте энергетические диаграммы октаэдрических комплексных ионов [FeF₆]³⁻ и [Fe(CN)₆]³⁻. Чем они различаются? Охарактеризуйте магнитные свойства этих комплексов.
20. Растворы, содержащие аквакомплексы [Co(H₂O)₆]³⁺, имеют сине-зеленый цвет, а растворы, содержащие ионы [Rh(H₂O)₆]³⁺ – желтый цвет. В каком из этих комплексов больше энергия расщепления Δ?

Примеры решения задач

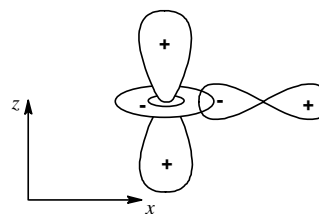
1. Изобразите схемы перекрывания следующих орбиталей двух атомов. Примите линию, соединяющую атомы, за ось x:

- а) p_x и d_{z^2} б) p_x и d_{xy} в) p_z и d_{xz}

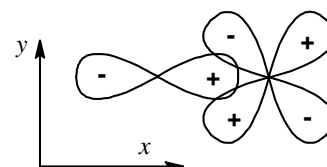
К какому типу относится каждое из этих перекрываний?

Решение:

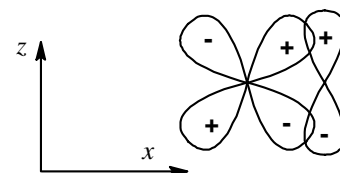
а) Перекрывание орбиталей p_x и d_{z^2} является эффективным и относится к σ -типу.



б) Перекрывание орбиталей p_x и d_{xy} неэффективно (перекрывание с одинаковыми знаками компенсируется перекрыванием с разными знаками):



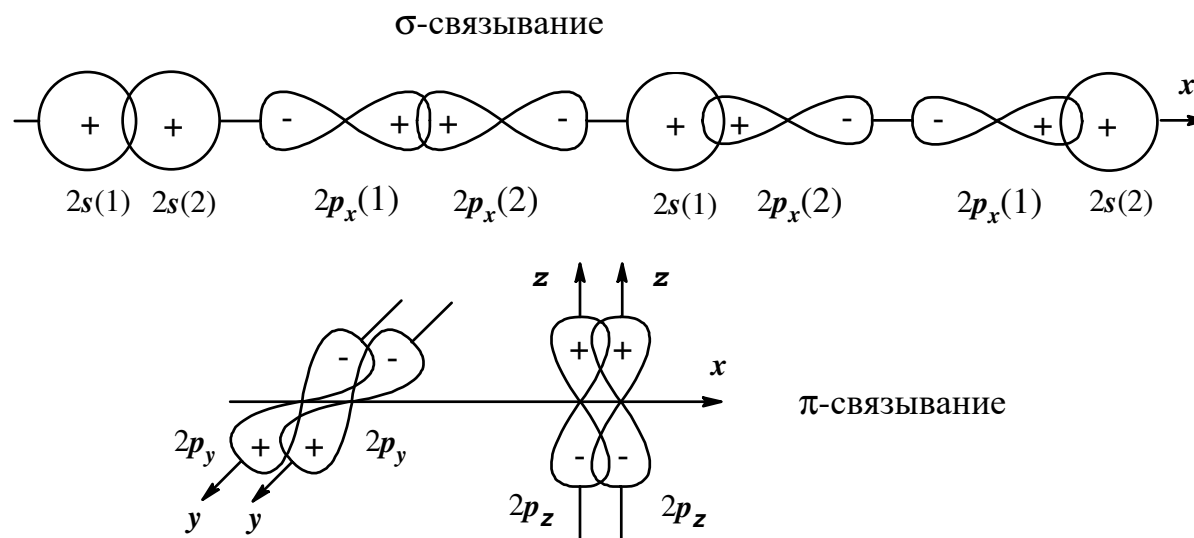
в) Перекрывание орбиталей p_z и d_{xz} является эффективным и относится к π -типу:



- 2.** Постройте энергетическую диаграмму иона N_2^+ , определите кратность связи в нем, охарактеризуйте его магнитные свойства.

Решение:

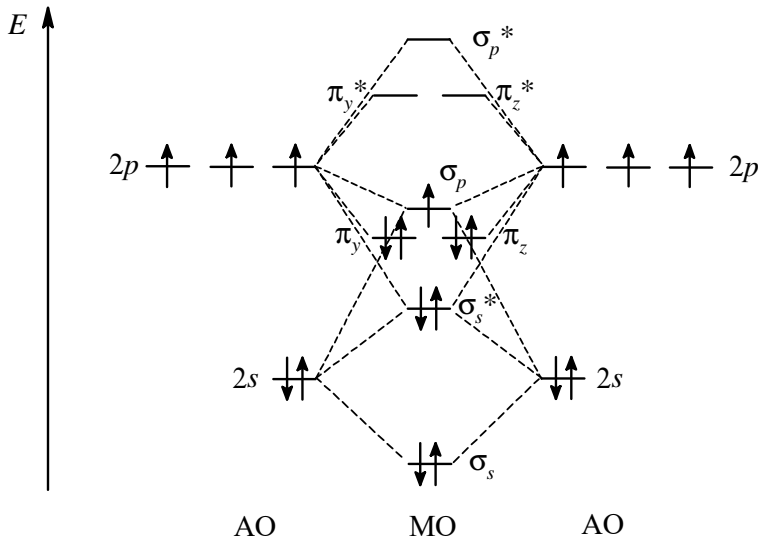
На рисунке показаны возможные типы перекрывания АО двух атомов азота.



В результате образуются 4 связывающие и 4 разрыхляющие МО.

Каждый атом азота имеет 5 валентных электронов, поэтому, с учетом положительного заряда частицы N_2^+ , на ее МО необходимо разместить 9 электронов (5

+ 5 – 1 = 9) руководствуясь принципом минимума энергии, принципом Паули и правилом Хунда:



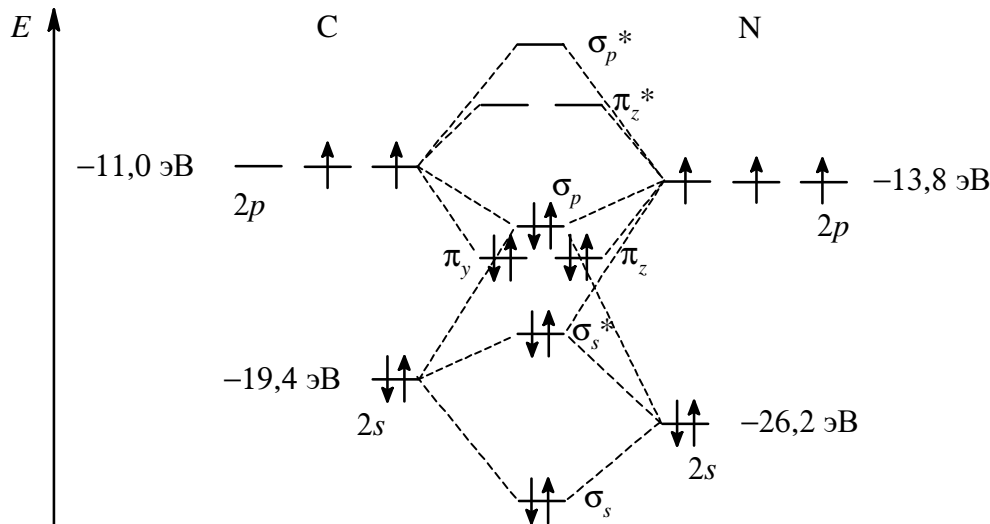
Поскольку один электрон остается неспаренным, ион N_2^+ парамагнитный. Определим кратность связи: на связывающих МО находится 7 электронов, на разрыхляющих – 2 электрона. $КС = 1/2(7 - 2) = 2,5$.

- 3.** Постройте энергетическую диаграмму иона CN^- , охарактеризуйте его магнитные свойства и определите кратность связи.

Решение:

При построении энергетической диаграммы МО учтем, что энергия $2s$ - и $2p$ -АО азота меньше, чем энергия $2s$ - и $2p$ -АО углерода. Поэтому энергии связывающих МО будут ближе к энергиям АО азота, а энергии разрыхляющих МО будут ближе к энергиям АО углерода.

Общее число электронов, принимающих участие в образовании связи, равно 10, а именно: 4 от атома углерода, 5 от атома азота и еще один электрон, обеспечивающий заряд цианид-иона. Распределим электроны по МО:

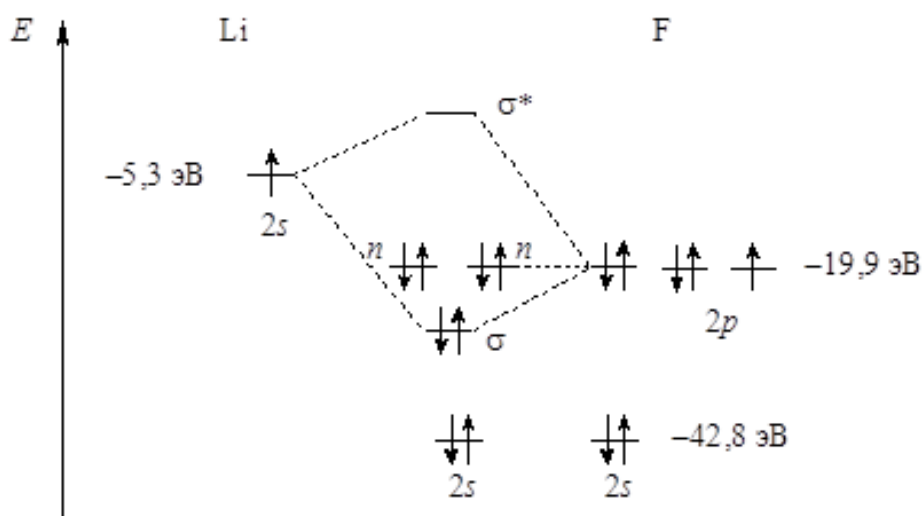


Поскольку все электроны спарены, ион CN^- диамагнитный. Кратность связи $\text{КС} = 1/2(8 - 2) = 3$.

- 4.** Постройте энергетическую диаграмму молекулы LiF , охарактеризуйте ее магнитные свойства и определите кратность связи.

Решение:

Энергии АО лития и фтора сильно различаются, поэтому $2s$ -орбиталь атома лития не может эффективно перекрываться с $2s$ -орбиталью атома фтора. $2s$ -орбиталь фтора с 2 электронами превращается в МО без изменения энергии и является несвязывающей МО. Симметрия $2p_y$ и $2p_z$ -орбиталей атома фтора не позволяет им эффективно перекрываться с $2s$ -АО лития, поэтому из них образуются две несвязывающие МО, энергия которых равна энергии исходных АО. На МО размещается шесть электронов: один электрон от атома лития и пять – от атома фтора. Поскольку на всех МО электроны спарены, молекула LiF диамагнитная. На связывающей МО находится 2 электрона, на разрыхляющей – 0, поэтому $\text{КС} = 1/2(2 - 0) = 1$. Наличие электронов на несвязывающих орбиталях на кратность связи не влияет.

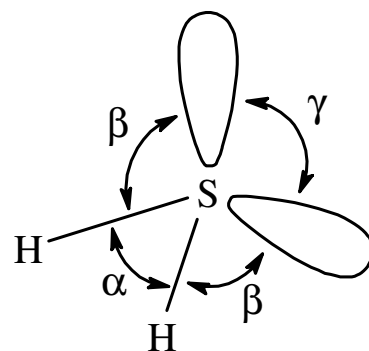


- 5.** Методом Гиллеспи определите геометрию молекулы H_2S .

Решение:

Центральный атом – S. Атомы окружения – H.

У центрального атома серы шесть валентных электронов. От каждого атома водорода на образование связи идет по одному электрону – значит всего электронов $6 + 1 \cdot 2 = 8$.



Электронных пар $8:2 = 4$; кратных связей нет. 2 пары электронов связывающие, 2 пары неподеленные. Получаем многогранник, имеющий форму искаженного тетраэдра с атомом серы в центре, две вершины которого остаются «пустыми». Следовательно, молекула H_2S – угловая.

Поскольку отталкивание между неподеленными парами гораздо сильнее, чем между связывающими, угол α меньше тетраэдрического угла 109° ($\alpha < \beta < \gamma$). (Фактически угол между связями в молекуле H_2S равен 92°).

6. Предскажите геометрическое строение молекулы CO_2 .

Решение:

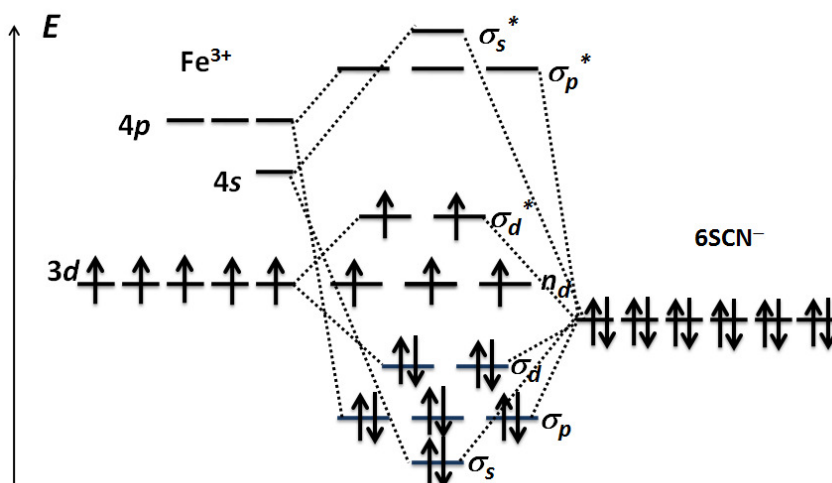
Центральный атом С имеет 4 валентных электрона. От каждого атома кислорода на образование связей идет по 2 электрона. Всего электронов $4 + 2 \cdot 2 = 8$. Всего электронных пар $8:2 = 4$. Связи между атомами углерода и кислорода двойные, т.е. на каждую связь идет по две пары электронов, следовательно, в молекуле CO_2 2 кратные связи. Неподеленных пар у центрального атома нет. Молекула CO_2 линейная.



7. Постройте энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей иона $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Какой это комплекс – высоко- или низкоспиновый? Диамагнитный или парамагнитный?

Решение:

В комплексе $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ ион-комплексообразователь Fe^{3+} имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ и на его валентных орбиталях находится 5 электронов. В октаэдрическом комплексе шесть лигандов предоставляют для образования связи шесть электронных пар, или 12 электронов. Таким образом, всего на молекулярных орбиталях комплексной частицы должно разместиться 17 электронов. Двенадцать из них попарно занимают 6 орбиталей с наименьшей энергией ($\sigma_s, \sigma_p, \sigma_d$).



Тиоцианат-ион SCN^- является лигандом слабого поля, поэтому энергия расщепления в комплексе невелика и оставшиеся 5 электронов располагаются на пяти n_d - и σ_d^* -орбиталях по одному.

Комплекс $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ с пятью неспаренными электронами является высокоспиновым и парамагнитным.

ЗАДАЧИ

1. Примите линию, соединяющую атомы, за ось x и схематически изобразите схемы перекрывания

- s -орбитали одного атома с s -, p_x -, p_y - и p_z -орбиталями другого атома,
- s -орбитали одного атома с d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} -орбиталями другого атома,
- p_y -орбитали одного атома с d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} -орбиталями другого атома,
- d_{xy} -орбитали одного атома с p_x -, p_y -, d_{z^2} - и d_{xy} -орбиталями другого атома,
- $d_{x^2-y^2}$ -орбитали одного атома с s -, p_x -, p_y - и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталями другого атома.

К какому типу (σ или π) относится каждое из эффективных перекрываний?

2. Примите линию, соединяющую атомы, за ось x и схематически изобразите все случаи неэффективного перекрывания

- p_z -орбитали одного атома с s -, p - и d -орбиталями другого атома;
- d_{yz} -орбитали одного атома с s -, p - и d -орбиталями другого атома.

3. Постройте энергетические диаграммы МО и расположите следующие частицы в порядке увеличения прочности связи.

- O_2 , O_2^+ , O_2^- и O_2^{2-} ;
- NO^+ , NO^- , Cl_2 , ClS ;
- NF , BF , PF и иона CN^- .

4. Постройте энергетические диаграммы МО молекул Cl_2 , BrCl , и иона HS^- . Укажите кратность связи, а также охарактеризуйте магнитные свойства частиц.

5. Методом Гиллеспи предскажите геометрическую форму молекул

- H_2S , SiCl_4 , SCl_2 , PCl_3 ;
- H_2O , SO_2 , CS_2 , SF_6 ;

в) OF_2 , NF_3 , BeCl_2 , Cl_2O .

6. Методом Гиллеспи предскажите геометрическую форму ионов:

а) NO_3^- , ClO_2^- , SO_3^{2-} , IO_3^- ;

б) PCl_4^+ , CO_3^{2-} , NO_2^+ , SCl_3^+ ;

в) PCl_6^- , IF_2^+ , BF_4^- , ClO_2^+ .

7. В какой из частиц больше угол между связями:

а) SO_2 или H_2S ?

б) NO_2^- или NO_2^+ ?

в) SO_3^{2-} или SO_3 ?

8. Определите, какие из молекул полярны, а какие нет

а) SO_2 и SO_3 ?

б) CO_2 и NH_3 ?

в) Cl_2O и AlCl_3 ?

9. Постройте энергетические диаграммы МО комплексных ионов:

а) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{FeF}_6]^{3-}$;

б) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$;

в) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Охарактеризуйте их магнитные свойства.

10. Постройте энергетические диаграммы МО комплексных частиц и укажите – какие из них высокоспиновые, какие низкоспиновые, а какие нельзя отнести ни к тем, ни к другим:

а) $[\text{CrF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$;

б) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{4-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_6]^{4-}$;

в) $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{TiCl}_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$?

11. Постройте энергетические диаграммы МО комплексов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ и $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, учитывая, что первый является диамагнитным, а второй – парамагнитным. Лигандами какого поля – сильного или слабого – являются молекулы аммиака в этих комплексах?

Тема 10. ХИМИЯ *s*- и *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

Свойства атомов *s*- и *p*-элементов

1. Опишите характер изменения у элементов каждой группы (1, 2, 13, 14, 15, 16 и 17)
 - а) радиусов атомов,
 - б) энергий ионизации,
 - в) электроотрицательности.

Объясните наблюдаемые закономерности.

2. Перечислите характерные степени окисления для элементов каждой группы (13, 14, 15, 16 и 17). Какие из них являются наиболее устойчивыми? Как меняется устойчивость высшей степени окисления элемента при движении по группе сверху вниз?

Свойства простых веществ и соединений элементов 17 группы

3. Постройте энергетическую диаграмму молекулы галогена. Охарактеризуйте изменение прочности связи в ряду $F_2-Cl_2-Br_2-I_2$.
4. Объясните характер изменения температур плавления и кипения в ряду $F_2-Cl_2-Br_2-I_2$.
5. Напишите реакции взаимодействия хлора, брома и иода с водой. Напишите выражения для констант равновесия соответствующих процессов.
6. Напишите реакции взаимодействия хлора, брома и иода с щелочью. Напишите выражения для констант равновесия соответствующих процессов.
7. Объясните, почему растворимость иода в растворе KI гораздо больше, чем в чистой воде.
8. Охарактеризуйте окислительную способность галогенов в водных растворах в ряду $Cl_2-Br_2-I_2$.
9. Постройте схематические графики изменения температур плавления и кипения в ряду $HF-HCl-HBr-HI$. Объясните наблюдаемые закономерности.
10. Охарактеризуйте кислотные свойства водных растворов галогеноводородов в ряду $HF-HCl-HBr-HI$.
11. Сравните восстановительную способность галогенид-ионов в ряду $F^- - Cl^- - Br^- - I^-$. (На примере взаимодействия галогенидов щелочных металлов с концентрированной серной кислотой.)
12. Сопоставьте кислотные и окислительные свойства в следующих рядах кислот:

- а) $\text{HClO}-\text{HClO}_2-\text{HClO}_3-\text{HClO}_4$;
- б) $\text{HBrO}-\text{HBrO}_3-\text{HBrO}_4$;
- в) $\text{HIO}-\text{HIO}_3-\text{H}_5\text{IO}_6$;
- г) $\text{HClO}-\text{HBrO}-\text{HIO}$;
- д) $\text{HClO}_3-\text{HBrO}_3-\text{HIO}_3$;
- е) $\text{HClO}_4-\text{HBrO}_4-\text{H}_5\text{IO}_6$.

Как меняется в каждом ряду устойчивость соединений?

Свойства простых веществ и соединений элементов 16 группы

13. Какие свойства отличают кислород от других простых веществ, образованных элементами 16 группы?
14. Почему молекула кислорода O_2 парамагнитна?
15. Почему при комнатной температуре кислород инертен?
16. Как объяснить тот факт, что вязкость жидкой серы при нагревании сначала возрастает, а потом уменьшается?
17. Используя табличные термодинамические данные, сопоставьте устойчивость водородных соединений в ряду $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{Se}-\text{H}_2\text{Te}$.
18. Постройте схематические графики изменения температур плавления и кипения в ряду $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{Se}-\text{H}_2\text{Te}$. Объясните наблюдаемые закономерности.
19. Охарактеризуйте изменение кислотных и восстановительных свойства водных растворов водородных соединений халькогенов в ряду $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{Se}-\text{H}_2\text{Te}$.
20. Сравните окислительно-восстановительные свойства оксидов SO_2 , SeO_2 и TeO_2 .
21. Предскажите геометрию молекул SF_6 и SCl_2 и объясните, почему SCl_2 имеет дипольный момент, а SF_6 нет.
22. Сопоставьте в ряду $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{SeO}_4-\text{H}_6\text{TeO}_6$ изменение
 - а) кислотных свойств,
 - б) окислительных свойств.

Свойства простых веществ и соединений элементов 15 группы

23. Объясните инертность азота при комнатных температурах.
24. Перечислите основные аллотропные модификации фосфора. Какая из них наиболее устойчива? Какая выбрана за стандартное состояние элемента фосфора? Чем объясняется высокая реакционная способность белого фосфора?

25. Постройте схематический график изменения температур плавления и кипения в ряду $\text{NH}_3\text{--PH}_3\text{--AsH}_3\text{--SbH}_3$. Объясните наблюдаемую закономерность.
26. Охарактеризуйте изменение основных и восстановительных свойств в ряду $\text{NH}_3\text{--PH}_3\text{--AsH}_3\text{--SbH}_3$. Как меняется устойчивость этих соединений?
27. Почему некоторые нерастворимые в воде соли, например, AgCl , легко растворяются в растворах аммиака?
28. Охарактеризуйте изменение окислительных свойств в ряду $\text{HNO}_3\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_3\text{AsO}_4\text{--HSbO}_3$.
29. Почему «дымящая» азотная кислота окрашена и взрывоопасна?
30. Почему азотная кислота проявляет только окислительные свойства, а азотистая – окислительные и восстановительные?
31. Укажите среду растворов фосфатов, гидрофосфатов и дигидрофосфатов щелочных металлов. Напишите реакции, в результате которых создается указанная среда.

Свойства простых веществ и соединений элементов 14 группы

32. Перечислите основные аллотропные модификации углерода. Какая из них наиболее устойчива? Какая выбрана за стандартное состояние элемента углерода?
33. Модификации углерода алмаз и графит имеют атомную структуру, однако алмаз обладает очень высокой твердостью, а графит – нет. Объясните, почему.
34. Судя по значению стандартного электродного потенциала, свинец должен вытеснять из разбавленных соляной и серной кислот водород ($E^\circ \text{Pb}^{2+} / \text{Pb} = -0,1262\text{В}$). Однако в действительности такое взаимодействие практически не происходит. Объясните, почему.
35. Напишите все реакции, которые протекают при взаимодействии углекислого газа с водой. Напишите выражения для констант равновесия этих реакций.
36. Объясните, почему при стандартных условиях диоксид кремния SiO_2 , в отличие от газообразного CO_2 , является твердым веществом.
37. Сравните кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксидов олова и свинца в степенях окисления +2 и +4.

Свойства простых веществ и соединений элементов 13 группы

38. Одним из примеров диагонального сходства в Периодической системе является сходство бора и кремния. Перечислите общие свойства этих неметаллов и их соединений и отметьте отличия.
39. Какие из металлов 13 группы реагируют
- а) с разбавленными соляной, серной и азотной кислотами?
 - б) с концентрированными серной и азотной кислотами?
 - в) с растворами щелочей?
- Напишите уравнения реакций. Укажите условия их протекания.
40. Охарактеризуйте свойства ортоборной кислоты H_3BO_3 . Укажите ее основность и напишите реакцию, обуславливающую ее кислотные свойства.
41. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов металлов 13 группы?
42. Почему растворы солей алюминия и других металлов 13 группы имеют кислую среду? Напишите уравнение протолитической реакции, в результате которой создается кислая среда. Укажите в этой реакции сопряженные пары кислот и оснований Бренстеда.

Свойства простых веществ и соединений элементов 1 и 2 групп

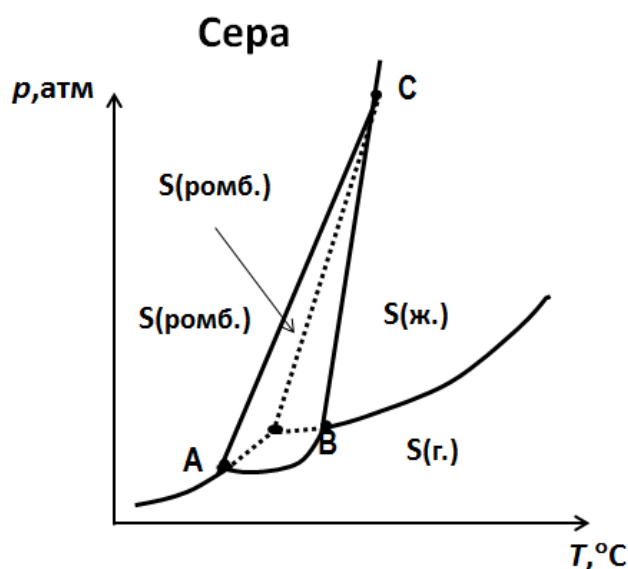
43. Почему температуры плавления и кипения металлов 1 и 2 групп уменьшаются по группе сверху вниз?
44. Как изменяются энтальпии гидратации ионов металлов 1 и 2 групп при движении по группе сверху вниз? Объясните наблюдаемую закономерность.
45. Объясните причины диагонального сходства лития и магния и приведите примеры соединений, в свойствах которых это сходство проявляется.
46. Напишите реакции взаимодействия металлов 1 группы с кислородом. В виде каких частиц кислород находится в продуктах? Назовите полученные продукты.
47. Все щелочные металлы реагируют с водой с выделением теплоты. При этом больше всего теплоты выделяется при взаимодействии лития с водой, однако протекает данная реакция медленно и наименее активно. Объясните, почему.
48. Среди щелочных металлов литий имеет самую высокую энергию ионизации и энтальпию атомизации. Объясните, почему при этом он имеет самый низкий электродный потенциал, то есть обладает самой большой восстановительной способностью.

49. Почему бериллий не реагирует с водой, хотя энергия Гиббса данной реакции отрицательная?
50. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов металлов 2 группы в ряду $\text{Be}-\text{Mg}-\text{Ca}-\text{Sr}-\text{Ba}$? Как меняется растворимость гидроксидов в ряду $\text{Be}(\text{OH})_2-\text{Mg}(\text{OH})_2-\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{Sr}(\text{OH})_2-\text{Ba}(\text{OH})_2$?
51. Объясните, почему BaSO_4 можно осадить из раствора BaCl_2 серной кислотой, а $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, имеющий гораздо меньшее значение ПР, не осаждается ортофосфорной кислотой.

Фазовые диаграммы простых и сложных веществ

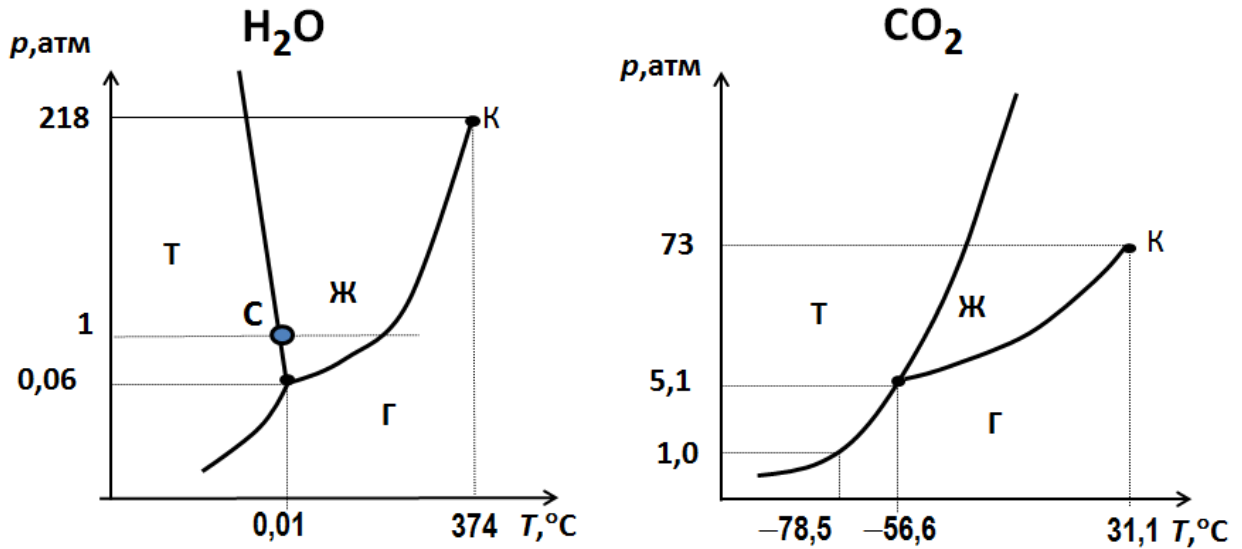
Вопросы и задания

52. Изобразите фазовую диаграмму иода. Укажите на ней тройную и критическую точки и линии, соответствующие фазовым переходам.
53. На рисунке показана схема фазовой диаграммы серы.



- Чем отличается кристаллическое строение ромбической и моноклинной серы?
- Сколько тройных точек на фазовой диаграмме серы? Какие равновесия устанавливаются в этих точках?
- Какие равновесия устанавливаются по линиям AC, BC и AB?
- Что означают пунктирные линии на фазовой диаграмме?

54. На рисунке представлены схемы фазовых диаграмм воды и углекислого газа.



- Чем принципиально отличаются диаграммы H₂O и CO₂?
- Почему при атмосферном давлении диоксид углерода нельзя получить в жидком состоянии?
- При каком наименьшем давлении можно получить жидкий диоксид углерода?
- Состояние определенного количества H₂O соответствует точке С. Что получится, если при неизменной температуре увеличить давление? Объясните это, используя принцип Ле Шателье.
- Состояние определенного количества CO₂ соответствует тройной точке. Что получится, если при неизменной температуре увеличить давление? Объясните это, используя принцип Ле Шателье.

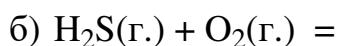
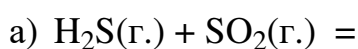
ЗАДАЧИ

- Какое количество MnO₂ и 36%-ной ($\rho = 1,18$ г/мл) соляной кислоты HCl надо взять, чтобы полученного в результате их взаимодействия хлора хватило для заполнения четырех колб объемом 0,25 л каждая при комнатной температуре (22°C) и давлении 760 мм рт.ст., если потери газа при его получении составляют 30%.
- Вычислите константу равновесия реакции хлора с водой двумя способами:
 - по табличным энергиям Гиббса образования веществ ($\Delta_f G^\circ_{298}$),
 - по табличным электродным потенциалам полуреакций (E°).

3. Растворимость брома в воде при температуре 22°C составляет 0,21 моль/л. Вычислите константу равновесия реакции брома с водой, концентрации продуктов в насыщенном растворе и значение рН бромной воды.
4. Определите, можно ли при стандартных состояниях всех участников в растворе окислить хлорид-, бромид- и иодид-ионы
- перманганатом калия в кислой среде,
 - хроматом калия в щелочной среде;
 - хлоридом железа(III).

Напишите уравнения соответствующих реакций и рассчитайте их ΔE° .
Напишите выражения для констант равновесия реакций

5. Составьте уравнения реакций:



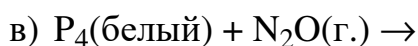
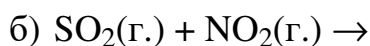
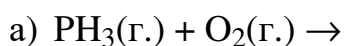
Рассчитайте энергии Гиббса и константы равновесия реакций при стандартных условиях. Напишите выражения для констант равновесия реакций.

6. Определите, можно ли при стандартных состояниях всех участников в растворе окислить H_2S , H_2Se и H_2Te до серы, селена и теллура, соответственно
- кислородом воздуха,
 - дихроматом калия в кислой среде,
 - хлорной водой.

Составьте уравнения соответствующих реакций и рассчитайте их ΔE° .
Напишите выражения для констант равновесия реакций.

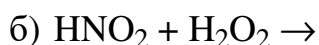
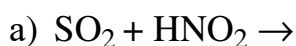
7. Напишите реакцию гидролиза сульфид-иона. Рассчитайте константу гидролиза и рН 0,01 М раствора Na_2S .
8. Напишите реакции фосфора, мышьяка и сурьмы с концентрированной азотной кислотой. Уравняйте их методом электронно-ионного баланса.

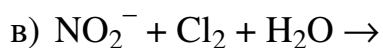
9. Составьте уравнения реакций:



Рассчитайте энергии Гиббса и константы равновесия реакций при стандартных условиях.

10. Используя метод электронно-ионного баланса, составьте полные ионные уравнения реакций, протекающих в растворах:





Рассчитайте стандартные разности электродных потенциалов и константы равновесия при 298 К.

11. Методом электронно-ионного баланса составьте уравнения реакций окисления аммиака до молекулярного азота:

- а) хлорной водой,
- б) бромной водой,
- в) перманганатом калия.

Напишите выражения для констант равновесия соответствующих реакций.

12. Методом электронно-ионного баланса составьте уравнения реакций:

- а) $\text{C} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.гор.}) \rightarrow$
- б) $\text{C} + \text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow$
- в) $\text{Si} + \text{HF}(\text{конц.}) \rightarrow$

13. Напишите реакции (если они возможны) олова и свинца с концентрированными серной и азотной кислотой. Уравняйте их методом электронно-ионного баланса.

14. Постройте график зависимости энергии Гиббса от температуры для процесса термического разложения карбоната магния. Рассчитайте, при какой температуре начинается самопроизвольное разложение этой соли?

15. Определите, сколько литров углекислого газа при стандартных условиях должно поглотиться супероксидом калия, чтобы при этом получилось 10 л кислорода.

Тема 11. ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Свойства атомов элементов

1. Элементы каких групп называют переходными металлами?
2. Сопоставьте в каждой группе атомные радиусы металлов (для 4, 5, 6 и 7 групп). Объясните, почему в каждой группе отличия в радиусах металлов 4 и 5 периодов, гораздо больше, чем у металлов 5 и 6 периодов.
3. Как изменяется устойчивость высших степеней окисления переходных металлов при движении по группе сверху вниз.
4. Перечислите наиболее устойчивые степени окисления металлов в каждой из групп (для 4, 5, 6 и 7 групп).
5. Напишите электронные конфигурации атомов элементов триады железа и перечислите важнейшие степени их окисления. Как меняется устойчивость этих степеней окисления в ряду Fe–Co–Ni?
6. Перечислите степени окисления, характерные для металлов 11 группы. Какие из них наиболее устойчивы для каждого элемента?

Свойства простых веществ

7. В чем отличие физических и химических свойств *d*-металлов от свойств *s*- и *p*-металлов? Чем объясняются эти отличия?
8. Электродные потенциалы многих *d*-металлов имеют отрицательные значения. Почему большинство из них не взаимодействуют с разбавленными соляной и серной кислотами?
9. Какие из перечисленных металлов: Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W реагируют с концентрированной серной кислотой? Напишите уравнения реакций.
10. Объясните, почему такие металлы как Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W не взаимодействуют с концентрированной азотной кислотой, но сравнительно легко окисляются ею при добавлении к реакционную смесь плавиковой кислоты.
11. При взаимодействии с разбавленной азотной кислотой ванадий окисляется до ванадил-иона VO^{2+} , а при взаимодействии с концентрированной – до ванадин-иона VO_2^+ . Напишите соответствующие полуреакции и уравнения Нернста для них.
12. Сопоставьте отношение металлов 7 группы
 - а) к разбавленным соляной и серной кислотам;
 - б) к концентрированной серной кислоте;
 - в) к азотной кислоте.
13. Сопоставьте отношение металлов 11 группы

- а) к разбавленным; HCl , H_2SO_4 , HNO_3 ;
- б) к концентрированным HCl , H_2SO_4 , HNO_3 .

14. Сопоставьте отношение металлов 12 группы

- в) к разбавленным; HCl , H_2SO_4 , HNO_3 ;
- г) к концентрированным HCl , H_2SO_4 , HNO_3 .

Свойства соединений переходных металлов

15. Напишите формулы оксидов и гидроксидов

- а) титана, б) хрома, в) марганца, г) меди.

Охарактеризуйте их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства.

16. Напишите формулы оксидов и гидроксидов металлов триады железа в степени окисления +2. Охарактеризуйте их кислотно-основные свойства. Сравните восстановительную способность гидроксидов.

17. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов металлов 12 группы. Почему нельзя получить гидроксид ртути(II)?

18. Охарактеризуйте окислительные свойства железа(III) в составе аквакомплекса и в составе гидроксида. Для ответа используйте необходимые табличные данные.

19. Сравните восстановительные свойства кобальта(II) в составе аквакомплекса и в составе аммиачного комплекса. В чем причина различия? Ответ подтвердите примерами соответствующих реакций.

20. Сопоставьте среду растворов солей железа(II) и железа(III) одинаковой концентрации.

21. Почему галогениды CuCl , CuBr и CuI устойчивы, в то время как почти все другие соли меди(I) (нитрат, сульфат и т.п.) либо неизвестны, либо сразу разлагаются водой?

22. Как меняется в кислой среде окислительная способность ионов в ряду $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – MoO_4^{2-} – WO_4^{2-} ? Проиллюстрируйте это соответствующими уравнениями реакций.

23. Напишите формулы комплексных соединений металлов триады железа в степени окисления +2 и +3, которые они образуют со следующими лигандами:

- а) цианид-ионом CN^- ;
- б) галогенид-ионами (F^- , Cl^- , Br^- , I^-);
- в) аммиаком NH_3 .

ЗАДАЧИ

1. Напишите уравнения реакций, если они возможны

а) Ti, Mn, W, Fe, Zn, Hg с разбавленными HCl и H₂SO₄;

б) Ti, V, Hg, Ag, Cr, W с концентрированными HCl и H₂SO₄;

в) V, Nb, Cr, Mn, Tc, Cu, Ag с разбавленной и концентрированной HNO₃.

2. Методом электронно-ионного баланса составьте уравнения реакций:

а) Cr₂(SO₄)₃ + Zn + H₂SO₄ =

б) Fe(OH)₂ + O₂ + H₂O =

в) Co(OH)₂ + H₂O₂ =

г) Ni(OH)₂ + Br₂ + NaOH =

Рассчитайте стандартные разности электродных потенциалов и константы равновесия реакций при 298 К.

3. Допишите уравнения реакций и укажите условия их проведения:

а) Mn + H₂O =

б) TiCl₄ + H₂O =

в) AgNO₃ + NaOH =

г) CuSO₄ + HCl(конц.) =

д) CuSO₄ + KI =

е) VO(OH)₂ + H₂SO₄ =

ж) Au + HNO₃ + HCl =

4. Напишите протолитические реакции, определяющие среду растворов следующих солей: CrCl₃, AgNO₃, Co(NO₃)₂, FeCl₃, MnSO₄ и CuSO₄. Расположите эти соли в порядке уменьшения pH их водных растворов при условии, что исходные концентрации ионов металлов в этих растворах одинаковые.